

# CATALISIS PARA LA PROTECCION AMBIENTAL

Recién estrenado el siglo XX, Oswald define el catalizador como "una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos finales"; también anuncia que "el conocimiento científico y el control del fenómeno catalítico llevarán a resultados incalculables en el desarrollo de procesos tecnológicos".



**Jesús Blanco Alvarez**

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica,  
C.S.I.C.  
e-mail: [jblanco@icp.csic.es](mailto:jblanco@icp.csic.es)

junto con el de fabricación de ácido nítrico, puede contabilizarse como el gran aporte de la catálisis al desarrollo de la agricultura moderna.

A lo largo del siglo XX se produce un crecimiento exponencial de procesos catalíticos, principalmente en el área de la química orgánica, que adquieren especial relevancia por su utilización en la fabricación de polímeros y en el sector de pro-

Sin embargo, la utilización industrial de catalizadores a gran escala ya se había iniciado a mediados del siglo XVIII con el proceso de las cámaras de plomo para la fabricación del ácido sulfúrico propuesto por J. Roebuck. Estos desarrollos continúan durante el transcurso del siglo XIX con la puesta en marcha de la fabricación catalítica de diversos compuestos inorgánicos como el cloro, anhídrido carbónico y trióxido de azufre.

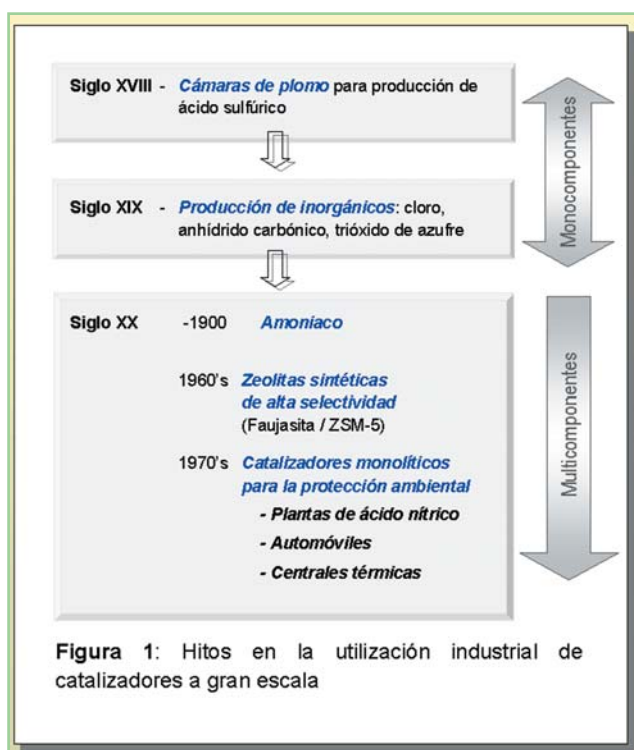
A principios del siglo XX se empiezan a preparar catalizadores más sofisticados multicomponentes cuyo primer resultado de alta significación es la síntesis de Haber para la fabricación de amoníaco. Este proceso,

ducción de combustibles.

Sin duda, los procesos catalíticos más importantes industrialmente son aquellos donde reactivos en fase gaseosa se ponen en contacto con un catalizador sólido al objeto de transformarlos, de forma rápida y eficaz, en otros productos. En este tipo de sistemas - conocidos genéricamente como de catálisis heterogénea - se sigue investigando intensamente en la búsqueda de nuevos catalizadores que optimen la calidad o coste de los productos de la reacción o mejoren sustancialmente el proceso utilizado.

La evolución histórica de los catalizadores sólidos se muestra esquemáticamente en la **Figura 1**.

En efecto, los catalizadores monocomponentes utilizados en el siglo XIX dejan paso a los catalizadores multicomponentes cuyo desarrollo y aplicaciones exige no solamente un profundo conocimiento de diferentes campos de la química y de la física, sino también sólidos conceptos de ingeniería. Por ejemplo, el proceso Haber (1900) se industrializa porque existe la posibilidad técnica de operar a alta presión y temperatura, y la reacción muy exotérmica de oxiclación catalítica de etileno se hace operativa (1964) porque previamente se habían desarrollado los reactores de lecho fluidizado (1941); asimismo la catálisis para la protección ambiental se inicia en los años 70 porque se diseña el catalizador en forma de panal de abeja y ello permite el tratamiento de grandes volúmenes de gas con pequeñas pérdidas de carga. En esta nueva aplicación, se trata, por tanto, no sólo de disponer de un buen catalizador sino de diseñar tanto su estructura como la del reactor donde se llevará a cabo el proceso de depuración. La adecuación del binomio continente-contenido (reactor-catalizador) ha sido y será una de las reglas fundamentales en el desarrollo de estos procesos



**Figura 1:** Hitos en la utilización industrial de catalizadores a gran escala

catalíticos.

En consecuencia, las nuevas unidades catalíticas para la protección ambiental se fundamentan en tres elementos fuertemente interdependientes:

- . Selección de un material con prestaciones catalíticas suficientes para llevar a cabo la eliminación del producto indeseable.
- . Diseño geométrico más adecuado (forma-tamaño) del catalizador con estructura de panal de abeja o monolito.
- . Definición de las condiciones de operación del reactor catalítico donde la depuración deseada se llevará a cabo.

En cuanto a la elección de nuevos materiales catalíticamente activos para un determinado proceso de depuración, existen bases de conocimiento científico que permiten establecer una cierta estrategia fundamentada en determinados criterios de selección. Sin embargo, y a pesar de los grandes avances que conforman hoy el escenario de la catálisis moderna, sigue siendo necesaria la aproximación empírica basada en actuaciones experimentales. No existen, por tanto, fundamentos teóricos suficientes que permitan predecir cuál será el catalizador más adecuado para llevar a cabo un determinado proceso. No obstante, dado el gran desarrollo de las técnicas y metodologías de observación, parece evidente que la catálisis-arte está cediendo terreno en beneficio de la catálisis-ciencia.

La forma y tamaño del catalizador con estructura de panal de abeja es otro de los elementos fundamentales en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos de depuración. El tamaño de las celdas del monolito normalmente está condicionado por la presencia y tamaño de partículas o cenizas en suspensión en el efluente a tratar. La textura porosa del material y el espesor de pared de las celdas del catalizador son parámetros importantes en los procesos de transferencia de masa y calor que hacen posible la transformación deseada. Por otro lado, el diseño y conformación del catalizador debe efectuarse de manera que estos materiales presenten propiedades mecánicas que permitan su utilización en las condiciones del proceso.

El tercer elemento fundamental en el diseño de nuevos procesos catalíticos de depuración es la definición de las características operacionales del reactor que lógicamente vienen enmarcadas por criterios técnicos y económicos. Tanto la selección del catalizador como su forma física y tamaño est n condicionados por las posibilidades de la operación industrial. Se trata ahora de que los tres elementos funcionen armónicamente, de manera que la depuración pueda llevarse a cabo siguiendo los esquemas cinéticos previstos y dentro de los términos aceptables de viabilidad operacional.

Este planteamiento más o menos consolidado se ha ido enriqueciendo a lo largo de los años con nuevos conocimientos y experiencias. Una descripción más

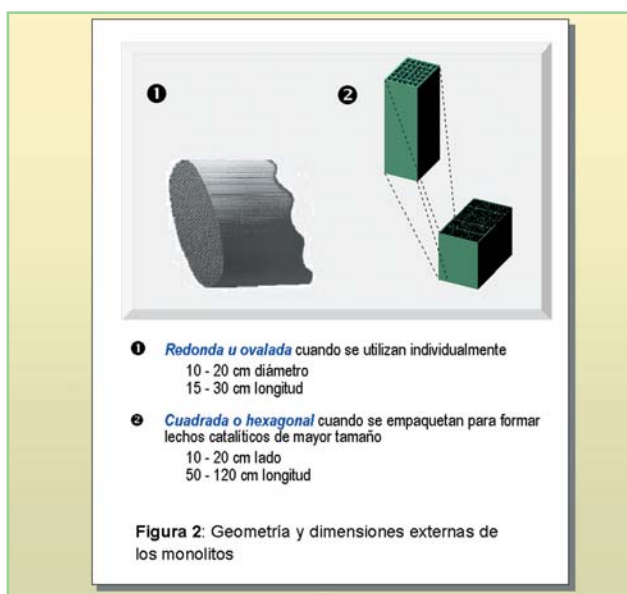
detallada de estos materiales así como su preparación, características de funcionamiento y determinadas aplicaciones se exponen a continuación.

## DESCRIPCIÓN DE LOS MONOLITOS.

Con respecto a los catalizadores monolitos, los más conocidos son los conformados en estructuras unitarias que est n atravesadas longitudinalmente por canales paralelos. A este tipo de catalizadores de flujo paralelo se les conoce con la denominación de panal de abeja (honeycomb) por referencia a la primitiva forma física de su estructura. En el diseño de estos materiales para la protección ambiental se consideran fundamentalmente tres factores: material utilizado, geometría y dimensiones de la sección transversal y geometría y dimensiones externas, cuyos valores dependen de la aplicación específica del catalizador conformado como monolito.

Actualmente se utilizan diversos materiales para la fabricación de monolitos que tratan de responder a los particulares requerimientos del creciente número de sus aplicaciones. Así, en los catalizadores para automóviles donde se precisa alta resistencia al choque térmico, se utiliza cordierita que tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica, mientras que los monolitos metálicos est n más indicados cuando la resistencia al impacto es importante. Por otro lado, la industria química convencional generalmente requiere monolitos cerámicos preparados con materiales de alta superficie específica (20-300 m<sup>2</sup>/g), tales como  $\gamma$ -alúmina, sílice, óxido de titanio, etc., siendo la resistencia al choque térmico o al impacto mecánico menos importante.

El número de canales (celdas) por unidad de superficie de la sección transversal generalmente está comprendido entre 1-100 celdas/cm<sup>2</sup>, con espesores de pared que varían entre 1,4 y 0,2 mm. En cuanto a las dimensiones externas se suelen preparar con longitudes de 10-150 cm y diámetros de 3-30 cm. La sección transversal, **Figura 2**, es preferiblemente redonda u ovalada



cuando se utilizan individualmente (por ejemplo, para su aplicaci3n en autom3viles) y cuadrada o hexagonal cuando se empaquetan para formar lechos catalíticos de mayor tamaño, en unidades de depuraci3n industriales.

La combinaci3n de las tres variables de diseño arriba comentadas da lugar a la obtenci3n de monolitos con diferentes valores de los parámetros siguientes:

- Superficie geométrica.
- Fracci3n de huecos.
- Diámetro hidráulico.
- Densidad específica.

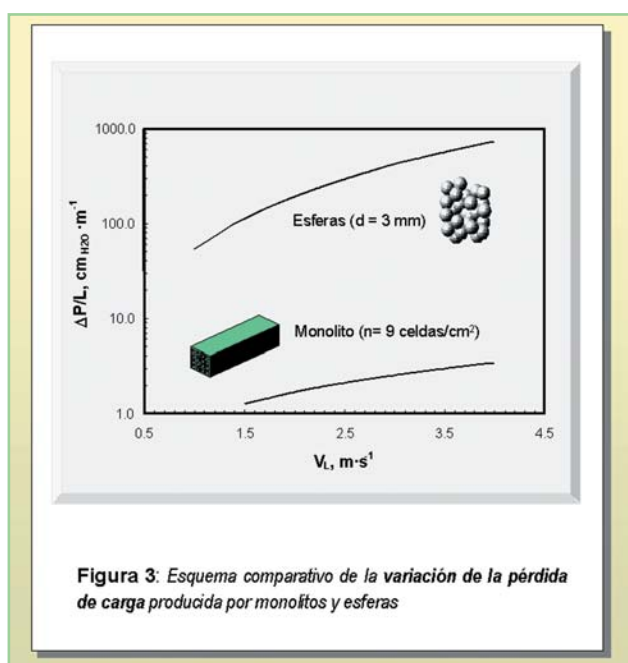
Estos valores son de gran importancia en el proceso de depuraci3n pues condicionan la fluidodinámica del sistema e intervienen directamente en el fen3meno superficial de la Catálisis.

Otro aspecto de gran interés de estas estructuras es la reducida resistencia que ofrecen al paso del gas a su través. En la **Figura 3** se compara, de forma esquemática la pérdida de carga que producen esferas de diferente diámetro, con la que tiene lugar utilizando monolitos en condiciones equivalentes. Efectivamente la ca da de presi3n que se produce en los monolitos es netamente inferior a la que tendría lugar en sistemas semejantes utilizando esferas con un diámetro tal que su superficie geométrica fuera equivalente. Concretamente, según se aprecia en la **Figura 3**, la diferencia es de dos 3rdenes de magnitud.

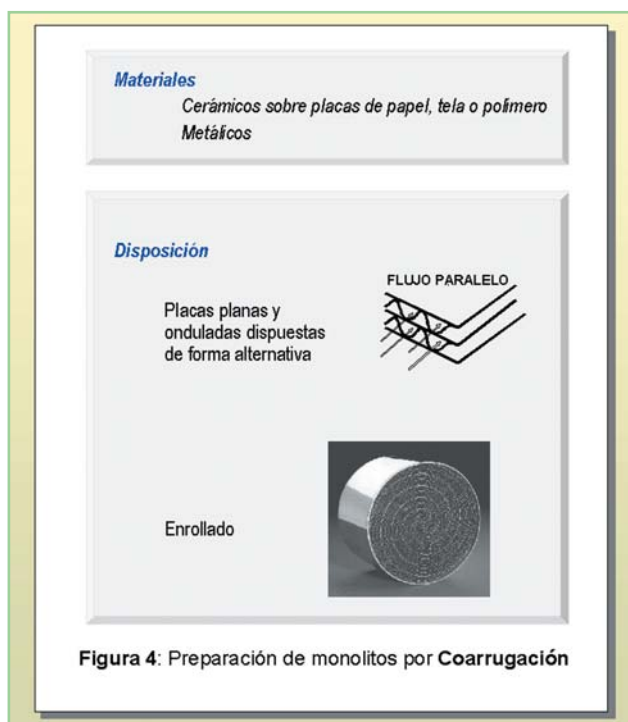
También es interesante destacar los bajos valores de dispersi3n m sica tanto axial como radial en los flujos reales que tienen lugar en reactores que utilizan monolitos. Este aspecto puede suponer ventajas significativas en algunas reacciones donde la selectividad es un factor de importancia pues en ningún caso se pretende transformar un producto indeseable en otro de mayor toxicidad. Sin embargo, conviene señalar que en relaci3n a la transferencia de calor, también existen limitaciones en cuanto a los perfiles radiales por lo que los monolitos estarán pr3ximos a reactores de comportamiento adiabático; este fen3meno puede suponer un inconveniente en reacciones muy exotérmicas que exigirán diseño de reactores multilechos que incorporen sistemas de refrigeraci3n para mantener la temperatura de los gases dentro de valores adecuados.

#### PREPARACI3N DE LOS MONOLITOS.

En la técnica de coarrugaci3n los monolitos metálicos se conforman de manera que hojas metálicas planas y onduladas se disponen alternativamente, para posteriormente ser enrollados dando lugar a monolitos con estructura semejante a la mostrada en la **Figura 4**. A veces estos monolitos metálicos se transforman posteriormente en cerámicos; un caso t pico es la preparaci3n de monolitos de  lmina mediante oxidaci3n de monolitos de aluminio, previamente fabricados.



**Figura 3:** Esquema comparativo de la variaci3n de la pérdida de carga producida por monolitos y esferas



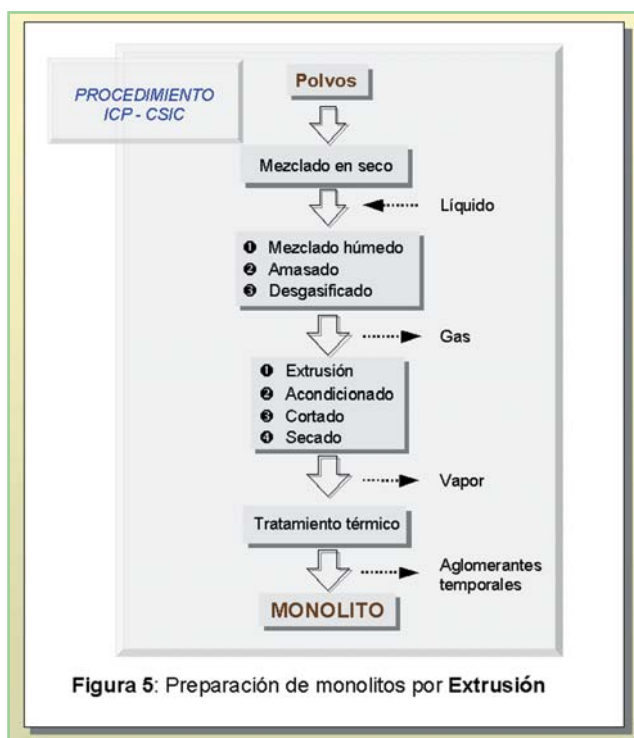
**Figura 4:** Preparaci3n de monolitos por Coarrugaci3n

A pesar de la gran flexibilidad del procedimiento anteriormente descrito, la técnica de extrusi3n es, sin duda, el método más utilizado en la preparaci3n de monolitos debido a su menor coste.

En esta técnica, **Figura 5**, se preparan masas plásticas mezclando polvo fino de los materiales base con aditivos, especialmente aglomerantes, plastificantes y lubricantes en un vehículo generalmente acuoso. La masa se procesa en una extrusora provista de boquilla de diseño especial para obtener las estructuras monolíticas.

El material conformado se seca cuidadosamente y se somete a tratamiento térmico. Las dificultades técnicas





del procedimiento aumentan con el diámetro del monolito, de forma que esta dimensión suele estar limitada a los 20-30 cm.

## PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOLITOS.

Los métodos de preparación de los catalizadores con estructura de panal de abeja o monolitos pueden integrarse en tres grandes grupos:

- Másicos: los monolitos se preparan directamente con material catalíticamente activo.
- Impregnados: los compuestos catalíticamente activos se depositan sobre el soporte-monolito previamente conformado.
- Recubiertos: los compuestos catalíticamente activos se depositan sobre el monolito-soporte con ayuda de un material de alta porosidad que sirve de interfase.

Los catalizadores másicos se preparan incorporando todos los componentes o precursores del catalizador en etapas anteriores a su conformado. En general son catalizadores de óxidos metálicos o de otros compuestos de bajo coste, pues parte de ellos quedarán embutidos dentro de la estructura del monolito con escasas posibilidades de llevar a cabo su función catalítica.

La preparación de los catalizadores impregnados se realiza por depósito de los materiales activos sobre monolitos-soporte previamente fabricados. Los métodos de impregnación son semejantes a los utilizados con soportes convencionales, si bien cuando la superficie específica del monolito es relativamente baja se recurre al procedimiento de impregnaciones sucesivas, con objeto de lograr la concentración de fase activa deseada.

En otras ocasiones la porosidad de los monolitos-soporte no es suficiente ( $0,1-1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) para contener las fases activas que se pretende depositar sobre su superficie; en estos casos, se recubre el material con un compuesto de elevada superficie específica ( $100-200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que tiene como función principal posibilitar el posterior anclaje de los compuestos activos. Estos recubrimientos suelen asimismo mejorar la estabilidad térmica y la resistencia al envenenamiento químico de los catalizadores. La preparación de los monolitos-soporte recubiertos suele llevarse a cabo por inmersiones sucesivas en suspensiones acuosas de determinados materiales. En general, se utilizan coloides de alúmina, sílice, zeolitas u otros semejantes; estos materiales suelen mezclarse con nitratos de aluminio o magnesio por su función como adhesivos y con óxidos o hidróxidos de dichos metales que proporcionarán espesor y cuerpo al recubrimiento. Estas suspensiones se emplean muy diluidas para conseguir mejores adherencias y evitar, asimismo, que alguna de las celdas pueda quedar ocluida en la etapa de drenado que sigue a la de inmersión.

Los monolitos-soporte recubiertos, que suelen tener una superficie específica de  $5-50 \text{ m}^2/\text{g}$ , deben presentar un recubrimiento uniforme y ser suficientemente estables térmicamente; la preparación de catalizadores a partir de estos materiales generalmente se lleva a cabo utilizando procedimientos de impregnación convencionales.

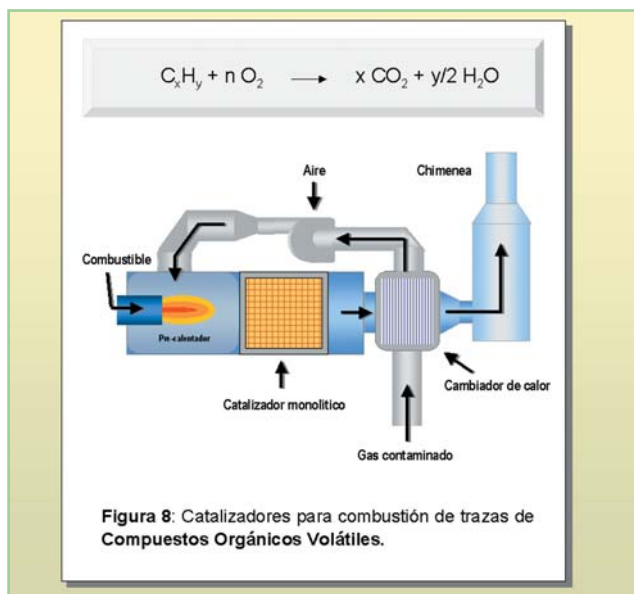
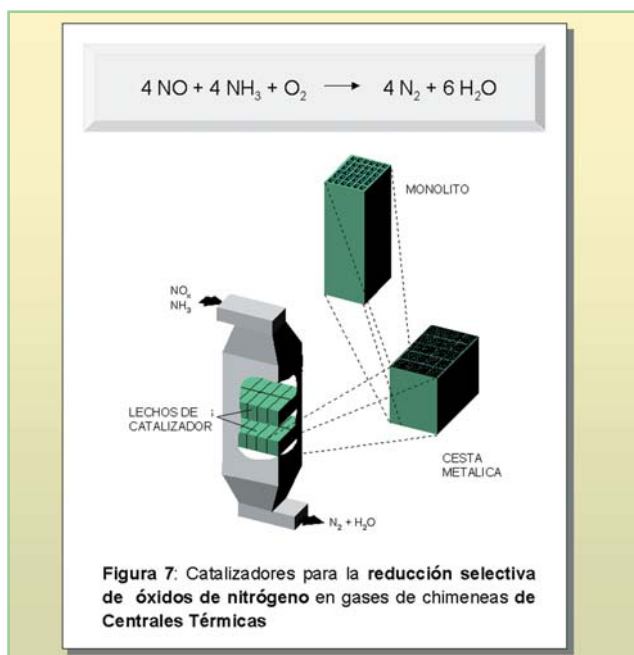
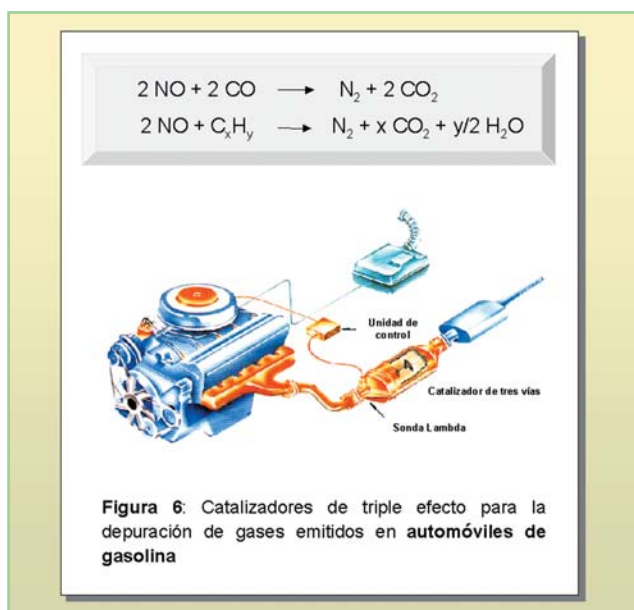
## APLICACIONES DE LOS CATALIZADORES MONOLITOS.

Las características más singulares de las unidades que operan con los catalizadores monolitos con estructura de panal de abeja pueden concretarse en los puntos siguientes:

- El paso de los gases a su través se produce con una pérdida de carga muy pequeña.
- El catalizador presenta una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.
- El flujo de gases es muy uniforme con bajos valores de dispersión axial.
- Se comportan como sistemas casi adiabáticos por ser muy reducida la transmisión de calor radial.
- Evitan prácticamente las limitaciones causadas por fenómenos de difusión interna, debido al pequeño espesor de las paredes de la estructura del catalizador monolito.
- Evitan o reducen los problemas causados por tapnamientos o por formación de canales preferentes.

A continuación se exponen algunos ejemplos significativos que muestran la realidad industrial de este tipo de catalizadores:

- **Reducción de los gases de escape de automóviles de gasolina.**- El primer gran desarrollo de los catalizadores conformados en panal de abeja se produce mediada la década de los setenta en su aplicación para



la descontaminación de los gases emitidos por los automóviles. Este catalizador denominado de tres vías o de triple efecto es capaz de hacer reaccionar los compuestos oxidantes con los reductores de forma muy eficaz cuando la unidad de control, **Figura 6**, equilibra la combustión de forma que las cantidades de gases de escape oxidantes y reductores son equivalentes.

Los catalizadores de tres vías que se utilizan están compuestos físicamente por un monolito de cordierita, perforado por unos 60 canales horizontales por cada centímetro cuadrado, con espesores de pared de 0,15-0,20 mm, recubierto hasta el 20% en peso con alúmina estabilizada e impregnado con metales nobles. El volumen de esta estructura catalítica es de alrededor de 1,2 litros y su contenido en metales preciosos de aproximadamente 1,3 gramos.

• **Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno.-** De los diferentes sistemas desarrollados para la eliminación de los óxidos de nitrógeno emitidos por las centrales térmicas y plantas de fabricación de ácido nítrico, los más utilizados en la actualidad son los basados en la Reducción Catalítica Selectiva, donde se emplea amoníaco como agente reductor con carácter selectivo, dado que dicho compuesto, en presencia de oxígeno, reacciona preferentemente con los óxidos de nitrógeno transformándolos en nitrógeno y agua. La utilización en estos procesos de catalizadores con configuración convencional plantea dos graves inconvenientes: por un lado, la pérdida de carga que se produce al pasar los gases a tratar a su través (una central térmica de tamaño medio emite alrededor de 1.000.000 Nm<sup>3</sup>/h de gases) y por otro el taponamiento del lecho catalítico provocado por la acumulación de las cenizas volantes. La solución tecnológica adoptada mayoritariamente para resolver estos problemas ha sido la utilización de reactores de flujo paralelo.

En la **Figura 7** se muestra un esquema del diseño de un reactor para esta aplicación, cuyo catalizador está formado por dos lechos que contienen 10 cestas metálicas que a su vez alojan 20 monolitos cada una.

En general, los catalizadores son másicos y están preparados con un soporte de óxido de titanio que lleva incorporados óxidos de vanadio y wolframio.

• **Combustión catalítica.-** La combustión catalítica es un proceso de oxidación que transforma materiales combustibles en anhídrido carbónico y vapor de agua, mediante la acción de un catalizador y sin aparición de llama. La tecnología basada en estos sistemas sirve industrialmente tanto para la generación de energía térmica como para la purificación de corrientes gaseosas. Recientemente, se están utilizando catalizadores-monolitos con sustrato cerámico en sistemas que operan a temperaturas elevadas, mientras que los de sustrato metálico se están empleando cuando se necesita alta resistencia al choque mecánico o térmico.

Los catalizadores de base cerámica suelen fabricarse

con monolitos de mullita o cordierita que generalmente se recubren con  lmina estabilizada y posteriormente se impregnan con platino, paladio, níquel o combinación de estos metales. En la **Figura 8** se muestra un esquema simplificado de un reactor diseñado para la eliminación de contaminantes por combustión catalítica. El gas contaminado se precalienta con los gases de salida antes de pasar a través del catalizador, en ocasiones, el escaso valor calórico de los gases a tratar hace necesario disponer de un quemador de gases licuados a la entrada del reactor.

## CONCLUSIÓN.

La depuración de efluentes industriales se caracteriza por la necesidad de tratamiento de grandes volúmenes y porque los compuestos indeseables a eliminar est n presentes a muy bajas concentraciones; frecuentemente este planteamiento se complica por la presencia de cenizas o partículas sólidas en el efluente a tratar. En estas situaciones, el desarrollo de catalizadores monolitos, conformados con estructura de panal de abeja, ha permitido minimizar las dificultades operacionales y diseñar sistemas de depuración de altas prestaciones.

# Congreso

Segunda  poca Octubre-Diciembre 2003

30

Anales de la Real Sociedad Española de Química



**Fr hjahrssymposium 2004**  
JCF-Heidelberg





**Fr hjahrssymposium 2004**  
JCF-Heidelberg





**GDCh-JCF**  
**Fr hjahrssymposium**  
**Heidelberg 2004**

**Younger Chemists'**  
**International Conference**

**GDCh-JCF**  
**Fr hjahrssymposium**  
**Heidelberg 2004**

**March 31<sup>st</sup> - April 3<sup>rd</sup> 2004**

[www.fruehjahrssymposium2004.de](http://www.fruehjahrssymposium2004.de)

[www.fruehjahrssymposium2004.de](http://www.fruehjahrssymposium2004.de)

Following the previous Younger Chemists' conferences, the annual spring meeting of the younger chemists' branch of the German Chemical Society (GDCh-JCF) will be held at the University of Heidelberg from March 31<sup>st</sup> to April 3<sup>rd</sup> 2004. We are delighted to invite younger international chemists to present their scientific work in form of posters and short talks and benefit from our comprehensive program.

- limited to 200 participants
- keynote speakers and selected short talks
- comprehensive social program
- guaranteed youth hostel accommodation within the registration deadline (January 25<sup>th</sup> 2004)
- limited number of scholarships

For further information see our conference webpage .

Chairpersons of JCF-Heidelberg

Daniel D'Souza, [daniel.dsouza@urz.uni-heidelberg.de](mailto:daniel.dsouza@urz.uni-heidelberg.de)  
 Marc R der, [marc.roeder@urz.uni-heidelberg.de](mailto:marc.roeder@urz.uni-heidelberg.de)  
 Gabriela Schäfer, [gabriela.schaefer@urz.uni-heidelberg.de](mailto:gabriela.schaefer@urz.uni-heidelberg.de)