

MODELO BASADO EN NANOCATÁLISIS PARA EXPLICAR EL EFECTO DE COMPENSACIÓN

MODEL BASED ON NANOCATALYSIS TO EXPLAIN THE COMPENSATION EFFECT

Iván Machín* y Susana Martínez

PDVSA-INTEVEP, Departamento de investigación estratégica de Residuales y Crudos Pesados,
Urb. Santa Rosa, sector El Tambor, Los Teques, Apdo. 76343, Caracas 1070-A, Venezuela

*autor de contacto (e-mail: machini@pdvsa.com)

Recibido: 17/11/2010 - Evaluado: 20/12/2010 - Aceptado: 12/01/2011

RESUMEN

Se desarrolló un modelo fenomenológico el cual permite correlacionar las propiedades fisicoquímicas del catalizador (temperatura, tamaño del cluster de la fase metálica, la dispersión de la fase metálica) con las constantes cinéticas heterogéneas para las reacciones de conversión de hidrocarburos livianos. El modelo es una relación matemática que expresa el logaritmo neperiano de la constante cinética como función de parámetros de caracterización del catalizador, la energía de interacción del reactante con el sitio activo y la energía de interacción metal-soporte. La comparación de esta expresión teórica de la constante cinética con la ley Arrhenius en forma logarítmica, permitió identificar las formas teóricas del logaritmo neperiano de la constante preexponencial ($\ln A$) y la forma teórica de la energía de activación (E_a). Posteriormente la graficación de las expresiones teóricas de $\ln A$ y E_a generó una recta, este resultado permitió demostrar que el modelo desarrollado en este trabajo puede reproducir el efecto de compensación.

ABSTRACT

A phenomenological model was developed that allows correlating the physicochemical properties of the catalyst (temperature, cluster size of the metallic phase, the dispersion of the metallic phase) with kinetic heterogeneous constants for the reactions of conversion of light hydrocarbons. The model is a mathematical relation that expresses the natural logarithm of the kinetic constant as a function of parameters characterizing the catalyst, the interaction energy of the reactant with the active site and the energy of metal-support interaction. The comparison of this theoretical expression of the kinetic constant with the Arrhenius law in logarithmic form, identified the theoretical forms of the natural logarithm of the preexponential constant ($\ln A$) and the theoretical form of the activation energy (E_a). Subsequently the plotting of the E_a and $\ln A$ theoretical expressions generated a straight line, this result helped to show that the model developed in this paper can reproduce the compensation effect.

Palabras clave: efecto de compensación; nanopartículas; correlaciones; nanocatálisis

Keywords: compensation effect; nanoparticles; correlations; nanocatalysis

INTRODUCCIÓN

Los estudios de los sistemas catalíticos implican la generación de series de catalizadores donde alguna (o algunas) propiedad fisicoquímica del catalizador es variable, mientras que las restantes propiedades se mantienen constantes. Por lo tanto, se define serie catalítica a un conjunto de catalizadores pertenecientes a un sistema catalítico donde se varía sistemáticamente alguna propiedad (dispersión, acidez, etc.). El desarrollo y optimización de un catalizador implica la preparación de series de catalizadores donde se modifica la estructura y composición a través de alteraciones controladas de las variables de preparación. Posteriormente se evalúa la velocidad de reacción de cada catalizador de la serie, a distintas temperaturas, y se determinan los parámetros de Arrhenius. Algunas veces se ha encontrado que la energía de activación, E_a , no cambia en la serie catalítica (Foger y Anderson, 1979; Rushford y Whan, 1971) en cuyo caso las diferencias de la actividad de los catalizadores de la serie son correlacionadas directamente con el factor pre-exponencial, A .

Es frecuente conseguir un sistema catalítico donde el parámetro E_a varía entre uno y otro catalizador de la serie, mientras que el factor A varía muy poco dentro de la misma serie, además, es usual la variación de E_a con la temperatura. Este tipo de sistemas catalíticos tienen la característica de tener un bajo factor de recubrimiento, o es relativamente constante a lo largo de los catalizadores de la serie en estudio, así como la geometría de los sitios activos (y el estado de transición). Este tipo de catalizadores generan series catalíticas que permiten establecer correlaciones entre el calor de reacción (y otros parámetros) con la actividad catalítica. Estas correlaciones son conocidas como Relaciones Lineales de Energía Libre (LFER) (Neurock y Klein, 1993; Mochida y Yoneda, 1967).

Se ha observado que existen sistemas catalíticos en cuyas series varían los parámetros de Arrhenius E_a y A . Además, se observa frecuentemente una correlación lineal entre E_a y el logaritmo del factor A ($\ln A$). Este fenómeno se conoce como el efecto de compensación, o también, se le llama Ley de Compensación, el cual se ha tratado de explicar en la literatura (Galwey, 1977; Conner, 1982; Schwab, 1983; Galwey, 1983; Bond, 1985; Rooney 1998; Andreasen et al., 2005). En general, las teorías desarrolladas, son incompletas.

Bligaard et al. (2003), hace un estudio interesante y donde se da una explicación del efecto de compensación desde un punto de vista mecánico cuántico. Este autor estudió un sistema catalítico basado en los metales Ru y Pd que son usados para la disociación de N_2 . Estos sistemas catalíticos exhiben efecto de compensación. Este autor postuló un modelo cinético y procedió a evaluar vía mecánica cuántica, los parámetros preexponencial (A) y la energía de activación (E_a) de las constantes cinéticas teóricas, con la finalidad de ver si la graficación de $\ln A$ versus la E_a , genera una recta, y con ello, se demuestra el efecto de compensación. El resultado fue que los autores reprodujeron el efecto de compensación en sus parámetros teóricos. Los autores después profundizan y encuentran que hay parámetros teóricos comunes para $\ln A$ y E_a , y que es la causa por la cual hay compensación. Sin embargo, este sistema catalítico es muy sencillo y es fácil tratarlo teóricamente con las herramientas de la química computacional. Pero, los sistemas catalíticos de la vida real son mucho más complejos y tienen una serie de parámetros macroscópicos de caracterización que en Bligaard et al. (2003) no son tomados en cuenta (por ejemplo, dispersión, tamaño del clúster de la fase activa, área del catalizador). El trabajo que estamos presentando aquí incorpora de manera natural los parámetros de caracterización de los sistemas catalíticos que son normalmente manejados en los laboratorios e industrias.

Zeng et al. (2010), lleva la catálisis a un nuevo concepto, la nanocatálisis, donde nanopartículas de una fase activa metálica (oro) tienen configuraciones geométricas definidas como nanojaulas ("Nanocages"), nanocajas ("Nanoboxes") y nanopartículas ("Nanoparticles") las cuales se usan como catalizadores para la reducción del p-nitrofenol usando $NaBH_4$. Estos autores encontraron que la actividad catalítica entre estos tipos de nanopartículas es muy diferente, pero, lo más interesante aún, es que las nanojaulas y las nanocajas exhiben un efecto de compensación que no lo tienen los otros tipos de nanopartículas oro. Los autores proponen que la causa del efecto de compensación se debe a un fenómeno denominado "switching" en los regímenes cinéticos de la reacción sobre la superficie del catalizador. Estos regímenes cinéticos son de dos tipos, uno implica, que el

paso lento del proceso es la absorción sobre la superficie catalítica, y el otro implica, que el paso lento es la desorción del producto sobre la superficie del catalizador. Los catalizadores donde el paso lento es la absorción del reactante sobre la superficie del catalizador, tienen una mayor posibilidad de exhibir efecto de compensación, ya que sus constantes cinéticas se hacen fuertemente dependientes de las propiedades de la superficie catalítica. En cambio, los catalizadores donde su paso lento es la desorción del producto de la superficie del catalizador, tienden a no exhibir efecto de compensación, las constantes cinéticas dependen exclusivamente de la estructura electrónica del intermediario de reacción, es decir, hay una dependencia muy localizada (los efectos de estructura electrónica del intermediario superficial gobierna la reactividad). Los autores encontraron que los catalizadores tipo nanocajas y nanojaulas tienen como paso lento de la reacción la absorción sobre la superficie catalítica, debido a que las estructuras de las nanocajas y nanojaulas son tales que no estabilizan el intermediario de reacción, en cambio, las estructuras que son denominadas como nanopartículas por los autores, estabilizan fuertemente el intermediario de reacción que se genera en la superficies de este tipo de partículas de fase activa, y por lo tanto, este tipo de estructuras no exhiben efecto de compensación. El modelo desarrollado en este estudio apoya estas teorías de Zeng et al. (2010), ya que la suposición de partida de la deducción del modelo, asume que el paso lento, es precisamente, la reacción de absorción del reactante sobre la superficie catalítica.

El presente estudio aporta un modelo fenomenológico cuantitativo que permite deducir y explicar la Ley de Compensación. Este modelo fue desarrollado originalmente para correlacionar constantes cinéticas heterogéneas con las propiedades fisicoquímicas del catalizador. Las propiedades consideradas por el modelo son: dispersión de la fase metálica (Disp), área total del catalizador (A'), tamaño del cluster de la fase activa metálica (r_M), densidad del metal de la fase activa, fracción de sitios activos metálicos ocupados por el reactante (θ_M), calor de sublimación de la fase metálica (ΔH_{SubM}), electronegatividad de la fase metálica (X_M), densidad de la fase metálica (dM), factor estérico de la molécula reactante sobre el sitio de reacción del catalizador (σ_i), peso molecular del reactante (PM) y la interacción metal soporte (EIMS).

FUNDAMENTOS

El modelo permite generar correlaciones de tipo fenomenológicas. Actualmente, las correlaciones fenomenológicas usadas en catálisis heterogénea están limitadas a un parámetro de tipo teórico o experimental asociado con la energía de activación (correlaciones basadas en el principio de Sabatier, principio de Evans-Polanyi, correlaciones derivadas del efecto de compensación y correlaciones con parámetros de Mecánica Cuántica). Estas correlaciones no toman en cuenta la estructura del catalizador. Por otra parte el modelo desarrollado en este trabajo incorpora aditivamente, tanto los efectos asociados con la estructura del catalizador, como los asociados con la energía de activación del proceso de quimisorción. El modelo es una adaptación de las teorías desarrolladas por Trapnell (Trapnell, 1955) para la constante cinética heterogénea de la reacción de moléculas gaseosas sobre superficies ideales, y por Eley (Eley, 1950) para la energía de activación de las reacciones de moléculas gaseosas sobre superficies metálicas ideales. El modelo supone (premisas del modelo):

a) El paso lento para la reacción catalítica de conversión de un hidrocarburo liviano hacia su hidrogenólisis, deshidrogenación o isomerización (es la adsorción disociativa que implica ruptura del enlace C-C, o, C-H del hidrocarburo) donde están envueltos dos o más sitios activos de la superficie catalítica:



Donde R-R' es un hidrocarburo liviano, S es un sitio activo del catalizador, P es un producto que se genera a través del intermediario R-S-S-R'.

b) Existe una distribución al azar de las distintas caras cristalinas de las partículas de la fase activa metálica. Esta distribución no depende del tamaño del cristal (cluster) de la fase activa metálica.

- c) Las propiedades fisicoquímicas de la fase activa metálica no cambian con el tamaño de la partícula de la fase activa metálica (cluster metálico).
- d) La interacción de la fase activa con el soporte es baja, o al menos, es constante en una serie de catalizadores.
- e) La interacción de la fase activa con el soporte es independiente del tamaño de la partícula de fase activa (tamaño del cluster metálico).
- f) La distribución de los productos de la reacción están controlados por la cinética. No hay efectos de difusión, ni hay control termodinámico.
- g) La fase activa metálica está constituida por un solo tipo de metal.
- h) La partícula de soporte es mucho más grande que el cluster metálico.
- i) El mecanismo de reacción no cambia al cambiar el tamaño de la partícula de la fase activa metálica.

En esta sección se hace un resumen de la deducción de la ecuación que es la base de toda la discusión del presente estudio. El punto de partida es la expresión matemática de ley de velocidad del paso lento de la reacción del hidrocarburo (RH) sobre la superficie del catalizador (ver ec. 1):

$$V\left(\frac{\text{moles}}{\text{seg} \cdot \text{UMC}}\right) = k_c \cdot n_M \cdot P_{RH} \quad (2)$$

Donde:

- V = Velocidad de reacción en moles convertidos de RH por segundo y por UMC.
 k_c = Constante cinética de segundo orden en unidades adecuadas.
 n_M = Número de moles accesibles de sitios metálicos libres por UMC.
 P_{RH} = Presión parcial de RH.
 UMC = Unidad de Masa del Catalizador (gramos, kilogramos, etc.)

Por razones pedagógicas se coloca las unidades de la velocidad de reacción en paréntesis. La cantidad de moles de metal en la superficie del catalizador está distribuida en forma de nanopartículas de radio r_M , por lo tanto, sólo los átomos sobre la superficie de la nanopartícula son activos para la catálisis. Esto significa que n_M representa la cantidad de moles de esos átomos de metal ubicados en la superficie de las nanopartículas de la fase metálica. También lo podemos definir de una manera más breve como moles accesibles del metal. Obviamente, si se hace un proceso de partición de estas nanopartículas, de tal manera que generamos nanopartículas aún más pequeñas, entonces, aumenta la cantidad de átomos expuestos de la fase metálica en la superficie del catalizador. Esto se puede expresar matemáticamente como:

$$n_M = \left(\frac{v_i}{v_f}\right) \cdot n_M^i \quad (3)$$

Donde:

- v_i = Volumen del nanopartícula antes de la partición.
 v_f = Volumen de la nanopartícula después de la partición.
 n_M^i = Número de moles accesibles de sitios metálicos libres del metal antes de la partición por UMC.

Mediante las siguientes relaciones es posible definir v_i y v_f de una manera conveniente:

$$v_f = \left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi \cdot r_M^3 \quad (4)$$

$$v_i = \frac{m_M}{d_M} \quad (5)$$

Donde:

m_M = Masa del metal accesible (antes de la partición y asociada con los sitios libres) por UMC.

d_M = Densidad del metal.

Sustituyendo las ecuaciones 4 y 5 en la ec. 3, y su resultado se sustituye después en la ec. 2, se obtiene:

$$V \left(\frac{\text{moles}}{\text{seg} \cdot \text{UMC}} \right) = \frac{3 \cdot m_M \cdot k_c \cdot n_M^i \cdot P_{RH}}{4\pi \cdot d_M \cdot r_M^3} \quad (6)$$

Se definen las siguientes relaciones matemáticas:

$$\text{Disp} = \frac{m_M}{m} \quad (7)$$

$$m_M = k_d \cdot \frac{\text{Disp}}{A'} \quad (8)$$

Donde:

Disp = Dispersión de la fase activa metálica del catalizador.

m = Masa nominal de la fase activa metálica del catalizador (masa total del metal por UMC).

k_d = Una constante de proporcionalidad.

A' = Área total del catalizador por UMC.

La ec. 7 es la definición clásica de dispersión de la fase activa metálica (en base a uno). La ec. 8 es una relación fenomenológica (basada en la experiencia) y propuesta en este estudio. Sustituyendo la ec. 8 en la ec. 6, se obtiene:

$$V \left(\frac{\text{moles}}{\text{seg} \cdot \text{UMC}} \right) = \frac{3 \cdot k_d \cdot \text{Disp} \cdot k_c \cdot n_M^i \cdot P_{RH}}{4\pi \cdot A' \cdot d_M \cdot r_M^3} \quad (9)$$

Se define la siguiente relación:

$$\theta_M^0 = \frac{n_M^i}{n_M^0} \quad (10)$$

Donde:

θ_M^0 = Fracción de sitios activos metálicos libres.

n_M^0 = Moles de sitios activos metálicos accesibles totales (libres+ocupados) por UMC.

Dividiendo la ec.(9) entre n_M^0 , multiplicando por la masa de catalizador (m_{cat}) y utilizando la ec. 10, se obtiene:

$$V \left(\frac{\text{moles}}{\text{seg} \cdot MSAM} \right) = \left(\frac{3 \cdot m_{cat} \cdot k_d}{4\pi} \right) \frac{Disp \cdot k_c \cdot \theta_M^0 \cdot P_{RH}}{A' \cdot d_M \cdot r_M^3} \quad (11)$$

Donde MSAM significa Moles de Sitios Activos Metálicos. Obsérvese que ahora la velocidad de reacción de la ec. 11 tiene la forma de un turn over frequency (la ec. 11 usa moles de sitios activos mientras que la clásica de Bourdard es por sitio activo). Se cambia la definición de presión parcial de RH por su concentración molar a través de la ley de los gases ideales ($P=RT[RH]$), la ec. 11 cambia a:

$$V \left(\frac{\text{moles}}{\text{seg} \cdot MSAM} \right) = \left(\frac{3 \cdot m_{cat} \cdot k_d}{4\pi} \right) \frac{R \cdot T \cdot Disp \cdot k_c \cdot \theta_M^0}{A' \cdot d_M \cdot r_M^3} \cdot [RH] \quad (12)$$

Por conveniencia se define una nueva constante cinética k_i la cual contiene la estructura intrínseca del sistema catalítico:

$$k_i = \left(\frac{3 \cdot m_{cat} \cdot k_d}{4\pi} \right) \frac{R \cdot T \cdot Disp \cdot k_c \cdot \theta_M^0}{A' \cdot d_M \cdot r_M^3} \quad (13)$$

La forma de la constante cinética k_c es (Trapnell, 1955):

$$k_c = \frac{\sigma}{(2\pi \cdot PM \cdot T)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (14)$$

Donde:

- σ = Factor estérico del sitio activo catalítico.
- PM = Peso molecular de RH
- T = Temperatura absoluta (Kelvin).
- Ea = Energía de activación de la reacción de la ec. 1.

Sustituyendo la ec. 14 en la ec. 13, se obtiene:

$$k_i = \left(\frac{3 \cdot R \cdot m_{cat} \cdot k_d}{16\pi^3} \right) \cdot \frac{T^{1/2} \cdot \sigma \cdot Disp \cdot \theta_M^0}{PM^{1/2} \cdot A' \cdot d_M \cdot r_M^3} \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (15)$$

Para una serie catalítica se postula una correlación sencilla de la Ea con la ΔE (cambio de energía de la interacción RH con el sitio activo) acorde con el principio de Bell-Evans-Polanyi (Dewar y Dougherty, 1975):

$$Ea = \beta \cdot \Delta E + \gamma \quad (16)$$

Donde β y γ son constantes. Si se sustituye la ec. 16 en la ec. 15 y se aplica logaritmos al resultado, se obtiene la siguiente relación general:

$$\ln(k_i) = I + A \cdot \ln\left(\frac{T^{1/2} \cdot \sigma_i \cdot Disp \cdot \theta_M^0}{PM^{1/2} \cdot A' \cdot d_M \cdot r_M^3}\right) + B \cdot \left(\frac{\Delta E}{T}\right) + C \cdot EIMS \tag{17}$$

Donde I, A, B y C son constantes. El parámetro EIMS es la energía de interacción metal-soporte, este parámetro es de tipo fenomenológico. La experiencia con sistemas catalíticos que exhiben interacción metal-soporte indica que la energía de activación es afectada fuertemente por este parámetro EIMS. En principio, se asume un efecto aditivo de EIMS sobre Ea (Ea es equivalente a ΔE). Por lo tanto, la ec. 17 es la expresión matemática del modelo que se está proponiendo en este estudio.

DESCRIPCIÓN DEL MODELO

La Fig. 1 contiene un esquema que describe el modelo propuesto en este estudio y cuya expresión matemática fue obtenida de la sección de fundamentos (ver ec. 17). La ec. 17 toma en cuenta dos aspectos fundamentales de la catálisis, los cuales son, la estructura del catalizador (ver (I) en la Figura 1), y la energética del proceso catalítico (ver (II) en la Figura 1). La estructura del catalizador está asociada al conjunto de variables de caracterización del catalizador (factores A', r_M, Disp, ver (I-A) en la Figura 1), y a la estructura del sitio activo de la fase metálica (factor estérico σ_i, ver (I-B) en la Figura 1). Obsérvese que la ec. 17 toma en cuenta el efecto de la actividad catalítica debido al tamaño de la fase activa metálica a través del parámetro r_M, y el cual está asociado también con la nanotecnología. Por otro lado, la energética del catalizador está asociada con la interacción del reactante con el sitio catalítico en la fase activa metálica (ver (II-A) en Figura 1), y la interacción metal-soporte (ver (II-B) en Figura 1).

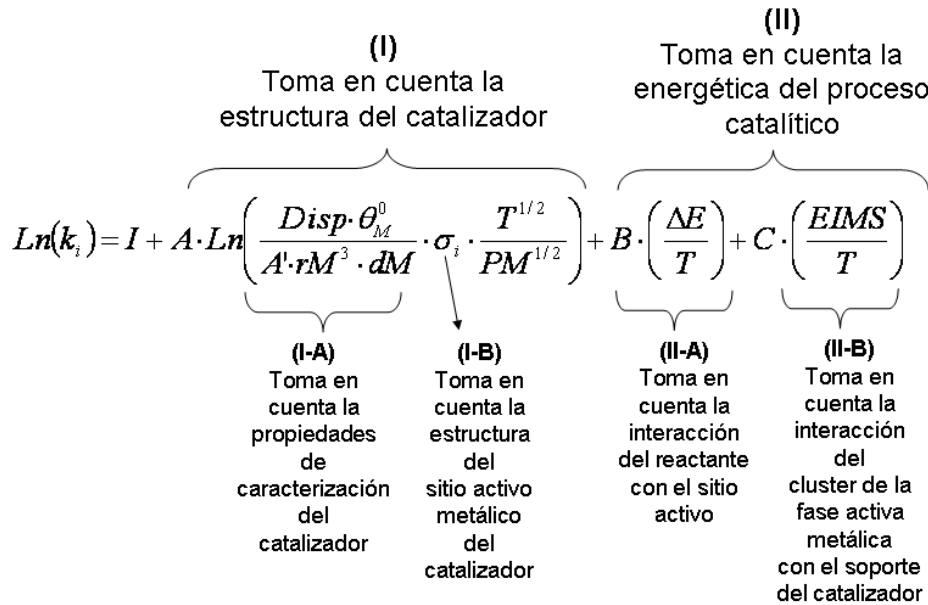


Fig. 1: Esquema que resume las ideas entorno al significado físico de los parámetros de la ecuación 17.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La ec. 17 fue aplicada a una gran variedad de sistemas catalíticos, tanto de la literatura, como los generados en nuestros laboratorios, obteniéndose correlaciones lineales con factores de correlación (r²) que variaron entre 0.90 y 0.98. El modelo fue aplicado a dos tipos de conjuntos de datos provenientes de sistemas catalíticos que

exhiben efectos de compensación. Un conjunto de datos pertenecían a una serie de catalizadores con distintas fases metálicas activas pero manteniendo el soporte (SiO_2) y la dispersión fijos; y el otro conjunto de datos, se derivaron de una serie de catalizadores con un mismo metal y soportes, pero variando la dispersión metálica (la cual afecta el tamaño del cluster de la fase activa metálica).

Catalizadores con diferentes metales soportados en sílica

El efecto de compensación ha sido observado para la reacción de hidrogenólisis, catalizada por una serie de fases activas metálicas soportadas en sílica en la data obtenida de Sinfelt y Bond (Sinfelt et al., 1965; Bond, 1985), donde se introducen las siguientes suposiciones.

i) Se asume que los catalizadores estudiados por los autores conforman la serie catalítica: Cu/SiO_2 , Fe/SiO_2 , Co/SiO_2 , Re/SiO_2 , Ir/SiO_2 , Ni/SiO_2 y Rh/SiO_2 .

ii) En la serie catalítica definida en (i), el parámetro EIMS es cero (no hay interacción metal-soporte).

iii) En la serie catalítica definida en (i) los parámetros σ_i , θ°_M , A' se asumen constantes. Obsérvese que σ_i es constante debido a que se supone la misma geometría del estado de transición sobre el sitio activo para toda la serie catalítica.

iv) La relación Disp/r_M^3 es aproximadamente constante en la serie catalítica definida en (i).

Tomando en cuenta todas estas aproximaciones la ec. 17 se reduce a:

$$\ln k_i = I + A \cdot \ln\left(\frac{1}{dM}\right) + \Delta E \quad (18)$$

Comparando esta relación con Ley de Arrhenius:

$$\ln k_i = \ln A + Ea \quad (19)$$

Se concluye que el parámetro $\ln A$ (el logaritmo de la constante preexponencial) está asociado con $\ln(1/dM)$ y Ea (reportado por los autores) está asociado con ΔE . Por otro lado, el parámetro ΔE se puede calcular a través de un modelo desarrollado por Eley (Eley, 1955) para calcular energías de quimisorción de gases sobre metales. Este modelo se adaptó para la quimisorción de hidrocarburos:

$$\Delta E = \frac{1}{3} \Delta H_{\text{Sub.M}} + 46.12 \cdot (X_M - 2.11)^2 \quad (20)$$

Al graficar ΔE contra $\ln(1/dM)$ para la serie de metales Co, Re, Ir, Ni y Rh que conforman la fase activa catalítica, se encontró una correlación lineal con un factor de correlación de $r^2=0.8887$. Por lo tanto, se reproduce el efecto de compensación. Este resultado también muestra la consistencia conceptual del modelo presentado en este estudio cuya forma matemática es la ec. 17.

Una explicación aún más profunda de la correlación lineal entre el $\ln(1/dM)$ y ΔE se puede encontrar en la Ley periódica de los elementos, o Ley de Moseley (las propiedades de los elementos son función periódica de sus números atómicos). Por otra parte, los parámetros d_M , $\Delta H_{\text{Sub.M}}$ y X_M deberían tener una dependencia funcional con el número atómico, de conformidad con la Ley de Moseley. Es posible seleccionar de manera conveniente un conjunto de elementos químicos, tal que, exista una relación lineal de Ea y $\ln A$ con el número atómico n :

$$\ln A = \ln\left(\frac{1}{dM}\right) = a + b \cdot n \quad (21)$$

$$Ea = \Delta E = \frac{1}{3} \Delta H_{Sub.M} + 46.12 \cdot (X_M - 2.11)^2 = a' + b' \cdot n \quad (22)$$

La consecuencia es la generación de una correlación lineal entre Ea y $\ln A$. Obsérvese que la suposición (iii) está en línea con un corolario propuesto por Bond (Bond, 1985) "cualquier familia de catalizadores que exhiben un efecto de compensación simple debe poseer centros activos con estructuras geométricas y electrónicas muy similares". En este caso "familia de catalizadores" está asociada con series catalíticas dentro del contexto del modelo propuesto en este estudio; y en la serie catalítica estudiada por Sinfelt, los parámetros σ_i y θ_M° se asumieron constantes, y por lo tanto, implica que los sitios activos son también similares en estructura.

Catalizadores de Platino soportados en Al_2O_3

En los datos reportados por Barbier et al. (1978), se observa un efecto de compensación para la hidrogenólisis del etano usando catalizadores de Platino soportado en Al_2O_3 . La dispersión cubre un rango de 5 a 80% y el tamaño de los clústeres de Pt (parámetro r_M) varía de 10 a 150 Angstroms. Por lo que, se usa la ec. 17 asumiendo que el parámetro EIMS está asociado con el parámetro r_M para esta serie catalítica. Ya que la interacción del metal con el soporte debe depender del tamaño del cluster metálico. Por lo tanto, se asume:

$$EIMS = k \cdot rM \quad (23)$$

Donde k es un factor de proporcionalidad. En este sistema catalítico A' es prácticamente constante, y se asume que los parámetros σ_i y θ_M° son también constantes. Esto implica la suposición de que la estructura del sitio activo es constante dentro de la serie catalítica. Adicionalmente, en esta serie catalítica $\Delta H_{Sub.M}$ y X_M son constantes, ya que todos los catalizadores tienen la misma fase metálica (platino). Sustituyendo la ec. 23 en la ec. 17 y tomando en cuenta todas estas suposiciones, la ecuación 17 se reduce a la siguiente ecuación (la temperatura es constante en la serie catalítica):

$$\ln(k_i) = I' + \alpha \cdot \ln\left(\frac{Disp}{r_M^3}\right) + \gamma \cdot rM \quad (24)$$

Esta ecuación se aplicó a los datos experimentales de Barbier et al. (1978), obteniéndose un factor de correlación de $r^2=0.63$ ($I'=37.994763$, $\alpha=-3.069583$, $\gamma=-0.433933$).

Comparando la ley de Arrhenius, ec. 19, con la ec. 24, se concluye que el parámetro $\ln A$ (el logaritmo de la constante pre-exponencial) está asociado con el término logarítmico de la ec. 24:

$$\ln A = \alpha \cdot \ln\left(\frac{Disp}{r_M^3}\right) \quad (25)$$

La energía de activación aparente, $Ea(Obs)$, está asociada directamente con r_M :

$$Ea(Obs) = \gamma \cdot r_M \quad (26)$$

Si se grafica $\text{Ln}A$ (ec. 25) versus E_a (ec. 26), se obtiene la gráfica de la Fig. 2. En la gráfica se ha trazado una línea recta por entre los puntos con un factor de correlación de $r^2=0.93$. Esto indica que el efecto de compensación (al menos en este sistema catalítico), se debe a que existen parámetros comunes dentro de $\text{Ln}A$ y $E_a(\text{Obs})$, en este caso, el parámetro común es el r_M (el tamaño del cluster de la fase metálica). Obsérvese que los puntos experimentales de la gráfica de la Fig. 2 exhiben una curva. Esto se podría explicar debido a que es muy probable que exista una dependencia de los calores de sublimación y del parámetro X_M de los clústeres de platino con su tamaño. En este modelo se asume que tanto $\Delta H_{\text{Sub},M}$ como X_M son independientes del tamaño del cluster. Este resultado apoya unas ideas de (Bond, 1985) entorno al entendimiento del efecto de compensación. Bond menciona que, a menos que las medidas de E_a sean corregidas por los efectos de la temperatura y de la concentración de las especies adsorbidas, sólo se puede obtener, en el mejor de los casos, una E_a aparente. Y es posible que muchos efectos de compensación sólo sean consecuencia de los términos de adsorción, y que los valores de las E_a verdaderas no muestren efectos de compensación. Este estudio permite complementar estas ideas de Bond, al introducir dos conceptos adicionales claves. Un concepto es la existencia de parámetros comunes entre el $\text{Ln}A$ y la $E_a(\text{Obs})$, en este caso el parámetro común es el r_M . Y el otro concepto es el efecto del tamaño en la actividad catalítica.

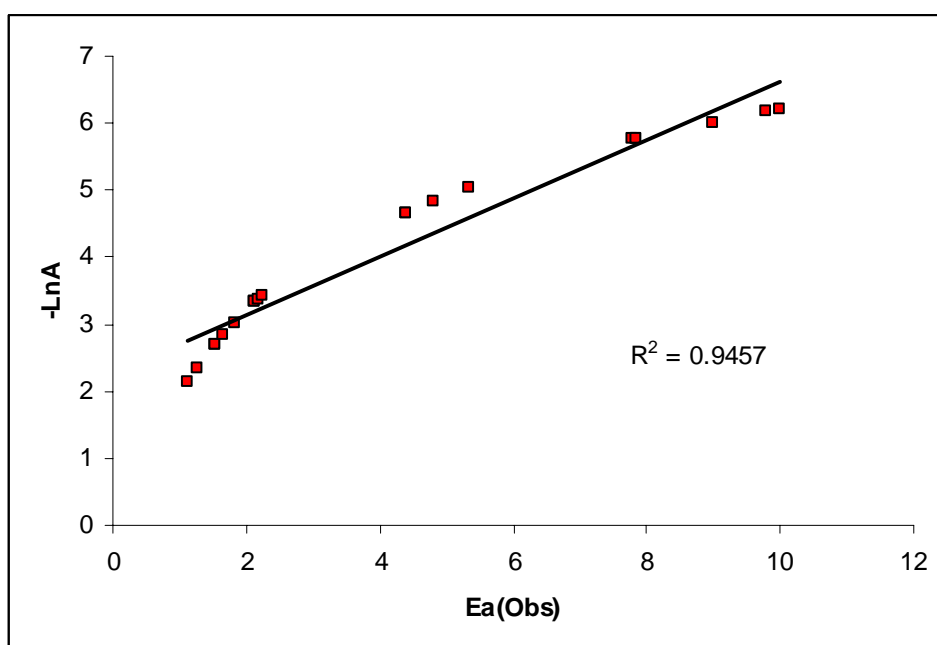


Fig. 2: Gráfica del logaritmo de la constante preexponencial ($\text{Ln}A$, ver ec.(24)) contra la energía de activación observada $E_a(\text{Obs})$ (ver ec.(25)), para el sistema catalítico de Barbier et al. (1978)

CONCLUSIONES

Este estudio se introdujo un modelo matemático que permite correlacionar actividad catalítica con parámetros fisicoquímicos de la fase activa metálica, la cual considera el efecto del tamaño de los clústeres metálicos, y por lo tanto, toma en cuenta la nanocatálisis. Este modelo basado en principios de nanocatálisis, permite complementar las ideas de Bond sobre el efecto de compensación en catálisis, al introducir dos conceptos adicionales claves. Un concepto es la existencia de parámetros comunes entre el $\text{Ln}A$ y la $E_a(\text{Obs})$, en este caso el parámetro común es el r_M . Y el otro concepto es el efecto del tamaño en la actividad catalítica como consecuencia de que las propiedades fisicoquímicas del metal son afectadas por el tamaño de la nanopartícula.

REFERENCIAS

- Andreasen, A.; Vegge, T.; Pedersen, A.S. (2005); *Compensation Effect in the Hydrogenation/Dehydrogenation Kinetics of Metal Hydrides*, J. Phys. Chem. B: 109, 3340-3344.
- Bond, G. (1985); *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. 144, S.21-31, by Oldenbourg Verlag. Munchen 1985.
- Barbier, J.; Morales, A.; Maurel, R. (1978); Bull. de la Chim. de France, #1-2, 31.
- Bligaard, J.; Honkala, K.; Logadottir, A.; Nørskov, J.; Dahl, S.; Jacobsen C.H. (2003); *On the Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis*, Phys. Chem. B: 107, 9325-9331.
- Conner, W.C. (1982); *A general explanation for the compensation effect: the relationship between DS^\ddagger and activation energy*, J. Catal.: 78, 238-246.
- Dewar, J.S.; Dougherty R.C. (1975); *The PMO theory of organic chemistry*, Ed. Plenum, USA, p 212-220.
- Eley, D.D. (1950); *A Calculation of Heats of Chemisorption*, Disc. Faraday Soc.: 8, 34-38.
- Foger, K.; Anderson, J.R. (1979); *Reactions of Neopentane and Neohexane on Platinum/Y-Zeolite and Platinum/Silica Catalysts*, J. Catal.: 54, 318-335.
- Galwey, A.K. (1977); *Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis*, Adv. Catal.: 26, 247-322.
- Galwey, A.K. (1983); *Comments on the theoretical explanation of compensation behavior*, J. Catal.: 84(1), 270-272.
- Mochida, I.; Yoneda, Y. (1967); *Linear Free Relationships in Heterogeneous Catalysis: I. Dealkylation of Alkylbenzenes on Cracking Catalysts*, J. Catal.: 7, 386-392.
- Neurock, M.; Klein, M. (1993); *When You Can't Measure—Model*, Chemtech: 26-32, September 1993.
- Rooney, J.J. (1998); *The extended Eyring kinetic equation and the compensation effect in catalysis*, J. Mol. Catal. A: Chemical: 129, 131-134.
- Rushford, H.G.; Whan, D.A. (1971); *Catalytic hydrogenation of but-2-yne on palladium-gold alloys*, Trans. Faraday Soc.: 67, 3577-3584.
- Schwab, G.M. (1983); *On the apparent compensation effect*, J. Catal.: 84(1), 1-7.
- Sinfelt, J.; Taylor, W.; Yates, D. (1965); *Catalysis over Supported Metals. III. Comparison of Metals of Known Surface Area for Ethane Hydrogenolysis*, J. Phys. Chem.: 69(1), 95-101.
- Trapnell W. (1955); *Chemisorption*, Ed. Butterworths, London.
- Zeng, J.; Zhang, Q.; Chen, J.; Xia, J. (2010); *A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles*, Nano Lett.: 10, 30-35.

