

Fundamentos de Catálisis Heterogénea

Unidad 5: EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO CATALÍTICO

Dra. Laura Díaz Rodríguez
Dr. Douglas Jimmy Escalante Ayala
Dra. Karina Elvira Rodríguez Espinoza

Estructura

5.1. Reactividad y Selectividad.

5.1.1. Reactividad.

5.1.2. Selectividad.

5.1.3. Reacciones específicas para evaluar reactividad y selectividad.

5.1.4. Ejemplos de evaluación de la conversión catalítica.

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica.

5.1.6. Ejemplos de evaluación de la selectividad.

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración.

5.2.1. Estabilidad.

5.2.2. Desactivación.

5.2.3. Regeneración.

5.2.4. Reacciones para evaluar estabilidad, desactivación y regeneración.



Estructura

5.3. Metodologías de evaluación.

5.3.1. Parámetros clave medidos.

5.3.2. Ejemplo aplicado: FCC (Craqueo Catalítico de Gasóleos).

5.3.3. Consideraciones avanzadas.

5.3.4. Evaluación Experimental.

5.4. Reacciones Modelo para Evaluación Catalítica.

5.4.1. Reacciones de Prueba Comunes.

5.4.2. Instrumentación y técnicas de evaluación.

5.5. Resumen Visual: Evaluación del Desempeño Catalítico.

5.5.1. Ejemplos Clave de Reacciones Modelo.

5.5.2. Técnicas de Evaluación por Propiedad.

5.1. Reactividad y Selectividad

- ❖ ¿Qué implica evaluar el desempeño catalítico?
- ❖ La evaluación del desempeño catalítico busca determinar qué tan eficaz, selectivo y duradero es un catalizador en una reacción química específica. Esto incluye:
 - Actividad catalítica o Reactividad: ¿Qué tan rápido convierte los reactivos en productos?
 - Selectividad: ¿Qué proporción del producto deseado se obtiene frente a subproductos?
 - Estabilidad: ¿Mantiene su rendimiento con el tiempo?
 - Desactivación: ¿Se pierde actividad con el tiempo?
 - Regenerabilidad: ¿Puede recuperarse tras la desactivación?
- ❖ Conceptos clave en la evaluación del desempeño catalítico, que son fundamentales para entender cómo funcionan los catalizadores en procesos químicos industriales y de investigación.
- ❖ Estos dos parámetros definen la eficiencia química de un catalizador:



5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.1. Reactividad

- ❖ Mide la capacidad del catalizador para acelerar una reacción. Se evalúa a través de la conversión del reactivo principal bajo condiciones controladas (temperatura, presión, flujo, etc.).
 - **Conversión (%)**: Porcentaje del reactivo que se transforma en productos.
 - **Se expresa como**:

$$\text{Conversión} = \left(\frac{\text{mol de reactivo consumido}}{\text{mol de reactivo alimentado}} \right) \times 100\%$$

- **Velocidad de reacción**: Mol de reactivo convertido por unidad de tiempo y masa o volumen del catalizador.
- **TOF (Turnover Frequency)**: número de moles de reactivo convertidos por mol de sitio activo y por unidad de tiempo.



5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.1. Reactividad

Factores que afectan la reactividad:

- Temperatura y presión de operación.
- Área superficial del catalizador.
- Naturaleza química del soporte y la fase activa.

Un catalizador con alta reactividad convierte más reactivo en menos tiempo.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.2. Selectividad

- ❖ Indica qué tan bien el catalizador favorece la formación de un producto deseado frente a otros posibles productos secundarios. Es crucial en reacciones múltiples o competitivas.
 - Se expresa como:

$$\text{Selectividad} = \left(\frac{\text{mol de producto deseado formado}}{\text{mol de reactivo convertido}} \right) \times 100\%$$

- **Ejemplo:** En la oxidación selectiva del propano, se desea ácido acrílico y no CO₂.

En laboratorios como el de Procesos Catalíticos de FIUBA-CONICET, se utilizan reactores de flujo tipo pistón para simular condiciones industriales y medir estos parámetros con precisión.



5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.3. Reacciones específicas para evaluar reactividad y selectividad

Oxidación de monóxido de carbono ($\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$)

- ❖ Muy usada para catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Au).
- ❖ Permite estudiar la actividad a bajas temperaturas y la resistencia al envenenamiento por CO.

Hidrogenación de etileno o acetileno ($\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$)

- ❖ Evalúa la capacidad hidrogenante y la selectividad hacia productos saturados.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.3. Reacciones específicas para evaluar reactividad y selectividad

Deshidrogenación de etanol o isopropanol

- ❖ Útil para catalizadores de óxidos metálicos (Cu, Zn, Fe).
- ❖ Permite distinguir entre rutas de deshidratación y deshidrogenación.

Craqueo catalítico de hidrocarburos pesados (FCC)

- ❖ Se usa en refinerías para evaluar catalizadores tipo zeolita.
- ❖ Mide conversión, selectividad a gasolina, gases ligeros y formación de coque.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.3. Reacciones específicas para evaluar reactividad y selectividad

Síntesis de metanol ($\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$)

- ❖ Reacción sensible a la estructura y composición del catalizador.
- ❖ Ideal para estudiar estabilidad y regeneración en ciclos largos.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.4. Ejemplos de evaluación de la conversión catalítica

1. Conversión de propano en oxidación parcial

- Se mide el porcentaje de propano transformado en productos como ácido acrílico.
- Ejemplo: A baja conversión (~10-15%), se obtiene mayor selectividad hacia ácido acrílico; al aumentar la conversión (~40%), la selectividad disminuye.

2. Conversión de CO₂ a metanol

- Se analiza cuánta cantidad de CO₂ se convierte en metanol bajo condiciones específicas.
- Ejemplo: Catalizadores Cu-Zr-Ga muestran conversiones superiores al 20% en presencia de galio, con alta selectividad hacia metanol.



5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.4. Ejemplos de evaluación de la conversión catalítica

3. Deshidrogenación de propano a propileno

- Se mide la fracción de propano que se convierte en propileno.
- Ejemplo: A 350 °C, se alcanza una conversión de ~12.5%, con selectividad hacia propileno cercana al 90%.

4. Conversión en reacciones de hidrodesulfuración

- Se evalúa la transformación de compuestos sulfurados en hidrocarburos libres de azufre.
- Ejemplo: Catalizadores de Co-Mo sobre alúmina logran conversiones superiores al 95% de dibenzotiofeno.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.4. Ejemplos de evaluación de la conversión catalítica

5. Conversión en reformado de metano con vapor

- Se mide la cantidad de metano transformado en H_2 y CO .
- Ejemplo: Catalizadores de Ni sobre ceria-zirconia alcanzan conversiones de metano de hasta 80% a 700 °C.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

1. Análisis químico de corrientes de entrada y salida

- Se mide la concentración del reactivo antes y después de la reacción.
- Se calcula la conversión como:

$$\text{Conversión} = \frac{C_{\text{entrada}} - C_{\text{salida}}}{C_{\text{entrada}}}$$

- Técnicas comunes: cromatografía de gases (GC), espectroscopía UV-Vis, titulación química.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

2. Cromatografía (GC, HPLC)

- Se cuantifican los reactivos y productos mediante separación analítica.
- Se calcula conversión a partir de áreas de picos.

3. Uso de reactores de laboratorio

- **Reactores tipo cesta (mezcla perfecta):** permiten obtener datos cinéticos en condiciones isotermas y sin gradientes de concentración.
- **Reactores de lecho fijo (flujo pistón):** se mide la conversión a lo largo del lecho catalítico, ideal para estudios diferenciales.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

4. Métodos cinéticos diferenciales e integrales

- **Diferenciales:** se obtienen velocidades de reacción a partir de pequeñas conversiones.
- **Integrales:** se ajustan modelos cinéticos a datos de conversión en función del tiempo espacial (W/F).

5. Balance de materia

- Se aplica el principio de conservación de masa para calcular la conversión a partir de flujos molares.
- Ejemplo en reactor continuo:

$$F_{A0} \cdot X_A = \text{mol de } A \text{ reaccionados por unidad de tiempo}$$



5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

6. Modelado computacional

- Se simulan perfiles de conversión usando software de simulación de reactores (COMSOL, Aspen Plus).
- Útil para validar resultados experimentales y optimizar condiciones.

7. Evaluación por espectroscopía in situ

- Técnicas como FTIR o Raman permiten seguir la evolución de reactivos y productos en tiempo real.
- Se puede calcular conversión directamente desde los espectros.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

Métodos para evaluar la conversión catalítica ventajas y desventajas

1. Análisis químico de corrientes de entrada y salida

❖ Ventajas:

- Simple y directo.
- Aplicable a sistemas homogéneos y heterogéneos.

❖ Desventajas:

- Requiere técnicas analíticas precisas.
- Puede haber interferencias en la medición.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

Métodos para evaluar la conversión catalítica ventajas y desventajas

2. Cromatografía (GC, HPLC)

- ❖ Ventajas:
 - Alta precisión
 - Permite evaluar conversión y selectividad simultáneamente
- ❖ Desventajas:
 - Equipos costosos.
 - Requiere calibración y estándares.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

Métodos para evaluar la conversión catalítica ventajas y desventajas

3. Reactores de laboratorio (cesta, lecho fijo)

- ❖ Ventajas:
 - Permite estudiar cinética.
 - Control sobre variables.
- ❖ Desventajas:
 - Requiere diseño experimental cuidadoso.
 - Posibles gradientes de concentración.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

Métodos para evaluar la conversión catalítica ventajas y desventajas

4. Métodos cinéticos (diferenciales/integrales)

- ❖ Ventajas:
 - Permite modelar el sistema.
 - Útil para diseño de reactores.
- ❖ Desventajas:
 - Requiere múltiples experimentos.
 - Complejidad matemática.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

Métodos para evaluar la conversión catalítica ventajas y desventajas

5. Balance de materia

- ❖ Ventajas:
 - Aplicable a reactores continuos.
 - Útil en simulaciones.
- ❖ Desventajas:
 - Requiere datos precisos de flujo.
 - Sensible a errores acumulativos.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.5. Métodos para evaluar la conversión catalítica

Métodos para evaluar la conversión catalítica ventajas y desventajas

6. Evaluación por espectroscopía in situ

- ❖ Ventajas:
 - Información dinámica.
 - No destructivo.
- ❖ Desventajas:
 - Equipos especializados.
 - Interpretación compleja.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.6. Ejemplos de evaluación de la selectividad

1. Oxidación selectiva de propano

- ❖ Se mide la conversión de propano y la proporción de productos como ácido acrílico (AA).
- ❖ Ejemplo: Un catalizador A4-4d mostró una selectividad de ~30% hacia AA a baja conversión (10-15%), pero esta cayó a ~10% cuando la conversión aumentó a 40%.

2. Deshidrogenación de propano a propileno

- ❖ Se evalúa cuánta cantidad de propano se convierte en propileno sin formar subproductos.
- ❖ Ejemplo: A 350 °C, la conversión de propano se mantuvo en ~12.5%, mientras que la selectividad hacia propileno disminuyó ligeramente.



5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.6. Ejemplos de evaluación de la selectividad

3. Síntesis de metanol a partir de CO₂

- ❖ Se analiza la proporción de metanol formado frente a otros productos como CO o agua.
- ❖ Ejemplo: Catalizadores Cu-Zr-Ga mostraron mayor selectividad hacia metanol en condiciones de isoconversión, especialmente cuando se incorporó galio por intercambio iónico.

4. Hidrogenación selectiva de alquinos

- ❖ Se usa el catalizador de Lindlar para convertir alquinos en alquenos sin hidrogenar los enlaces dobles adicionales.
- ❖ Ejemplo: R-C≡C-R' + H₂ → R-CH=CH-R' (con Pd/Lindlar).

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.6. Ejemplos de evaluación de la selectividad

5. Catálisis Fischer-Tropsch con Fe/SiO₂

- ❖ Se evalúa la formación de parafinas, olefinas y alcoholes frente a productos no deseados como metano o coque.
- ❖ Ejemplo: Se comparan las selectividades bajo condiciones estándar para distintos catalizadores de hierro, observando cómo la estructura influye en la distribución de productos.

6. Oxidación selectiva de alcoholes

- ❖ Se emplea VO (acac)₂ para oxidar alcoholes primarios a aldehídos sin afectar otras funciones.
- ❖ Ejemplo: R-CH₂OH + O₂ → R-CHO + H₂O.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica

1. Análisis de productos por cromatografía

- ❖ Se utiliza cromatografía de gases (GC) o líquida (HPLC) para identificar y cuantificar los productos de reacción.
- ❖ Permite calcular la *selectividad* como:

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{mol de producto deseado}}{\text{mol total de productos}}$$

2. Espectroscopía infrarroja (FTIR) y Raman

- ❖ Detecta especies intermedias o productos en tiempo real.
- ❖ Útil para estudiar mecanismos y rutas selectivas.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica

3. Estudios de conversión vs. selectividad

- ❖ Se evalúa cómo cambia la selectividad con el grado de conversión del reactivo.
- ❖ Ideal para identificar condiciones óptimas de operación.

4. Reacciones de prueba con sustratos modelo

- ❖ Se usan moléculas específicas para estudiar la preferencia del catalizador por ciertos enlaces o grupos funcionales.
- ❖ Ejemplo: hidrogenación selectiva de alquinos frente a alquenos.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica

5. Modelado cinético y simulaciones computacionales

- ❖ Se aplican modelos como Langmuir-Hinshelwood o Mars-van Krevelen para entender rutas de reacción.
- ❖ Herramientas como DFT (teoría del funcional de la densidad) permiten predecir selectividad a nivel molecular.

6. Evaluación isotópica

- ❖ Se emplean reactivos marcados (por ejemplo, con ^{13}C o D) para rastrear rutas de reacción y productos formados.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica

Métodos para evaluar la selectividad catalítica ventajas y desventajas

1. Análisis de productos por cromatografía

- ❖ Ventajas:
 - Alta precisión, permite evaluar conversión y selectividad simultáneamente.
- ❖ Desventajas:
 - Requiere calibración, equipos costosos.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica

Métodos para evaluar la selectividad catalítica ventajas y desventajas

2. Espectroscopía infrarroja (FTIR) y Raman

- ❖ Ventajas:
 - No destructivo, útil para estudiar mecanismos.
- ❖ Desventajas:
 - Interpretación compleja, sensibilidad limitada para mezclas complejas.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica

Métodos para evaluar la selectividad catalítica ventajas y desventajas

3. Estudios de conversión vs. selectividad

- ❖ Ventajas:
 - Permite optimizar condiciones de operación.
- ❖ Desventajas:
 - Requiere múltiples experimentos, puede ser afectado por efectos secundarios.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica

Métodos para evaluar la selectividad catalítica ventajas y desventajas

4. Reacciones de prueba con sustratos modelo

- ❖ Ventajas:
 - Permite estudiar grupos funcionales específicos.
- ❖ Desventajas:
 - No siempre representa sistemas reales, resultados limitados.

5.1. Reactividad y Selectividad

5.1.7. Métodos para evaluar la selectividad catalítica

Métodos para evaluar la selectividad catalítica ventajas y desventajas

5. Modelado cinético y simulaciones computacionales

- ❖ Ventajas:
 - Ahorra tiempo experimental, útil para diseño racional.
- ❖ Desventajas:
 - Requiere conocimientos técnicos y software especializado.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.1. Estabilidad

- ❖ Se refiere a la capacidad del catalizador de mantener su actividad y selectividad a lo largo del tiempo, bajo condiciones operativas reales. Factores como temperatura, presión y composición de la alimentación influyen directamente. Se mide a través de:
 - Pruebas de largo plazo (varias horas o días).
 - Ensayos cíclicos (con paradas y arranques repetidos).

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.1. Estabilidad

Evaluación de la Estabilidad

- ❖ Para evaluar la estabilidad de un catalizador, se utilizan distintos enfoques experimentales que permiten detectar pérdida de actividad, cambios físicos o químicos, y comportamiento tras regeneraciones.
- ❖ Uno de los métodos más comunes es realizar pruebas de reutilización, en las cuales se emplea el mismo catalizador en múltiples ciclos de reacción para observar si su rendimiento disminuye con el tiempo.
- ❖ También se pueden aplicar ensayos de envejecimiento térmico, donde el catalizador se somete a temperaturas elevadas durante largos períodos para verificar su resistencia estructural.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.1. Estabilidad

Evaluación de la Estabilidad

- ❖ Otro enfoque clave es el análisis de lixiviación, que permite detectar si los componentes activos del catalizador se disuelven en el medio de reacción, lo cual puede comprometer su eficacia.
- ❖ Para comprender mejor los cambios físicos y químicos tras la reacción, se realiza caracterización fisicoquímica post-reacción mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía FTIR o microscopía electrónica (TEM).
- ❖ Además, se emplean pruebas de actividad prolongada (Time-on-stream) en reactores continuos, donde se monitorea la conversión durante largos períodos para identificar procesos de desactivación gradual.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.1. Estabilidad

Evaluación de la Estabilidad

- ❖ En caso de que el catalizador pierda eficacia, se pueden aplicar técnicas de regeneración como lavado o calcinación, y luego evaluar si recupera su actividad original.
- ❖ Por último, se realiza análisis mecánico del soporte para verificar que no haya cambios físicos importantes, como pérdida de dureza o integridad estructural, especialmente tras ciclos térmicos o químicos.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.1. Estabilidad

Métodos para evaluar la estabilidad

3. Caracterización estructural antes y después

- ❖ Técnicas como DRX, BET, SEM/TEM y TGA permiten detectar cambios físicos o químicos.
- ❖ Se comparan parámetros como área superficial, tamaño de poro y dispersión metálica.

4. Evaluación en condiciones extremas

- ❖ Se expone el catalizador a temperaturas, presiones o atmósferas agresivas.
- ❖ Se mide su resistencia a sinterización, lixiviación o colapso estructural.



5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.1. Estabilidad

Métodos para evaluar la estabilidad

5. Simulación acelerada de envejecimiento

- ❖ Se usan protocolos intensivos para simular años de uso en días.
- ❖ Muy útil en desarrollo de catalizadores industriales.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.1. Estabilidad

Métodos para evaluar la estabilidad

Ejemplo práctico: ETS-10

- ❖ El catalizador ETS-10, un titanosilicato microporoso, ha demostrado alta estabilidad térmica y química, incluso en condiciones severas. Su estructura rígida y porosidad lo hacen ideal para procesos exigentes.
- ❖ ¿Qué se busca en un catalizador estable?

Propiedad	Indicador de estabilidad
Actividad sostenida	Conversión constante
Estructura conservada	DRX sin cambios
Área superficial estable	BET sin pérdida
Baja lixiviación	ICP sin metales disueltos
Resistencia mecánica	Sin fracturas visibles



5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.2. Desactivación

Es la pérdida progresiva de actividad catalítica. Puede deberse a:

- ❖ **Envenenamiento:** Adsorción irreversible de impurezas (como compuestos de azufre).
 - **Ejemplo:** Reformado con vapor en presencia de azufre.
- ❖ **Sinterización:** Pérdida de área superficial por aglomeración de partículas a altas temperaturas. Fusión o crecimiento de partículas metálicas.
 - **Ejemplo:** Metales nobles a alta temperatura.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.2. Desactivación

- ❖ **Ensuciamiento (coquización):** Depósitos de carbono que bloquean los sitios activos.
 - **Ejemplo:** Craqueo catalítico, deshidratación de alcoholes.
- ❖ **Pérdida de fase activa:** por lixiviación, volatilización o reacción.
 - **Ejemplo:** Catalizadores heterogéneos en medios líquidos.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.2. Desactivación

Métodos para evaluar la desactivación

1. Pruebas de actividad prolongada (Time-on-stream)

- ❖ Se mide la conversión o selectividad a lo largo del tiempo.
- ❖ Una caída progresiva indica desactivación.

2. Caracterización post-reacción

Se compara el catalizador fresco con el usado mediante:

- ❖ DRX (difracción de rayos X)
- ❖ BET (área superficial)

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.2. Desactivación

Métodos para evaluar la desactivación

- ❖ FTIR/Raman (grupos funcionales)
- ❖ SEM/TEM (morfología)
- ❖ TGA (estabilidad térmica)

3. Análisis de lixiviación

- ❖ Se detectan metales o especies activas en el medio de reacción por ICP-OES o AAS

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.2. Desactivación

Métodos para evaluar la desactivación

4. Regeneración y reactivación

- ❖ Se somete el catalizador a lavado, calcinación o tratamiento químico.
- ❖ Se evalúa si recupera su actividad original.

5. Modelado cinético de desactivación

- ❖ Se ajustan modelos matemáticos para describir la pérdida de actividad con el tiempo.
- ❖ Ejemplo: cinética de pérdida de área de zeolita en FCC.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.2. Desactivación

Métodos para evaluar la desactivación

Ejemplo práctico

- ❖ En catalizadores de FCC, se ha evaluado la desactivación por impregnación cíclica de metales como níquel y vanadio, observando pérdida de área superficial, conversión y selectividad. También se ha modelado estadísticamente la cinética de desactivación hidrotérmica.

Ejemplo aplicado: FCC

- ❖ Un estudio sobre catalizadores de FCC evaluó la desactivación por impregnación cíclica de metales como níquel y vanadio, observando:
 - Reducción de área superficial
 - Disminución de conversión y selectividad



5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.1. Desactivación

Métodos para evaluar la desactivación

- Cambios estructurales detectados por DRX y porosimetría

¿Qué puedes hacer con esta información?

- ❖ Diseñar protocolos de regeneración
- ❖ Optimizar condiciones de operación para minimizar desactivación
- ❖ Seleccionar materiales más resistentes a sinterización o envenenamiento

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.3. Regeneración

Proceso mediante el cual el catalizador **recupera su actividad parcial o total**. Puede implicar:

- ❖ **Oxidación de coque** (por tratamiento con aire u oxígeno) para remover coque (ej., aire a 500–600°C).
- ❖ **Lavado químico** (para remover venenos) para eliminar contaminantes metálicos.
- ❖ **Tratamiento con vapor**: Vapor sobrecalentado para remover depósitos de coque.
- ❖ **Reimpregnación de fases activas**. Para restaurar metales activos perdidos.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.3. Regeneración

- ❖ **Craqueo catalítico:** En algunos casos, se usa para romper contaminantes orgánicos.
- ❖ En el caso de coquización, se realiza mediante **oxidación controlada** del coque a temperaturas entre 400-600 °C. Es vital evitar sobrecalentamientos que puedan causar sinterización irreversible.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.3. Regeneración

Tipos de regeneración

- ❖ **In situ:** se realiza dentro del reactor sin retirar el catalizador.
- ❖ **Ex situ:** el catalizador se extrae y se regenera en otro equipo.

Evaluación de la regeneración

1. Comparación de actividad

- ❖ Se mide la conversión y selectividad antes y después de la regeneración.
- ❖ Si se recupera $\geq 90\%$ de la actividad original, se considera exitosa.

5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.3. Regeneración

Evaluación de la regeneración

2. Caracterización fisicoquímica

- ❖ Técnicas como DRX, BET, SEM/TEM y TGA permiten verificar si la estructura se ha conservado.

3. Análisis de residuos

- ❖ Se evalúa la eliminación de contaminantes mediante espectroscopía o análisis elemental.

4. Ciclos de regeneración

- ❖ Se somete el catalizador a múltiples ciclos para evaluar su resistencia a regeneraciones repetidas.



5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.3. Regeneración

Evaluación de la regeneración

Ejemplo aplicado: Reformado catalítico

- ❖ Un estudio en Cuba sobre reformado catalítico mostró que modificar el sistema de enfriamiento durante la regeneración permitió reducir las paradas de planta de 45 a solo 10 días, con ahorro significativo en mantenimiento.
- ❖ ¿Quieres que te ayude a diseñar un protocolo de regeneración para un catalizador específico o evaluar la viabilidad económica de un proceso de regeneración? Estoy listo para entrar en modo laboratorio contigo.
- ❖ Para evaluar el desempeño catalítico (reactividad, selectividad, estabilidad), se suelen emplear reacciones modelo que permiten estudiar de forma controlada los mecanismos y propiedades del catalizador.



5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.4. Reacciones para evaluar estabilidad, desactivación y regeneración

Hidrodesulfuración (HDS) de tioles o tiofenos

- ❖ Permite estudiar el efecto del azufre como contaminante.
- ❖ Se evalúa la pérdida de actividad por envenenamiento.

Hidrodesoxigenación (HDO) de fenol o bioaceites

- ❖ Reacción modelo para catalizadores en procesos de biorefinería.
- ❖ Se analiza la desactivación por agua y formación de carbón.

Reacción reversa del gas de agua ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)

- ❖ Útil para estudiar la resistencia térmica y la regeneración de sitios activos.



5.2. Estabilidad, Desactivación y Regeneración

5.2.4. Reacciones para evaluar estabilidad, desactivación y regeneración

Ciclos de reacción-regeneración en FCC

- ❖ Se simulan condiciones industriales con depósitos de metales (Fe, V) y coque.
- ❖ Se mide la capacidad de recuperación de actividad tras oxidación controlada.

5.3. Metodologías de evaluación

1. Reactores de laboratorio

- ❖ **Reactor de lecho fijo (MAT, FFB):** Ideal para pruebas de microactividad. Simula condiciones isotérmicas, pero puede sobreestimar la formación de coque.
- ❖ **Simulador de Riser (CREC):** Reproduce condiciones dinámicas de unidades FCC comerciales. Permite estudiar tiempos de contacto reales, gradientes térmicos y transferencia de masa.

2. Plantas piloto

- ❖ Reproducen condiciones industriales con mayor fidelidad.
- ❖ Permiten evaluar ciclos de reacción-regeneración, contaminación por metales (Fe, V), y formación de coque.

5.3. Metodologías de evaluación

3. Evaluación en unidades comerciales

- ❖ Pruebas a escala real en refinerías.
- ❖ Consideran hardware específico, condiciones operativas reales y composición de la alimentación.

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.1. Parámetros clave medidos

Parámetro	Cómo se mide	Qué indica
Conversión (%)	Reactivos consumidos / totales	Actividad catalítica
Selectividad (%)	Producto deseado / productos totales	Eficiencia química
Rendimiento (%)	Producto deseado / reactivo alimentado	Valor económico
Formación de coque	Ánálisis termogravimétrico (TGA)	Tendencia a desactivación
Ciclos de regeneración	Oxidación controlada	Recuperabilidad del catalizador

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.2. Ejemplo aplicado: FCC (Craqueo Catalítico de Gasóleos)

- ❖ El Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) desarrolló una metodología en 7 etapas para evaluar catalizadores FCC, desde la caracterización de la carga hasta la simulación del comportamiento industrial.
- ❖ Se utilizan unidades ACE-R y DCR para pruebas a diferentes relaciones catalizador/aceite (C/O), generando una línea base de catalizadores que permite predecir su rendimiento.

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.3. Consideraciones avanzadas

- ❖ **Desactivación por metales:** La deposición de Fe y V altera la acidez y accesibilidad del catalizador. Simular esto en laboratorio sigue siendo un reto.
- ❖ **Accesibilidad de poros:** Catalizadores con mayor accesibilidad tienden a ser más resistentes a la contaminación, pero pueden mostrar rendimiento inferior en pruebas artificiales.
- ❖ **Modelado cinético:** Se emplean modelos tipo “6-lumps” para simular la cinética de reacciones FCC y predecir la distribución de productos.
- ❖ Ejemplo de cómo se aplican los conceptos de **reactividad, selectividad, estabilidad, desactivación y regeneración** en dos procesos industriales clave: la **producción de metanol** y el **craqueo catalítico fluidizado (FCC)**.

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.3. Consideraciones avanzadas

Producción de Metanol

Este proceso convierte CO, CO₂ y H₂ en CH₃OH usando catalizadores típicamente de Cu/ZnO/Al₂O₃.

Aplicación de conceptos:

❖ **Reactividad:**

- Alta conversión de gases a metanol a temperaturas moderadas (200-300 °C) y presiones elevadas (50-100 atm).
- Se optimiza la relación H₂/CO para maximizar la velocidad de reacción.

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.3. Consideraciones avanzadas

Producción de Metanol

- ❖ **Selectividad:**
 - El catalizador favorece la formación de metanol frente a subproductos como metano o agua.
 - Se controla mediante la composición del catalizador y condiciones de operación.
- ❖ **Estabilidad:**
 - El catalizador debe resistir largos ciclos sin perder actividad.
 - La presencia de agua puede degradar la estructura del Cu/ZnO.

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.3. Consideraciones avanzadas

Producción de Metanol

- ❖ **Desactivación:**
 - Por sinterización del cobre a altas temperaturas.
 - Por envenenamiento con impurezas como azufre o cloruros.
- ❖ **Regeneración:**
 - En algunos casos, se puede regenerar mediante tratamiento térmico en atmósfera reductora.
 - Sin embargo, la sinterización suele ser irreversible.

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.3. Consideraciones avanzadas

Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

Proceso que transforma **gasóleos pesados** en **gasolinas de alto octanaje** usando catalizadores de **zeolitas Y o ZSM-5**.

Aplicación de conceptos:

❖ **Reactividad:**

- Alta conversión de hidrocarburos pesados en fracciones ligeras a 500-550 °C.
- La actividad depende de la acidez y accesibilidad de los poros del catalizador.

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.3. Consideraciones avanzadas

Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

❖ **Selectividad:**

- Se busca maximizar la producción de gasolina y minimizar gases no deseados.
- ZSM-5 mejora la selectividad hacia olefinas ligeras como propileno.

❖ **Estabilidad:**

- El catalizador debe soportar ciclos térmicos y contaminantes metálicos (Fe, V).
- La adición de tierras raras como lantano mejora la estabilidad.

5.3. Metodologías de evaluación

5.3.3. Consideraciones avanzadas

Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)

❖ Desactivación:

- Por coquización (depósitos de carbono), envenenamiento (metales pesados) y sinterización.
- El coque bloquea los sitios activos y reduce la conversión.

❖ Regeneración:

- Se realiza en un regenerador de lecho fluidizado donde el coque se quema con aire.
- Se controla la temperatura para evitar sinterización irreversible.
- En tecnologías avanzadas, se transforma el coque en especies intermedias útiles en lugar de quemarlo.



5.3. Metodologías de evaluación

5.3.4. Evaluación Experimental

Para realizar esta evaluación se usan:

- ❖ **Reactores de lecho fijo:** Para evaluar actividad y estabilidad en condiciones reales.
- ❖ **Cromatografía de gases (GC):** Para cuantificar productos y calcular selectividad.
- ❖ **TGA (Análisis termogravimétrico):** Para medir cantidad de coque depositado.
- ❖ **XPS, XRD, TEM:** Para estudiar cambios estructurales en el catalizador.

5.4. Reacciones Modelo para Evaluación Catalítica

Las reacciones seleccionadas permiten evaluar específicamente ciertas propiedades del catalizador bajo condiciones controladas.

Reacción modelo	Parámetros evaluados	Tipo de catalizador involucrado
Hidrogenación de etileno: (C ₂ H ₄ + H ₂ → C ₂ H ₆)	Reactividad, selectividad	Metales como Ni, Pd, Pt
Oxidación parcial del metano: (CH ₄ + ½O ₂ → CH ₃ OH)	Selectividad, estabilidad	Catalizadores redox (Cu, Fe, Mo)
Reforma con vapor de metano: (CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂)	Estabilidad, desactivación	Metales (Ni, Rh), soportes cerámicos
Deshidratación de alcoholes: (EtOH → EtE o acetaldehído)	Actividad ácida, formación de coque	Catalizadores ácidos como zeolitas o Al ₂ O ₃
Craqueo catalítico de gasóleo	Formación de coque, regeneración	Zeolitas (FAU, USY), catalizadores FCC
Reacciones de Fischer-Tropsch: (CO + H ₂ → alcanos/olefinas)	Selectividad a cadenas largas	Fe, Co, Ru soportados



5.4. Reacciones Modelo para Evaluación Catalítica

5.4.1. Reacciones de Prueba Comunes

Diversas reacciones modelo se utilizan para evaluar el comportamiento catalítico:

Parámetro Evaluado	Reacción Modelo	Descripción
Reactividad y selectividad	Hidrogenación del etileno: $(C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6)$	Simple, permite estudiar actividad básica de metales nobles o de transición.
Selectividad	Oxidación parcial del metano a metanol: $(CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3OH)$	Útil para evaluar selectividad hacia productos deseados frente a CO_2 .
Reactividad y desactivación	Deshidratación del alcohol: $(EtOH \rightarrow EtE \text{ o acetaldehído})$	Sirve para probar catalizadores ácido-base como zeolitas o alúminas.
Desactivación y regeneración	Craqueo catalítico del gasóleo	Proceso complejo donde se forman coques, útil para probar estabilidad.
Estabilidad a largo plazo	Reforma con vapor del metano: $(CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2)$	Importante para producción de H_2 , sensible a sinterización y envenenamiento.



5.4. Reacciones Modelo para Evaluación Catalítica

5.4.2. Instrumentación y técnicas de evaluación

Para evaluar todos estos aspectos, se emplean técnicas como:

Técnica	Parámetro evaluado
GC / GC-MS (Cromatografía de gases)	Selectividad, productos
TGA (Análisis termogravimétrico)	Formación de coque
BET (Área superficial)	Sinterización, soporte
XPS, XRD, TEM	Cambios estructurales, distribución de partículas
TPR / TPO (Reducción/oxidación programada)	Estabilidad redox, regeneración

5.5. Resumen Visual: Evaluación del Desempeño Catalítico

Parámetro	Descripción	Ejemplos de Reacciones Modelo	Técnicas de Evaluación
Reactividad	Capacidad del catalizador para acelerar la reacción.	Hidrogenación de etileno, Reforma con vapor	GC, TOF, Conversión %, calorimetría
Selectividad	Habilidad para formar un producto deseado frente a subproductos.	Oxidación parcial de metano, Fischer-Tropsch	GC-MS, HPLC, distribución de productos
Estabilidad	Capacidad de mantener reactividad y selectividad en el tiempo.	Cualquier reacción prolongada (ej. reforma con vapor por 24-100 h)	Test de duración, análisis por TGA y XRD
Desactivación	Pérdida de actividad por sinterización, envenenamiento o coque.	Craqueo catalítico, deshidratación de etanol	TGA (coque), XRD (estructura), TEM (morfología)
Regeneración	Restauración de la actividad mediante tratamientos físicos o químicos.	Craqueo (regeneración por oxidación), reforma con vapor	TPO (oxidación programada), ciclos operativos

5.5. Resumen Visual: Evaluación del Desempeño Catalítico

5.5.1. Ejemplos Clave de Reacciones Modelo

Reacción Modelo	Objetivo de Evaluación	Catalizador Típico
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ (hidrogenación)	Reactividad pura	Ni, Pd, Pt
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3OH$ (oxidación parcial)	Selectividad frente a CO_2 y CO	Cu, Fe, Mo soportados
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (reforma con vapor)	Estabilidad y desactivación por coque	Ni/ Al_2O_3 , Rh/ CeO_2
$EtOH \rightarrow EtE$ o acetaldehído (deshidratación)	Actividad ácida y formación de coque	Al_2O_3 , zeolitas H-ZSM-5
$CO + H_2 \rightarrow$ hidrocarburos (Fischer-Tropsch)	Selectividad a cadenas largas o olefinas	Fe, Co, Ru sobre sílica o alúmina

5.5. Resumen Visual: Evaluación del Desempeño Catalítico

5.5.2. Técnicas de Evaluación por Propiedad

Técnica Analítica	Propiedad Evaluada
GC / GC-MS	Composición de productos
TGA / DTG	Formación y combustión de coque
BET	Área superficial, sinterización
XRD	Cambios estructurales, fases cristalinas
XPS / TEM / SEM	Estados de oxidación, morfología
TPR / TPO	Capacidad redox y regeneración

