

REACCIONES CATALÍTICAS DE FÁCIL APLICACIÓN EN EL LABORATORIO DE QUÍMICA

Juan Camus*, Fernando Azócar*, Celinda Ríos.**

Resumen

Hemos seleccionado cuatro reacciones de fácil realización y cuantificación en el laboratorio, así como también el tipo de catalizador que se utilizará en cada caso:

- a) Descomposición térmica del $KClO_3$ usando MnO_2 como catalizador.
- b) Conversión del SO_2 en SO_3 usando Fe_2O_3 como catalizador.
- c) Descomposición catalítica del agua oxigenada usando el MnO_2 como catalizador.
- d) Síntesis de amoníaco utilizando Fe en polvo, como catalizador.

Cada una de estas reacciones constituye una práctica de laboratorio que se desarrolla en forma independiente y para lo cual se presenta la elaboración del informe de uno de los laboratorios correspondientes.

Palabras claves: Reacciones catalíticas, prácticas de catálisis, catalizadores

Abstract

We have selected four reactions of easy realization and quantification in the laboratory, as well as the catalyst type that will be used in each case:

- a) Catalytic decomposition of $KClO_3$, using MnO_2 as catalyst
- b) Conversion of the SO_2 in SO_3 using Fe_2O_3 as catalyst
- c) Catalytic decomposition of the H_2O_2 using the MnO_2 as catalyst
- d) Synthesis of the ammonia using iron powder as catalyst.

Each one of these reactions constitutes a laboratory practice that is developed in independent form, and for one of these, the elaboration of report is presented.

Key words: Catalytic reactions, catalytic practices, catalyst

Introducción

Los catalizadores son considerados “la piedra angular”, en la industria y en los seres vivos.

1. En la industria: Participan en el 90% de los procesos químicos.
 - 1.1. Permiten realizar procesos asombrosos, por ejemplo, si el $N_2(g)$ y el $H_2(g)$ fluyen por un tubo a alta presión y temperatura, no reaccionan. Pero si se añaden partículas de Fe, ambos gases reaccionan a gran velocidad (Agashkof, 1956).
 - 1.2. Otros ejemplos importantes son: La conversión de amoníaco en ácido nítrico, la hidrogenación, la síntesis de amoníaco, el craqueo de las fracciones pesadas del petróleo, el reformado catalítico de hidrocarburos, utilizando zeolitas como catalizadores, la polimerización del etileno, la transformación de glucosa en fructosa, la producción de materiales plásticos, vitaminas, fibras, elastómeros, colorantes, pesticidas, medicamentos, ácido sulfúrico, etc. (Boreskof, 1954; Corma, 2005; Egorof, 1956; Krudjalof, 1956; Matalof, 2002; Sbrat, 1957; Sergeyef, 1956).
2. En los seres vivos: La vida sería imposible sin la presencia de los catalizadores biológicos (las enzimas): En los organismos vivos se producen millones de reacciones químicas, con participación de catalizadores. Los seres vivos constituimos un complejo químico de múltiples reacciones, en reducidas dimensiones y con rendimientos cercanos al 100% (Armor, 2005; Berger, 2002; Dunleavy, 2006).

Un catalizador es una sustancia capaz de acelerar (catalizador positivo) o retardar (catalizador negativo

*Correspondencia: Juan Camus, Avda. de las Ciencias de la Educación, jcamus@upla.cl fernandonoso@gmail.com
 **Correspondencia: Celinda Ríos, celinda@upla.cl

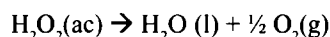
o inhibidor) una reacción química, permaneciendo inalterado al término de ella.

- * Permiten que se alcance el equilibrio con mayor o menor velocidad, participa modificando su mecanismo y se recupera en forma inalterada.
- * Pueden alterar las superficies, permitiendo la unión o separación de dos o más reactivos químicos.

La catálisis se puede clasificar como homogénea, cuando el catalizador y el reactivo están en una misma fase, por ejemplo, en solución acuosa. En cambio será heterogénea si el catalizador y el reactivo están en distintas fases, por ejemplo, reacción entre sustancias gaseosas adsorbidas en la superficie de un metal ("catálisis de contacto").

Los catalizadores disminuyen la energía de activación de la reacción química, es decir, accionan cinéticamente (Brown, 2004; Panchenkof, 1961; Chang, 1997; Semishin, 1957; Silberg, 2000).

Por ejemplo, la descomposición del agua oxigenada en fase homogénea no catalizada:

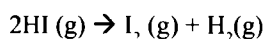


Necesita una energía de activación $E_a = 75,31$ kJ/mol.

El Pt cataliza la reacción y esta se realiza con una energía de activación de $50,21$ kJ/mol.

En presencia de una enzima (catalizada) la energía de activación es aun menor: $23,01$ kJ/mol.

De la misma manera, la reacción de descomposición del ácido yodhídrico en fase homogénea gaseosa necesita $E_a = 185,35$ kJ/mol.



En presencia del oro como catalizador $E_a = 104,60$ kJ/mol, en presencia del platino la $E_a = 58,58$ kJ/mol.

La disminución de la energía de activación en las reacciones catalíticas se puede explicar admitiendo que los catalizadores modifican el mecanismo de los procesos químicos cambiando el orden de las reacciones e interviniendo cinéticamente.

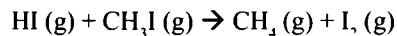
Por ejemplo, la descomposición del HI es una reacción de II orden en fase gaseosa y llega a ser de I orden en presencia del catalizador de platino.

En cambio, la descomposición del $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ es una reacción de I orden y se transforma,

en presencia del yodo (I_2) como catalizador, en una reacción consecutiva con cinética de II orden.



y luego,



Ejemplo de intervención cinética que supone la participación directa de un catalizador en el proceso químico, puede ser la demostración del cambio del mecanismo de la reacción en presencia de un catalizador.

Dada una reacción homogénea de I orden que produce un mecanismo monomolecular $\text{A} \rightarrow \text{productos}$.

La ecuación cinética del proceso será:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

En el caso que participe como catalizador una sustancia X en pequeña concentración [X], la velocidad de la reacción será:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{X}][\text{A}]$$

La reacción tiene un mecanismo bimolecular y una expresión cinética de orden II, difiriendo de una verdadera reacción bimolecular $\text{A} + \text{X} \rightarrow \text{Productos} + \text{X}$.

La sustancia X (catalizador) no varía al término de la reacción, ni en cantidad ni en estado. Por lo tanto X que aparece en ambos miembros de la ecuación podría obviarse en la ecuación esteoquímica, no así en la ecuación cinética.

Como la concentración del catalizador X es constante, en la ecuación

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

resulta que $K(\text{X}) = K_c$

difiere de la

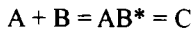
$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_c[\text{X}][\text{A}]$$

por la $k = k_c[\text{X}]$ en la cual la constante k_c se llama constante catalítica de la reacción y es una medida de la eficiencia del catalizador.

Mecanismos de catálisis

Supongamos que tenemos una reacción bimolecular $\text{A} + \text{B} = \text{C}$

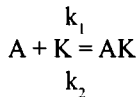
- * Observemos cómo se produce el cambio de energía potencial, en ausencia del catalizador



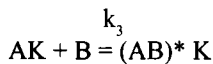
El producto se obtiene a través de un “complejo activado” AB*

En presencia de un catalizador K

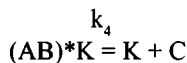
- * Formación de un producto intermedio AK



- * Formación del “complejo activado” como resultado de la interacción entre el producto intermedio con el segundo componente

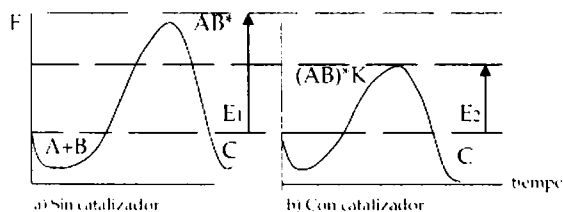


- * Formación de los productos finales y regeneración del catalizador



Esquemáticamente estos procesos podrían representarse en los siguientes diagramas energéticos:

Fig. 1 Representación energética de la situación



Cuantitativamente

La reacción en presencia de un catalizador se acelera en: $e^{\Delta E/RT}$

Donde ΔE es la diferencia $E_1 - E_2$, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. Es decir, la energía de activación utilizando catalizadores activos disminuye aproximadamente unas 41.900 J/mol o más. Por esto, a una temperatura de 300 K, la velocidad de la reacción catalizada podría aumentar unas $2,5 \times 10^8$ veces:

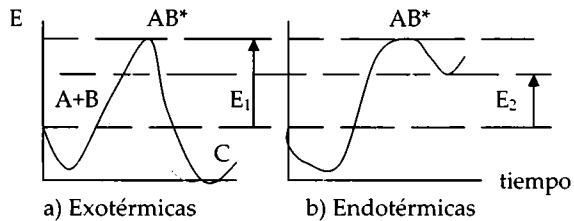
$e^{\Delta E/RT} = 2,5 \times 10^8$ cuando la configuración del complejo activo, comparada con las moléculas iniciales, no ha sufrido cambios al pasar del proceso sin catalizador, al proceso en presencia de catalizador (Panchenkof, 1961).

En el caso de las reacciones exotérmicas y endotérmicas, un catalizador puede acelerar ambos tipos de reacciones. Se debe superar una barrera energética (E_1).

El catalizador crea un microambiente en el que A y B pueden alcanzar el estado intermedio más fácilmente, reduciendo la cantidad de energía necesaria (E_2).

Como resultado, la reacción ocurre a mayor velocidad. Como se observa en el siguiente esquema:

Fig. 2. El caso de las reacciones Exotérmicas y Endotérmicas

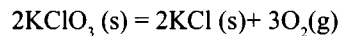


Metodología

Laboratorio N°1.

Descomposición térmica del clorato de potasio.

La sal $KClO_3$ se descompone lentamente, al calentarla, inicialmente funde y luego se descompone desprendiendo oxígeno y formando el KCl de alto punto de fusión.



Para acelerar la reacción, se agrega al clorato de potasio, una porción de dióxido de manganeso $MnO_2(s)$, previamente calcinado, el proceso de descomposición se acelera considerablemente y en lugar de KCl puro se obtendrá una mezcla de $KCl + MnO_2$, que fácilmente se puede separar disolviéndola y filtrándola. El KCl pasa a la solución y en el filtro quedará todo el MnO_2 agregado inicialmente que se puede usar para catalizar otras porciones de $KClO_3$ porque no se consume, y constituye un catalizador para este proceso.

Procedimiento:

Pese 1 gramo de clorato de potasio, introdúzcalo en un tubo de ensayo provisto de un tapón horadado que se debe unir a otro tubo invertido, sumergido en agua, que permitirá medir el volumen de oxígeno desprendido por minuto. Caliente el tubo de ensayo con el clorato de potasio hasta que se descomponga totalmente la sal.

Repita el experimento agregando 0,1 gramo de dióxido de manganeso. Cronometre el tiempo que se demora la descomposición térmica de la sal. Repita el experimento tres veces, hasta completar 0,5 gramos

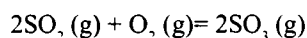
de dióxido de manganeso. Determine en cuantas veces aumenta la velocidad de reacción al utilizar el catalizador. ¿Cómo influye el aumento de la masa de catalizador utilizada?

Laboratorio N°2.

Conversión del SO_2 en SO_3 usando Fe_2O_3 como catalizador.

El caso de la oxidación catalítica del SO_2 .

El proceso puede ser representado, de acuerdo a la siguiente reacción:

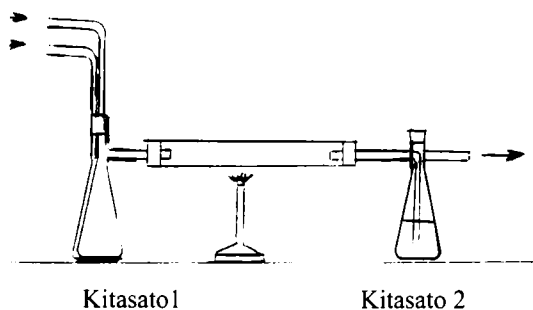


Procedimiento:

Se procede a montar la instalación, de acuerdo al esquema 1.

En el kitasato 1, provisto de un tapón bihoradado, se mezclan el SO_2 generado en un sistema cerrado por la reacción entre el ácido sulfúrico concentrado caliente y el cobre, con el aire. Utilizando un sistema de vacío Benturi se aspira la mezcla, a través de un tubo conectado al kitasato 2 que se utiliza como trampa de gases.

Esquema 1. Conversión de SO_2 en SO_3



1. Se hace pasar a través del tubo de vidrio pirex 1 vacío, una mezcla de óxido de azufre (IV) y aire, a temperatura ambiente y luego calentado con mechero la parte media del tubo pirex. La reacción no se produce, en ninguno de los dos casos, en el kitasato 2 se obtiene la misma mezcla inicial. Se demuestra esta aseveración midiendo el pH en la trampa de agua del kitasato 2.

2. Se repite el procedimiento anterior pero se coloca en la parte media del tubo una porción de óxido de hierro (III). A temperatura ambiente la reacción no se produce, pero cuando se calienta con el mechero el óxido de hierro (III), la reacción de oxidación se produce a baja velocidad. Si se aumenta la temperatura, de 200 hasta 500°C, la reacción se produce con mayor velocidad.

En el kitasato 2 se obtiene óxido de azufre (VI) que interacciona con el agua produciendo ácido sulfúrico.

Resultados y discusión

En ausencia de catalizador, el agua del kitasato 2 se acidifica ligeramente al hacer pasar la mezcla de aire - SO_2 , demostrando la presencia del ácido sulfuroso (pH= 6,5).

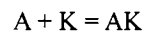
En presencia del catalizador, el pH del kitasato 2 empieza a bajar a medida que se calienta el óxido de hierro colocado en la parte media del tubo pirex, alcanzando pH=2,5, lo que demuestra la presencia del ácido sulfúrico, al interaccionar enérgicamente el SO_3 generado en el tubo pirex con el agua del kitasato 2. Al inspeccionar el óxido de hierro (III) en el interior del tubo, observamos que no ha sufrido ninguna alteración.

Por consiguiente, concluimos que la reacción estudiada es catalítica y que el óxido de hierro utilizado puede servir como catalizador y que su actividad óptima se produce a temperaturas superiores a 200°C.

¿Cómo se podría explicar el rol del catalizador del óxido de hierro (III)? ¿Podría explicarse la catálisis considerando que las reacciones químicas comprenden, generalmente, una serie de etapas intermedias?

Supongamos que las moléculas de los gases se enlazan en la superficie del óxido de hierro (III), se absorben en él, de esta manera uno o ambos reactantes forman con el catalizador compuestos inestables intermediarios.

Se podrían representar estas etapas sucesivas esquemáticamente de la siguiente manera:



donde A y B son los reactantes, K el catalizador.

Cada una de estas etapas se produce mucho más rápidamente que si se produjera la interacción directa entre los reactantes.

Si se parte de esta teoría, surgen una serie de preguntas:

¿Existe un solo catalizador para cada reacción catalítica?

¿Puede una misma sustancia servir de catalizador para varias reacciones?

La experiencia en este campo ha demostrado que muchas reacciones químicas se aceleran utilizando diversos catalizadores. Específicamente, la oxidación catalítica del óxido de azufre (IV) se puede ocurrir

utilizando metales de platino en polvo y óxidos metálicos como el óxido de hierro (III), óxido de vanadio (V).

También una misma sustancia puede servir como catalizador para diferentes reacciones. Por ejemplo, los catalizadores de óxido de hierro (III), así como el platino, sirven como eficientes catalizadores para otras reacciones de oxidación, por ejemplo del amoníaco en óxido de nitrógeno (II).

¿Podría producirse SO_3 en la salida de la chimenea de una industria metalúrgica o petrolera? Es indudable que el material particulado incandescente, que podría estar presente en la salida de una chimenea podría servir de catalizador para que se produzcan cantidades de SO_3 que al interactuar con la humedad atmosférica pueden generar ácido sulfúrico.

Otro tema que inquieta es el relacionado con el envenenamiento de los catalizadores.

En nuestro caso, si el óxido de hierro (III) hubiese contenido una pequeña cantidad de óxido de arsénico (V), la velocidad de reacción hubiese disminuido ostensiblemente y pronto la reacción dejaría de producirse, de esta manera se dice que “se ha producido el envenenamiento del catalizador” y la sustancia que disminuye la velocidad de la reacción catalítica se llama “veneno catalítico”.

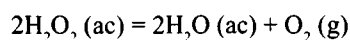
Se podría explicar el envenenamiento del catalizador por la reacción con el veneno y formación de un compuesto más estable que el que se forma por reacción del catalizador con los reactantes iniciales.

En la reacción: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ la velocidad de la reacción directa aumenta con el aumento de la temperatura hasta 400°C (99,2%), sin embargo a partir de esta temperatura el % de conversión empieza a disminuir: a 500°C , es de 93,5%, a 600°C es de 73% y a 1000°C es sólo de 5%.

Laboratorio N°3

Descomposición catalítica del agua oxigenada usando el MnO_2 como catalizador.

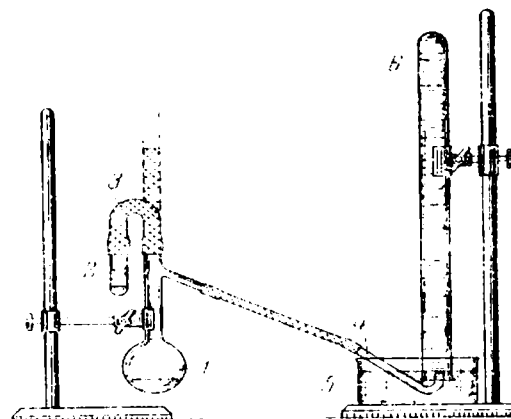
El proceso puede ser representado, de acuerdo a la siguiente reacción química:



Procedimiento:

Se procede a mostrar la siguiente instalación:

Esquema 2. Descomposición del H_2O_2



En el matraz 1 coloque 40ml de H_2O_2 0,2% cuidando de no mojar las paredes del matraz.

Pese en el tubo de ensayo 2 una mezcla (1:1) de 0,10 - 0,12 g de dióxido de manganeso y óxido de hierro (III) en polvo. Una el tubo de ensayo con una manguera de goma 3 a la boca del matraz.

Levante el tubo de ensayo 2 de manera que la mezcla sea depositada en el matraz con H_2O_2 , apenas comience a desprenderse el O_2 comience a tomar el tiempo con un cronómetro.

Cada 60 segundos, lea el volumen desplazado en el tubo de ensayo invertido 6, receptor de O_2 . Mida durante 10 minutos.

Repita el experimento una vez más.

Con los datos del experimento construya un gráfico velocidad de descomposición vs tiempo.

En el eje de las abcisas - tiempo (escala 1min=1seg).

En el eje de las ordenadas - volumen del líquido desplazado (1m l= 1cm).

Los datos del experimento escribalos en una tabla:

	Tiempo, minutos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumen total del O ₂ , en ml.	Exp. 1										
	Exp. 2										
Volumen de O ₂ , en cada min, en ml.	Exp. 1										
	Exp. 2										

Laboratorio N°4

Preparación del amoníaco utilizando polvo de Fe como catalizador.

Procedimiento:

Separadamente en tubos de ensayo A y B:

A. Se prepara una mezcla de 20 partes de Fe en polvo y 1 parte de nitrato de potasio. Se coloca la mezcla en un tubo de ensayo con tapón horadado. Se calienta la mezcla, la reacción produce nitrógeno:



B. Se prepara una mezcla de 20 partes de Fe en polvo y una parte de NaOH. Se coloca la mezcla en un tubo de ensayo con tapón horadado. Se calienta la mezcla. La reacción produce hidrógeno:



C. Al mezclar partes iguales de las mezclas A y B descritas anteriormente, colocarlas en tubo de ensayo y calentarlas, se observará que el nitrógeno y el hidrógeno producidos en ambas reacciones, reaccionaran para producir amoníaco: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

Investigue: a) Cuáles son las condiciones óptimas, de mayor eficiencia de la reacción en estas condiciones.

- Cómo se produce en la industria el amoníaco
- Cuáles son los más eficientes catalizadores usados en la industria.

Conclusiones

- * Se seleccionaron cuatro prácticas de laboratorio, de fácil realización y bajo costo, con el fin de mostrar el fenómeno de catálisis heterogéneo y homogéneo.
- * En cada una de las prácticas se comparó la reacción química en ausencia y en presencia del catalizador.

* Se desarrolló completamente uno de los laboratorios propuestos, el de conversión del SO₂ en SO₃, por la importancia que presenta a la hora de discutir el fenómeno de la lluvia ácida.

Bibliografía

- Agashkof S.S. y Kurkobskii V.A. Algunas interrogantes en la teoría y práctica de la síntesis del amoníaco. Jim Nauka y Prom-nost. [6], 610, 1956.
- Armor J.N. Do you really have a better catalyst? Applied Catalyst A: General, [282], p.1, 2005.
- Berger R., Pérez-Ramírez J., Kapteijn F. and Moulijn J. Catalyst Performance Testing: bed dilution revisited. Chem. Engn.Sci. [57], p. 4921-4932, 2002.
- Boreskof G. K. Catálisis en la producción del ácido sulfúrico. Gostjimizdat. Moscú. 1954.
- Brown-LeMay-Bursten. Química, La Ciencia Central. IX edición. Pearson Educación. México, p. 555-573, 2004.
- Corma A. Serra J.M. Heterogeneous combinatorial catalysis applied to oil refining petrochemistry and fine chemistry. Catalyst Today. [107], p.3, 2005.
- Dunleavy J.K. Improving useful Service Life of Catalysts. Platinum Metal Rev. 50,1, 2006.
- Egorof P.M. Estado y perspectivas del desarrollo de la industria del polietileno. Jim Nauka y Prom-nost. [3], p. 312, 1956.
- Krudjalof B.D. y Sergeyef P.G. Producción del fenol y acetona a partir del isopropilbenceno. Jim Nauka y Prom-nost. [3], p. 281, 1956.
- Matatof Yu. and Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths. Applied A: 231 p. 1-16. 2002.
- Nikolayef L.A. Propiedades catalíticas de compuestos de coordinación de algunos metales. Jim Nauka y Prom-nost. [2], p. 202, 1959.

Panchenkof G.M. y Lebedief B.P. Cinética y Catálisis. Ed. Universidad de Moscú. p 307-361, 1961.

Raymond Chang Química. IV edición. Mc Graw Hill. p. 573-591, 1997.

Sbriat M.I Obtención de aldehídos y alcoholes utilizando la oxosíntesis. Jim Nauka y Prom-nost. [1], 59, 1957.

Semishin V.I. Practicum de Química General. Ed. Jimia. Moscú. p. 83-84, 1957.

Sergeyef P.G., Vinogradof A.A. y Bukreyef L.M. Obtención de glicerina sintética. Jim Nauka y Prom-nost. [3],281, 1956.

Silberberg Química. La naturaleza molecular del cambio y la materia. II edición. Mc Graw Hill. p. 712-728, 2000.