



ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE CATALISIS

Por el

DR. J. SANCHO

Catedrático de la Facultad de Ciencias

Catalisis es, según OSTWALD (1), la variación que se produce en la velocidad de las reacciones químicas por la presencia de sustancias que no aparecen entre los productos finales de reacción.

El estudio de los fenómenos catalíticos presenta de día en día un interés creciente, tanto por su aportación a los problemas de la naturaleza de las fuerzas químicas, como al de sus aplicaciones técnicas tan importantes, como al de sus relaciones con la biología.

Los trabajos acerca de la catalisis se multiplican constantemente, y hoy podemos considerar los fenómenos catalíticos como de los más importantes dentro del campo de la Químico-física, tanto pura como aplicada, formando un cuerpo de doctrina con sus métodos de trabajo peculiares.

El desarrollo actual de los estudios catalíticos es debido principalmente a dos causas:

- a) El interés de la técnica.
- b) Los recientes progresos efectuados en las investigaciones sobre la adsorción y la cinética química.

(1) OSTWALD: Physik. Z., 3, 313, 1902.



Respecto al interés técnico, no hay que olvidar que no existe casi ninguna reacción industrial en la que se trabaje sin catalizador; no se trata únicamente de las grandes reacciones catalíticas: formación de amoníaco, de alcohol metílico; oxidación del amoníaco, del sulfuroso, de la antraquinona; hidrogenación del carbón, de la naftalina, etc., sino también las reacciones, perfectamente conocidas, de la química orgánica: reducción del nitrobenzoceno para obtener la anilina, formación del ácido ptálico y del benzoico, a partir de la naftalina, producción del etileno y del alcohol butílico, se efectúan todas con ayuda de catalizadores. A estas reacciones hay que agregar todas las fermentaciones, las cuales son efectuadas por intermedio de los biocatalizadores, que no otra cosa son los fermentos.

RESUMEN HISTORICO

Los fenómenos catalíticos se conocen desde muy antiguo, pero sin conocer su acción. En el más antiguo experimento químico de la Humanidad, la obtención de fuego, juegan su papel los fenómenos catalíticos por intermedio del vapor de agua, que permite la formación de llama. Después de éste, quizá el más antiguo fenómeno catalítico utilizado por el hombre sean los procesos enzimáticos, como la obtención del vino, la formación del vinagre a partir de los líquidos alcohólicos, procesos en los cuales la naturaleza misma, sin necesidad del hombre, proporciona el catalizador. Especialmente la fermentación alcohólica es la primera que aparece en documentos históricos chinos, asirios y egipcios, si bien es en estos últimos en los únicos que se nota un buen conocimiento químico. La primera vez que se utiliza un catalizador artificial es en la obtención del éter a partir del alcohol por medio del ácido sulfúrico, efectuado por el árabe español ABU MUSA DSCHABIR, conocido vulgarmente por GEBER, hacia el año 730. Pero aquí todavía no era conocida su forma de actuar; de aquí que durante mucho tiempo se creyese que el éter sulfúrico contenía azufre.

Es interesante observar cómo durante la época alquimista, aun sin alcanzar ningún resultado práctico y de un modo muy desviado de la realidad, la idea catalítica juega un papel preponderante en el pensamiento químico de aquel tiempo. En este período se utiliza por primera vez, en las obras de LIBAVIUS, la palabra *catalisis*, aunque con significado diferente del actual.

Es la época en la cual los alquimistas persiguen la «piedra filosofal» o «Quinta essentia» o «Xerion», que había de curar todas las enfermedades y transmutar los metales en plata u oro «sin gastarse y sin sufrir cambio alguno». Además, según ROGELIO BACON, el doctor admirable,



la piedra filosofal, si bien se consumía, era tan poco, que se podía obtener un millón de veces de su peso en oro a partir del metal base, y, según documentos atribuidos a RAIMUNDO LULIO, el doctor iluminado, que la moderna crítica atribuye a discípulos suyos, se llegaban a admitir nada menos que diez billones de veces; en PARACELSO, fundador de la «iatroquímica», pueden verse conclusiones similares.

A mediados del siglo XVII, LE FEBRE y LEMERY observaron la formación de ácido sulfúrico al quemar azufre en presencia de salitre, siendo éste el primer estudio con base científica de un fenómeno catalítico. A finales del siglo XVIII, PRIESTLEY y DEIMAN estudiaron la formación de etileno a partir de alcohol, utilizando ácido sulfúrico como catalizador. En 1781 descubre PARMENTIER la sacarificación del almidón por los ácidos, y veinticinco años después, DE SAUSSÛRE introduce por primera vez el concepto de aceleración de la reacción.

También son de esta época los primeros trabajos sobre la catalisis de superficie, como son los de VAN MARUM acerca de la deshidrogenación del alcohol por los metales, los de DEIMANN, VAN TROOSTWIJK, LAUWREMBERG y BOND en 1797 sobre la deshidratación de los alcoholes por la arcilla. Pocos años después de los trabajos de KIRCHHOFF aclarando los fenómenos de sacarificación, entre 1817 y 1823, HUMPHRY DAVY y DÖBEREINER descubrieron e investigaron los fenómenos de incandescencia de los metales en mezclas de aire y gases combustibles, demostrando su acción de presencia, produciendo el último la inflamación del hidrógeno en el aire por medio del musgo de platino en su lámpara filosófica. En 1820, EDMANN DAVY, con el negro de platino, oxidaba el alcohol etílico. Por el mismo procedimiento, en 1831, PELEGRÍN y PHILLIPS oxidaron el anhídrido sulfuroso. Propiedades análogas a estas del platino fueron encontradas en el oro, plata y vidrio por DULONG y THENARD. Este último estudió también la disociación del amoníaco por los metales y por la fibrina, y, en 1825, efectuó FARADAY la primera síntesis del amoníaco a partir de sus elementos empleando catalizadores. Todo esto sin contar la utilización de procesos catalíticos en la industria de estos tiempos, como en la obtención del ácido sulfúrico en las cámaras de plomo, etc.

Los trabajos de MITSCHERLICH sobre la formación del éter sulfúrico son clásicos; en ellos demostró que la acción del ácido sulfúrico era simplemente de presencia o de *contacto*. Este autor denominó *sustancias de contacto* a aquellas capaces de producir las reacciones con su sola presencia.

Reuniendo todos los experimentos aislados, pudo BERZELIUS, en 1836, efectuar su genial síntesis y lanzar un nuevo concepto fundamental, el de *catalisis*, aunque todavía con ideas erróneas, ya que creía que el catalizador despertaba afinidades dormidas.



CONCEPTOS MODERNOS

Los progresos de la químico-física en los finales del siglo XIX aclaran los conceptos de velocidad de reacción y de afinidad química y permiten a OSTWALD enunciar su clásica definición de catalisis, dada en el primer párrafo de este artículo. Con esto, resulta el estudio de la catalisis un fenómeno preponderantemente cinético. La definición de OSTWALD ha necesitado aclaraciones, en especial en lo referente a la no modificación del catalizador. Según BREDIG (2), «catalizadores son todas aquellas sustancias que hacen variar la velocidad de una reacción. Los catalizadores durante su acción pueden permanecer invariables o variar, y en este último caso deberán aún ser considerados como catalizadores, en tanto no exista relación alguna estequiométrica entera entre la cantidad transformada del llamado catalizador y las cantidades de las otras sustancias o cuerpos reaccionantes».

En la actualidad, todavía hay bastante espiritismo en los estudios catalíticos, ya que si bien se puede calcular aproximadamente un equilibrio químico, no se puede todavía prever la velocidad de una reacción.

El concepto de catalisis trae aparejado que el cambio sea efectuado por una causa energética material. Ya al principio del siglo XIX, DAVY, DÖBEREINER, BERZELIUS y posteriormente BUNSEN y otros, diferenciaron entre los cambios o transformaciones químicas provocadas por influjos físicos puros, tales como presión, cambios de temperatura, influencias ópticas y eléctricas, etc., y las transformaciones químicas que se efectúan por medio de la intervención de sustancias materiales.

Si la catalisis es debida a una causa material, será errónea la expresión cuando se trate de un cambio puramente energético. Sin embargo, la absorción de quantas luminosas al aumentar la energía del sistema puede posibilitar una serie de reacciones en cadena y hacer entrar en juego una verdadera catalisis.

Tampoco podemos hablar de catalisis en los procesos en los cuales tenemos una exaltación del organismo por medio del sentido del olfato o del gusto. De la misma manera, no se puede considerar como fenómeno catalítico el modo más o menos complicado y difuso de actuar las hormonas y vitaminas en el organismo, aunque aquí se cumpla una de las condiciones del catalizador, que es: que pequeñas cantidades del mismo producen la transformación de grandes cantidades de sustancia. Únicamente podremos hablar de catalisis cuando podamos formular químicamente la reacción que ha tenido lugar en el tubo de ensayo o en el organismo.

(2) BREDIG: *Ulmans Enzykl. d. techn. Chem.*, 6, 670, 1909.



Como indicio externo de un proceso catalítico, puede servir el que: Un cuerpo que cataliza un proceso químico, en el que toma parte durante algún tiempo, permanece invariable. Esto es fácil de constatar en los procesos heterogéneos, pero no así en los homogéneos ni, especialmente, en los biocatalíticos. De esta propiedad se deduce que el *catalizador no cede ni toma energía alguna del proceso en que interviene*. Por tanto, es evidente que un catalizador no podrá producir trabajo alguno, por lo cual no modificará el equilibrio final de la reacción, o, lo que es lo mismo, la constante de equilibrio es independiente del catalizador. Los resultados experimentales están en perfecto acuerdo con esta propiedad fundamental del agente catalítico. Únicamente con catalizadores pertenecientes a la clase de los fenómenos se ha observado que el equilibrio obtenido en su presencia es distinto al alcanzado cuando se prescinde de ellos. Ahora bien: los fermentos por efecto de su inestabilidad manifiestan una tendencia a producir los llamados *falsos equilibrios*.

La definición más acertada del fenómeno catalítico es la dada por MITTASCH (3), según el cual: «Se entiende por catalisis la variación de velocidad, la producción o desviación de transformaciones termodinámicamente posibles, por la presencia de sustancias que no se alteran, o sólo muy poco, químicamente».

TIPOS DE CATALISIS

Las reacciones catalíticas las podemos dividir en tres grandes grupos con arreglo al sistema de agregación que forme el catalizador con los demás componentes. Estos son: Catalisis homogénea, catalisis heterogénea y catalisis microheterogénea.

Se denomina catalisis homogénea aquella en que el catalizador forma con los cuerpos reaccionantes una sola fase (gaseosa o líquida). Estas reacciones transcurren actuando el catalizador bajo forma molecular o iónica. En tales casos pueden aplicarse las leyes cinéticas ordinarias.

En la catalisis heterogénea existe una verdadera superficie de separación entre el catalizador, o sustancia de contacto, y los cuerpos reaccionantes, en la cual tienen lugar los fenómenos de la catalisis. Mientras que en la catalisis homogénea actúan las formas moleculares e iónicas, la catalisis heterogénea, especialmente la catalisis de gases por cuerpos sólidos, es del dominio de las agregaciones, asociaciones y configuraciones químicas complicadas, para las cuales el concepto de molécula sólo tiene un sentido ficticio. El cuerpo sólido puede ser cristalóide, con estructura

(3) MITTASCH: Naturwiss, 21, 727, 1933.



reticular regular o alterada, o también un cuerpo amorfo; también pueden existir formas mixtas o de transición.

Entre la catalisis homogénea y la heterogénea tenemos la catalisis microheterogénea en cuerpos de dimensiones coloidales. El estudio de los sistemas microheterogéneos presenta bastantes complejidades. Aquí también se pueden formar combinaciones de adsorción y hay que tener en cuenta posibles complicaciones, como el paso de sol a gel y viceversa, la separación hidrolítica, etc.

Como formas especiales de la catalisis tenemos la catalisis negativa y la autocatalisis.

La catalisis negativa es aquella que disminuye la velocidad de una reacción.

CINETICA DE LAS REACCIONES

Puesto que, según la definición clásica de OSTWALD de la catalisis, esta clase de fenómenos cae por completo dentro del dominio de la cinética química, resultará que la marcha de la catalisis con el tiempo vendrá dada en primer término por las ecuaciones fundamentales de la cinética química.

La teoría de la cinética química puede ser dividida en dos partes:

a) La teoría formal, que se refiere particularmente a la influencia de la presión y de la temperatura y que nos da la posibilidad de clasificar las reacciones químicas de una manera formal por medio de una constante, que es característica de la reacción considerada.

b) La teoría molecular, que no se contenta por completo con estas constantes, sino que tiende a penetrar más profundamente y a dilucidar el mecanismo molecular.

La teoría formal se ocupa primeramente del estudio de la influencia de la presión, lo cual permite agrupar las reacciones químicas en varias clases, que son características para esta teoría macroscópica.

Si la presión no ejerce ninguna influencia, la velocidad de la reacción permanecerá constante, aun cuando cambie la presión del gas que reacciona, y tendremos

$$-\frac{dt}{dN} = k_0 \quad (1)$$

El número de moléculas que desaparece en la unidad de tiempo es igual a una constante. La integración nos da el número de moléculas presentes en cada momento



$$N = N_0 - K_0 t \quad (2)$$

Este número disminuye, por tanto, linealmente desde N_0 , número de moléculas existentes en el tiempo $t = 0$, hasta cero. A una reacción de este tipo se la denomina de *orden cero*. No se ha observado ninguna reacción de este tipo en un sistema homogéneo, pero en sistemas heterogéneos y en reacciones catalizadas se han encontrado procesos que responden a esta ecuación.

Puede ocurrir que el número de moléculas reaccionantes sea directamente proporcional al número total de moléculas presentes. Para una descomposición que obedezca a una ley semejante, tendremos la relación

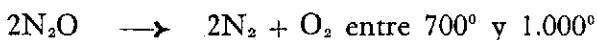
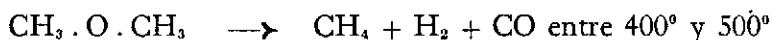
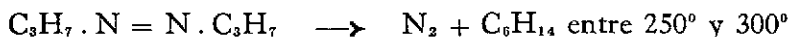
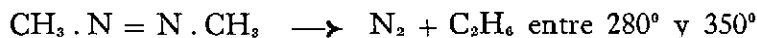
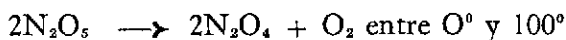
$$-\frac{dN}{dt} = k_1 N \quad (3)$$

que por integración nos da

$$N = N_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

Esta ecuación nos indica que la descomposición no es lineal, sino que comienza muy rápida y se va volviendo cada vez más lenta. Las reacciones que responden a la fórmula (4) se denominan de primer orden o *monomoleculares*.

Como ejemplo de reacciones monomoleculares típicas podemos escribir las siguientes (4):



Si el número de moléculas reaccionantes es proporcional al producto de las concentraciones de dos sustancias, tendremos

(4) RAMSPERGER: J. Amer. Chem. Soc., 51, 2.134, 1929.—VOLMER y KUMMEROW: Z. physik. Chem., 9, 141, 1930.—HINSHELWOOD y LEGARD: J. Chem. Soc., 587, 1935.—CHRISTIANSEN: J. chem. Physics., 7, 653, 1939.



$$-\frac{dN}{dt} = k_2 N \cdot N'$$

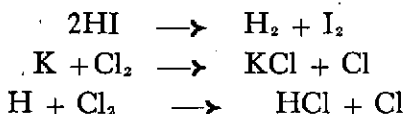
ecuación que se simplifica suponiendo iguales las concentraciones iniciales, entonces se verificará

$$-\frac{dN}{dt} = k_2 N^2 \quad (5)$$

la cual integrada nos da

$$\frac{N_0 - N}{N_0 \cdot N} = k_2 t \quad (6)$$

Expresión de las ecuaciones de segundo orden o *bimoleculares*, a la que responden los procesos indicados a continuación (5):



Las reacciones de orden superior son más raras. Hay que diferenciar, sin embargo, entre orden de una reacción y molecularidad de la misma, conceptos que en los ejemplos puestos anteriormente coinciden, pero en la realidad sólo en pocos casos hay concordancia entre el orden de una reacción y su formulación estequiométrica. Siempre que nos encontremos con una reacción que al formularla aparezca como de orden superior, podemos suponer que se verifica por intermedio de una serie de reacciones acopladas cuya molecularidad máxima será dos o tres.

ENERGIA DE ACTIVACION

La velocidad de los procesos químicos viene también afectada por la temperatura. Los estudios de ARRHENIUS, TRAUTZ y HERZFELD han demostrado que esta influencia puede expresarse mediante la relación

$$k = A e^{-W^*/RT} \quad (7)$$

(5) HARSEL y POLANYI: Z. physik. Chem., B. 11, 97, 1930.



donde W^* es la energía de activación. ARRHENIUS explica esto suponiendo que solamente las colisiones efectuadas por las moléculas activas pueden ser efectivas. Si denominamos Z al número total de choques, tendremos, mediante la ley de BOLTZMANN, el número de los efectivos, que será

$$Z_{ef} = Z \cdot e^{-W^*/RT} \quad (8)$$

Si queremos comprender los procesos elementales, nos hará falta discutir particularmente las dos cuestiones siguientes:

- a) ¿Cómo puede adquirir una molécula la energía de activación?
- b) ¿Qué sucede en una molécula activada?

Si nos referimos exclusivamente a las reacciones térmicas, prescindiendo de las fotoquímicas, podemos contestar a la primera pregunta suponiendo que mediante los choques irregulares que sufren las moléculas a causa del movimiento térmico (6), puede incrementarse su energía hasta alcanzar la de activación.

Para la segunda cuestión, debemos considerar que son posibles tres casos diferentes:

1) *Todas las moléculas activadas son desactivadas por choques.*—En este caso no se verifica reacción química.

2) *Todas las moléculas activadas reaccionan.*—Estamos en presencia de una reacción bimolecular y la vida media de una molécula activa debe ser corta en relación con el tiempo que transcurre entre dos colisiones.

3) *Las moléculas activadas tienen las dos posibilidades: desactivación térmica por choque y desactivación química por reacción.*—Si la vida media es larga comparada con intervalo entre dos colisiones, tenemos un proceso monomolecular.

Vemos de esta manera que los dos tipos de reacciones no son enteramente distintos y que podremos transformar una reacción monomolecular en bimolecular disminuyendo la presión, con la cual haremos mayor el recorrido libre medio de las moléculas. En la práctica se ha comprobado que todas las reacciones monomoleculares transcurren como procesos de segundo orden a presiones reducidas. De la misma manera se puede transformar una reacción bimolecular en monomolecular por aumento de la presión, como se ha visto, p. ej., en la descomposición del N_2O .

(6) FOWLER y RIDGAL: PROC. ROY. SOC., A. 113, 570, 1927.



CATALISIS HETEROGENEA

Si para el estudio de la catalisis heterogénea basta con aplicar la teoría cinética, por no verificarse las reacciones mas que por choques moleculares o por activación, en el caso de que los procesos se verifiquen en sistemas heterogéneos el problema se complica. En la catalisis heterogénea tienen lugar, simultáneamente a los típicos de la cinética y procesos de difusión de una fase en la otra, reacciones en la superficie de separación de las fases con intervención de fenómenos de adsorción.

Las reacciones catalizadas transcurren con una energía de activación disminuída. Como ejemplo, podemos poner la descomposición térmica del N_2O (7), que, en sistema homogéneo, transcurre con una energía de activación de 55.000 cal. Si la transformación se hace en la superficie de un catalizador, este calor de activación disminuye, y así tenemos que sobre platino es 32.500 cal., sobre oro de 29.000 y sobre bauxita es de 25.000.

ADSORCION DILUIDA

En el caso de la catalisis de contacto es de sumo interés conocer la estructura de la superficie del catalizador, ya que es en ella donde tienen lugar las reacciones. Una de las características de un catalizador es su superficie específica. Para determinarla se hace uso de los fenómenos de adsorción. Si tenemos una especie de moléculas, que se reparten N_f al estado libre y N_a al estado adsorbido, la relación entre estas dos cantidades N_f y N_a viene dada, según las leyes de la mecánica estadística, por

$$\frac{N_a}{N_f} = \frac{V_a}{V_f} \cdot e^{i/kT} \quad (9)$$

donde V_a nos da el volumen, en el cual consideramos que existe una molécula adsorbida, mientras que V_f es el volumen al estado libre, o sea el volumen de gas empleado, i es igual a la energía de adsorción, esto es, la diferencia de energía potencial entre el estado libre y el adsorbido.

La ecuación anterior (8) sólo es válida si el número de moléculas adsorbidas es pequeño, es decir, si cada molécula adsorbida puede ocupar todo el volumen V_a . Si la concentración de las moléculas fijadas es el volumen V_a fuese mayor, se debe emplear otra relación en la cual se susti-

(7) SANCHE: Anal. Soc. Esp. Fis. Quim., 33, 854, 1935.

(8) LANGMUIR: J. Amer. Chem. Soc., 40, 1.386, 1918.



tuya V_a por $(V_a - N_a \sigma)$, de la misma manera que en la ecuación de VAN DER WAALS se sustituye v por $(v - b)$; σ significa la superficie elemental que una molécula adsorbida necesita para sí. Se obtiene la siguiente ecuación más complicada:

$$\frac{N_a}{N_f} = \frac{V_a - N_a \sigma}{V_f} e^{i/kT} \quad (10)$$

Si únicamente queremos estudiar las superficies sin que nos interesen demasiado las leyes de la adsorción misma, podremos referirnos a los estados diluidos y servirnos de la ecuación (9), que podemos transformar en la

$$N_a = V_a \cdot \frac{N_f}{V_f} \cdot e^{i/kT}$$

V_a es el volumen de la adsorción, que podemos dividir en dos factores:

σ = superficie del cuerpo adsorbente, y

δ = espesor de la capa fijada.

N_f

— nos da directamente la presión exterior, por lo tanto obtendremos

$$N_a = \sigma \delta \cdot p \cdot e^{i/kT}$$

o

$$\ln \frac{N_a}{p} = \ln \sigma \delta + \frac{i}{kT}$$

Midiendo $\frac{N_a}{p}$ a temperaturas diferentes, podremos determinar el

p

producto $\sigma \delta$ y el calor de la adsorción i , y, ya que el valor de δ puede ser considerado análogo a 1\AA , podremos determinar la extensión y la actividad de una superficie dada.

Como es natural, se debe considerar únicamente la parte lineal de la isoterma, y es necesario que la superficie a que se aplique sea bastante homogénea; esto quiere decir que no deben tener centros activos, que adsorberían el gas empleado, desprendiendo un gran calor de adsorción.



Por esto es preferible emplear N_2 ó Ar como patrones para las superficies que se quieran medir.

Se puede comprobar el método de dos maneras (9):

- a) Midiendo directamente i.
- b) Midiendo directamente σ .

Damos resultados obtenidos por los dos métodos:

- a) *Medida directa de i.*—Se han obtenido los siguientes resultados:

S U S T A N C I A	C A L C U L A D O	O B S E R V A D O
N_2 sobre SiO_2	2500 cal/Mol	2650 cal/Mol
CH_4 sobre SiO_2	7200 cal/Mol	6650 cal/Mol
CH_4 sobre U_2O_3	6500 cal/Mol	6980 cal/Mol

Como se ve, la concordancia es satisfactoria.

- b) *Medida directa de σ .*—Utilizando algunas muestras, en las cuales se podía medir la superficie geoméricamente; p. ej., hilos de vidrio ordinario, de vidrio pirex, de cuarzo, hojas de aluminio, etc., se han obtenido los resultados siguientes:

S U S T A N C I A S	C A L C U L A D O	M E D I D O G E O M E T R I C A M E N T E
Vidrio	3,5	1,0
Pirex	2,8	1,0
Cuarzo	2,6	1,0
Vidrio	7,3	1,0
Al	8,7	1,0
Pt. pulido	1,6	1,0
Cu pulido	1,3	1,0

Se ve que la superficie es casi siempre un múltiplo de la superficie geométrica.

(9) KALBERER y SCHUSTER: Z. physik. Chem., A. 141, 289, 1929.



Estudiando sustancias con una gran superficie específica, se han obtenido los resultados siguientes:

SUSTANCIA	o EN CM ² POR GR. DE SUSTANCIA
Carbón médico	8.10 ⁶
PAT carbón técnico.....	4.10 ⁶
Carbón ZnCl ₂	7.10 ⁵
SiO ₂	1.10 ⁶
Bauxita (Al ₂ O ₃)	7.10 ⁴
Piedra pómez	2.10 ⁴
Ni pulverizado	4,8.10 ³
Ni coloidal	2.10 ⁵
Barita pulverizada	2.10 ³

MECANISMO DE LA CATALISIS HETEROGENEA

Al estudiar superficies no homogéneas se han obtenido resultados sorprendentes. Así en la bauxita natural (10), impurificada por óxido férrico, se ha encontrado que la superficie consta de dos partes, $5 \cdot 10^4$ cm²/gr. presentan un calor de activación de 6.000 cal. y $5 \cdot 10^3$ cm²/gr. tienen un calor de adsorción de 24.000 cal. para un mol. de alcohol. Esto quiere decir que el 10 por 100 de la superficie es activa, lo que indica la existencia de $1,5 \cdot 10^{19}$ puntos activos repetidos en la superficie de 1 gramo de sustancia.

El poder catalítico se encuentra exaltado en los llamados catalizadores mixtos, cuya acción es superior a la suma de las de los componentes aislados. Desde las investigaciones de H. S. TAYLOR (11) se sabe que las sustancias mixtas de contacto muestran en su superficie puntos o centros activos en diferente grado, los cuales son, por regla general, los lugares donde la acción catalítica se muestra con más intensidad. Estos puntos activos son los que presentan una energía de adsorción más elevada que la normal.

La distribución general de un proceso catalítico puede resumirse de la siguiente manera:

- 1) Adsorción normal.
- 2) Difusión a los puntos activos; adsorción por los puntos activos.

(10) SANCHE, loc. cit.

(11) H. S. TAYLOR: Proc. Roy. Soc., A. 108, 105, 1925; Schmidt. Z. Physik. Chem., A. 165, 133, 1933.



3) Reacciones con energía de activación disminuída.

4) Los productos de la reacción abandonan los puntos activos, dejándolos libres para una nueva reacción (desorción activada).

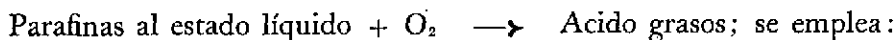
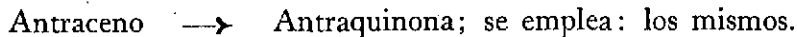
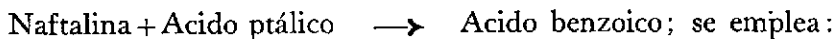
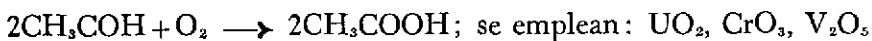
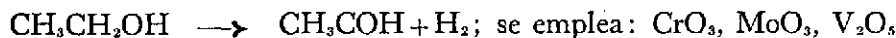
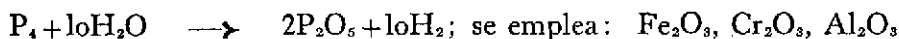
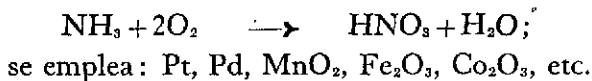
5) Desorción normal.

El mecanismo de las reacciones en los puntos activos está en discusión, es probable que las oscilaciones internas de la molécula adsorbida vengán aumentadas por la adsorción específica. Cada oscilador puede efectuar aproximadamente 5.10^{16} oscilaciones durante la vida media de una molécula fijada sobre un punto activo.

CLASIFICACION DE LOS CATALIZADORES

En la actualidad se pueden establecer ciertos grupos de catalizadores.

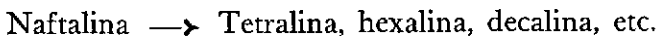
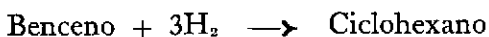
1. Reacciones de oxidación:



NiO , CuO , sales de manganeso, estearato de manganeso, estearato de cinc.

2. Hidrogenaciones:

Adición de H_2 al doble enlace



Endurecimiento de grasas.

Pd, Pt, Ni, Co, Cu,
finamente divididos



Reducciones:

$\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4$ a presión normal; se emplea: Ni, Co, Fe, Pt

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ a presión elevada; se emplea:

Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , CuO , Cr_2O_3

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow$ alcoholes superiores; se emplea:

Ce, Cr, Mn, Mo + Na, O, etc.

Nitrobenceno \longrightarrow Anilina; se emplea: Pd, Ni, Cu

Hydrogenación del carbón: Los productos iniciales contienen bastante azufre que envenena los catalizadores ordinarios; por ello se emplean los óxidos y los compuestos de molibdeno y wolframio; p. ej., MoO , MoS , WO , utilizados por KRAUCH y PIER.

3. Reacciones de hidrogenación (*cracking*):

Butano \longrightarrow Butadieno; se emplea: AlCl_3 , $\text{ZnO} + \text{FePO}_4$, CrPO_4

$2\text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow$ Difenilo + H_2 ; se emplea: ZnO , AlCl_3 , BF_3

Etilbenceno \longrightarrow Estireno + H_2 ; se emplea: ZnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3

4. Separación de agua:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; se emplea:

Al_2O_3 , Fe_2O_3 , AlPO_4 , WO_3

Estas reglas no pueden servir para encontrar el grupo que debe contener el catalizador más activo; pero en todos los casos será necesario perfeccionarlo.

Los estudios de BAKER y otros autores (12) han demostrado el poder catalítico del agua. Reacciones que ordinariamente transcurren incluso en forma explosiva, cuando las sustancias están completamente exentas de humedad no reaccionan.

EJEMPLOS DE REACCIONES CATALIZADAS

Vamos a ver primeramente una reacción catalizada en la cual se puede probar que se ha formado un compuesto intermedio; ésta es la

(12) BAKER: J. Chem. Soc., 611, 1894.—COHEN y SPITTA: Z. physik. Chem., B. 9, 401, 1930.—SANCHO y MOLES: Anal. Soc. Esp. Fis. Quim., 30, 701, 1932 y 31, 172, 1933.



síntesis del amoníaco. El equilibrio de esta reacción fué estudiado por HABER (13) y NERNST, y se ha encontrado que el rendimiento en amoníaco viene aumentado por la presión empleada de acuerdo siempre con las leyes de la termodinámica.

Por otra parte, la temperatura disminuye la cantidad de amoníaco formado, y por lo tanto se debe trabajar a temperaturas lo más bajas posibles. Pero es necesario tener una velocidad suficientemente grande, y para ello es necesario emplear temperaturas de alrededor de los 500°. Pero, igualmente, a estas temperaturas elevadas no se obtendrá una velocidad que proporcione la posibilidad para un proceso químico, aprovechable, sin emplear catalizador. Se utiliza



reduciendo el sistema por el hidrógeno.

FRANKENBURGER y sus colaboradores (14) han estudiado muy exactamente las reacciones químicas y la cinética de la formación y de la descomposición del NH_3 sobre superficies de contacto parecidas y han encontrado lo siguiente:

- 1) El número de puntos activos es muy pequeño.
- 2) Los puntos activos pueden disociar el N_2 y forman un compuesto superficial, FeN , del cual no se conoce su existencia normalmente.
- 3) En la superficie quedan siempre dos FeN muy próximos, y si un hidrógeno adsorbido choca con un par de estas moléculas FeN , produce un imida de hierro, FeNH . Los autores han logrado demostrar que, en efecto, una capa monoatómica de hierro reacciona con el N_2 con formación de un nitruro FeN y este nitruro puede ser reducido por el H_2 , dando una imida de hierro FeNH . Pero todos estos compuestos pierden su estabilidad relativa si se les arranca de la superficie en la que se han formado.
- 4) La imida de hierro es reducida a amoníaco por una molécula H_2 , y esta molécula saturada se marcha del punto activo, dejándolo libre para efectuar un nuevo proceso elemental.

La acción del Al_2O_3 en el contacto parece ser el de una especie de sustancia protectora. Si se coloca Fe_2O_3 puro, se observa durante la reducción la formación de grandes cristales, quedando, por tanto, la superficie muy disminuída. Con el Al_2O_3 se obtienen al principio cristales mix-

(13) HABER y VON ANNOT: Z. anorg. Chem., 43, 111, 1904.

(14) FRANKENBURGER y colaboradores: Z. Electrochem., 39, 45, 97 y 39, 1933.



tos y después de la reducción las moléculas de Al_2O_3 parecen estar dispersadas muy finamente en el hierro e impiden una recristalización rápida.

Ahora vamos a considerar una reacción que ha sido estudiada por SCHUSTER (15): la hidrogenación del etileno. Para emplear el método de las capas monomoleculares se ha construido un modelo de un catalizador distribuyendo una cierta cantidad de Ni o de Fe sobre la superficie de un carbón activo. Se puede demostrar que la actividad del catalizador es absolutamente proporcional a la cantidad de metal empleado; por lo tanto, podemos suponer que los puntos activos, en esta reacción, estén formados por los átomos o grupos de átomos de Ni o de Fe.

La superficie del carbón empleado era.....	4.10^{-6} cm ² /g
Calor de adsorción para el argon.....	3100 cal/mol
El mismo valor determinado directamente.	3300 cal/mol
Calor de adsorción del etileno.....	7900 cal/mol
El mismo valor determinado directamente.	9700 cal/mol
Calor de adsorción del etano.....	7500 cal/mol
El mismo valor determinado directamente.	8500 cal/mol
Calor de adsorción para el hidrógeno.....	1000 cal/mol

La reacción de la película se efectúa por una adsorción del gas empleado: la presión disminuye continuamente.

Sobre la superficie del carbón empleado existen los centros activos que parecen estar formados por los átomos del metal utilizado. En efecto, se ha podido comprobar que el número de centros activos es siempre del mismo orden de magnitud que el de átomos de metal contenidos en el carbón. Estos puntos activos son siempre ocupados por moléculas de etileno, que se adsorben con fuerza considerable: el hidrógeno es adsorbido sobre la superficie entera y ejecuta aquí los movimientos de un gas en dos dimensiones. Si durante uno de sus movimientos térmicos llega a un centro activo, reacciona con el etileno en él fijado, dando una molécula de etano.

Tendremos, por tanto, una reacción del orden cero si mantenemos constante la presión del hidrógeno.

Si la concentración del etileno fuese muy pequeña, tendríamos una reacción de primer orden, ya que habría puntos activos no ocupados y la velocidad de la reacción disminuiría con el número de moléculas de etileno todavía presentes. La superficie entera juega el papel de un recipiente de reserva para la reacción catalizada.

La influencia de la temperatura es muy pequeña, la energía de acti-

(15) SCHUSTER: Z. Electrochem., 38, 614, 1932.



vación es aproximadamente de 2500 a 3000 cal/Mol. Esto es notable, pero otras reacciones del mismo tipo muestran el mismo efecto:

C_3H_6	4800 cal/mol
$\alpha - C_4H_8$	6800 cal/mol
$\beta - C_4H_8$	5600 cal/mol
iso — C_4H_8	6400 cal/mol
C_5H_{10}	6000 cal/mol

Por último, se ha discutido la posibilidad general de los procesos de resonancia y se ha demostrado que probablemente se tiene aquí una segunda clase de catalisis heterogénea: La energía de activación no está disminuída por el catalizador; pero el catalizador fuerza a las moléculas a resonancia y se ha demostrado que probablemente se tiene aquí una resonancia cuántomecánica.



ERRATA.—La línea 12 de esta página suprimase totalmente y sustitúyase por: «a tomar posiciones fijas y aumenta, por tanto, la probabilidad de una re»