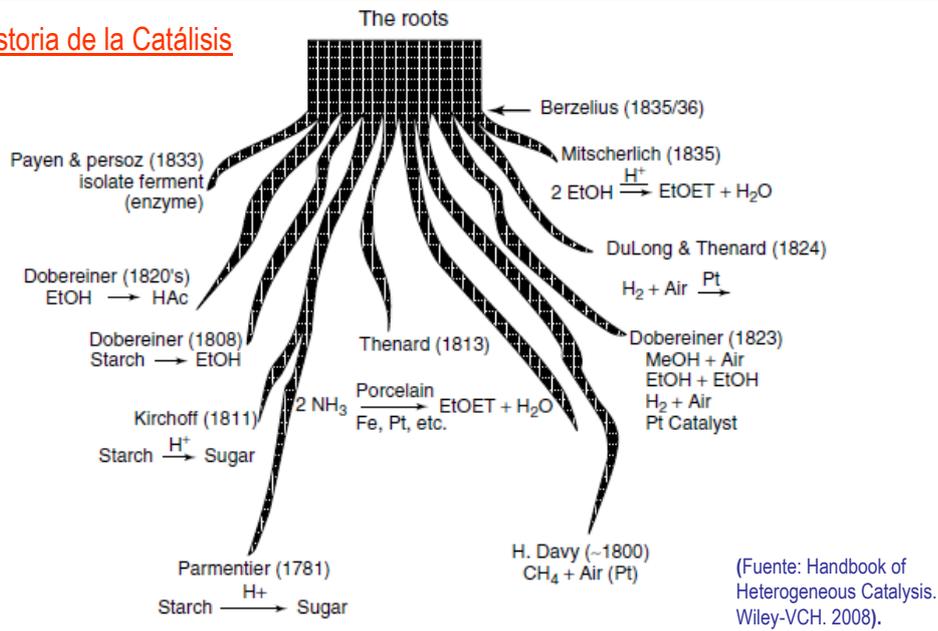


Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

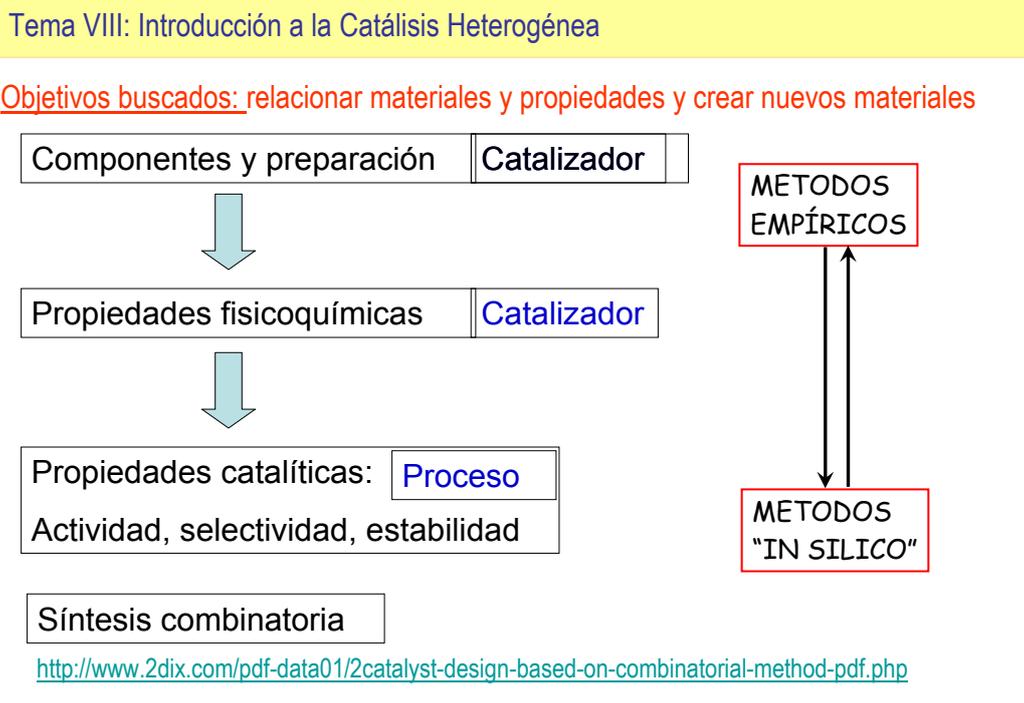
Prehistoria de la Catálisis



Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Historia de los Desarrollos Teóricos sobre Catálisis

- 1900      **Bodenstein y Ostwald: Equilibrio. Selectividad.**
- 1920      **Sabatier: Mecanismo. Hidruros metálicos.**  
             **Langmuir: Adsorción y catálisis. Fenómenos superficiales.**
- 1925      **Taylor: Centros activos y factor geométrico.**  
             **Balandin: teoría del multiplete.**
- 1940      **Beeck: Estructura porosa y actividad.**
- 1940-50   **Caracterización: Sg, Vp, relación propiedades-actividad.**



Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Evolución de la Catálisis Aplicada

1880	Philips: catalizador de Pt $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ .
1913-17	Haber-Bosch (BASF) $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$
1937	Craqueo: sustitución del carbón por el petróleo. Cambio a síntesis (no separación)
1975	Vías alternativas: utilización de residuos (S) reacciones homogéneas biotecnología...
2000	Química verde: reacciones "one-pot" ...cocatálisis HDS profunda, hidrógeno, utilización crudos pesados

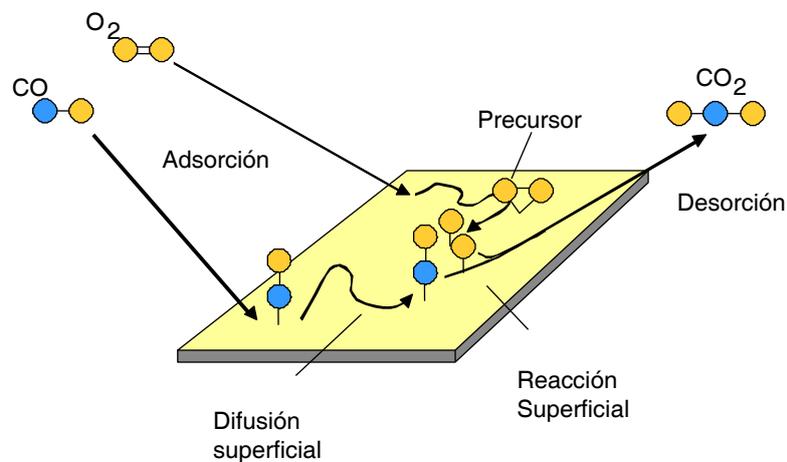
## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Evolución de la Catálisis Aplicada

- 1909 Alwin Mittasch: síntesis de amoníaco. Experimentación y mezclas diversas, altas temperaturas y presiones, numerosos ensayos.
- 1940 M. Raney: “La preparación de catalizadores se revierte a prácticas alquimistas por aquello de la humildad y de la súplica, un evento que produce regocijo e invita a dar gracias”.
- 1989 J. T. Richardson: la preparación de catalizadores es el secreto de obtener actividad, selectividad y estabilidad.
- 1998 W. H. Weinberg y R. Schogl: metodologías “combinatorias” para el desarrollo de catalizadores.

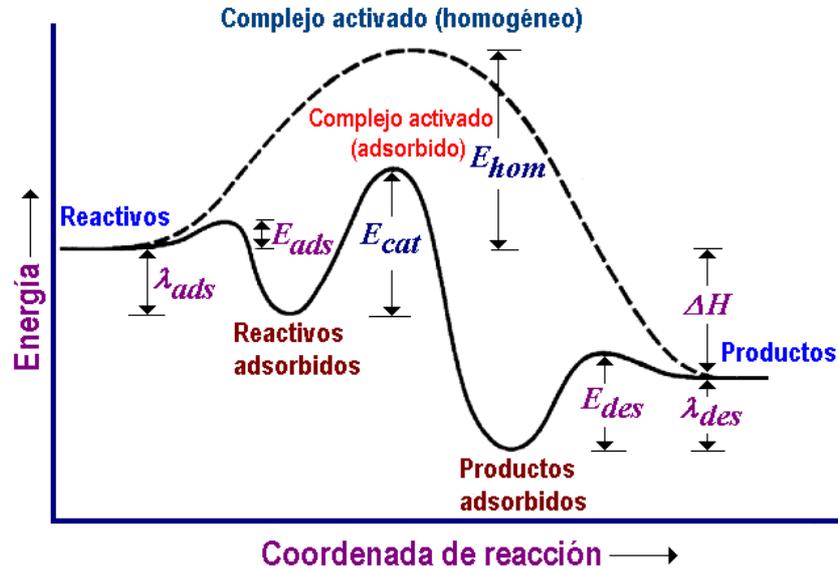
## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

» *Catalizadores heterogéneos*: se encuentran en una fase diferente a la de los reactivos (catalizador en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gas)



Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Camino de reacción en catálisis heterogénea

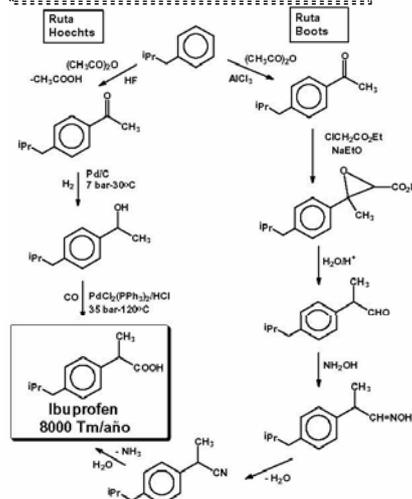


Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Ventajas e inconvenientes de la catálisis heterogénea:

- Fácil separación del catalizador (Filtración)
- Alta estabilidad térmica (Metales y óxidos)
- No es necesario la elección de un disolvente adecuado para llevar a cabo la reacción
- Evita problemas de corrosión o deposición en las paredes del reactor.
- Menor sensibilidad al oxígeno y a la humedad que los catalizadores homogéneos.
- Desplazamiento del equilibrio  $\Rightarrow r_{dto} \uparrow \uparrow$
- Menor reproducibilidad debido a que la estructura y superficie depende de los métodos de preparación.
- Mayor dificultad para modificar y controlar la reacción.

Comparación con catálisis homogénea:



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Componentes de un catalizador heterogéneo sólido

COMPONENTE	TIPO DE MATERIAL	EJEMPLOS
Fase activa	Metales	Nobles (Pt, Pd); básicos (Fe, Ni)
	Óxidos metálicos	De metales de transición ( $\text{MoO}_2$ , $\text{CuO}$ )
	Sulfuros metálicos	De metales de transición ( $\text{MoS}_2$ , $\text{Ni}_3\text{S}_2$ )
Promotor		
Textural	Óxidos metálicos	De transición y del grupo IIIA ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{BaO}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ )
Químico	Óxidos metálicos	De alcalinos o alcalinotérreos ( $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ )
Soporte	Óxidos metálicos o carbones estables y de elevada superficie específica	Óxidos metálicos del grupo IIIA, de alcalinotérreos y de metales de transición ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{MgO}$ ), zeolitas (silicoaluminatos) y carbón activo

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Componentes de un catalizador heterogéneo sólido

**Componentes dispersos** (excepto en catalizadores másicos)

La *fase activa* es el componente que determina la actividad, el catalizador en sí. Ej. el átomo de Al en la red de silicio, la amina terciaria fijada a la superficie, el cristal de Pd sobre el soporte, etc. En el caso de catalizadores inorgánicos, esta puede ser un metal, su óxido, su sulfuro o su carburo. Forman **centros activos** sobre la superficie del soporte que forman enlaces fuertes con los reactivos.

	Tipo de fase activa	Reacciones catalizadas
Metales	Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Ru, Pd, Ir, Pt, Au	Hidrogenación, reformado, deshidrogenación, síntesis, oxidación
Óxidos	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W, tierras raras, Al, Si, Sn, Pb, Bi	Oxidación de hidrocarburos y CO, craqueo, isomerización, alquilación, síntesis de metanol
Sulfuros	Co, Mo, W, Ni	Hidrosulfuración, hidrosnitación, hidrosodioxidación, hidrogenación
Carburos	Fe, Mo, W	Hidrogenación, síntesis de Fischer-Tropsch

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Componentes de un catalizador heterogéneo sólido

#### Componentes dispersos (excepto en catalizadores másicos)

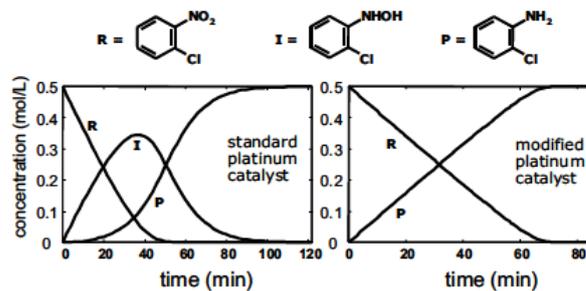
El *promotor* es un componente que modula la actividad de la fase activa, haciéndola mayor. Ej. el vanadio promueve la formación de derivados hidroxilamínicos de arenos en un catalizador de platino.

**Promotor textural o estructural:** (a) facilita y estabiliza la dispersión de la fase activa (BaO, MgO)  
(b) mejora la estabilidad térmica (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O)

**Promotor electrónico:** favorece la fijación y disociación de reactivos (p.ej. el K<sub>2</sub>O favorece la del H<sub>2</sub>)

Ej. *promotor electrónico*:

V en un catalizador de platino:  
Aumenta la velocidad de la primera reacción tal que la concentración de I es siempre baja (peligro de explosión)



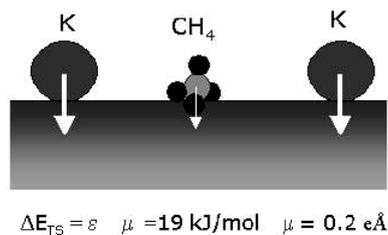
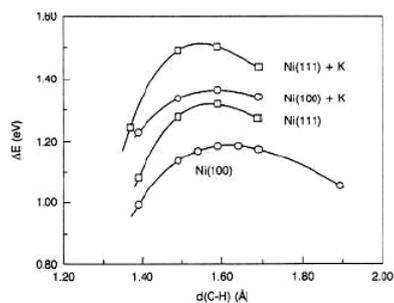
(Fuente: Chorkendoff y Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH. 2003).

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Componentes de un catalizador heterogéneo sólido

#### Componentes dispersos (excepto en catalizadores másicos)

El *inhibidor* es un componente que modula la actividad de la fase activa, reduciéndola, mediante una alteración del campo electrónico cercano. Por ejemplo, los metales alcalinos crean dipolos superficiales similares a los de los hidrocarburos en un catalizador de platino, aumentando la barrera energética de la reacción química.



(Fuente: Chorkendoff y Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH. 2003).

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Componentes de un catalizador heterogéneo sólido

**Componente continuo** (excepto en catalizadores másicos): **soporte**

El *soporte* facilita la dispersión de la fase activa y los moduladores de actividad. Debe tener una elevada área superficial, una distribución de poros adecuada y una buena estabilidad térmica. La alúmina es el soporte industrial más empleado (en concreto, la  $\gamma$ -alúmina).

SOPORTE	SUPERFICIE ESPECÍFICA	UTILIZACIÓN
SÍLICE	200-800 m <sup>2</sup> /g	Reducción / NOx/ Polimerización
ALÚMINA	5-10/50-300 m <sup>2</sup> /g	Hidrogenación / Craqueo
ARCILLAS / ZEOLITAS	180-1600 m <sup>2</sup> /g	Craqueo/Isomerización/Deshidratación
SÓLIDOS MESOPOROSOS: MCM-41	1000 m <sup>2</sup> /g	Epoxidación

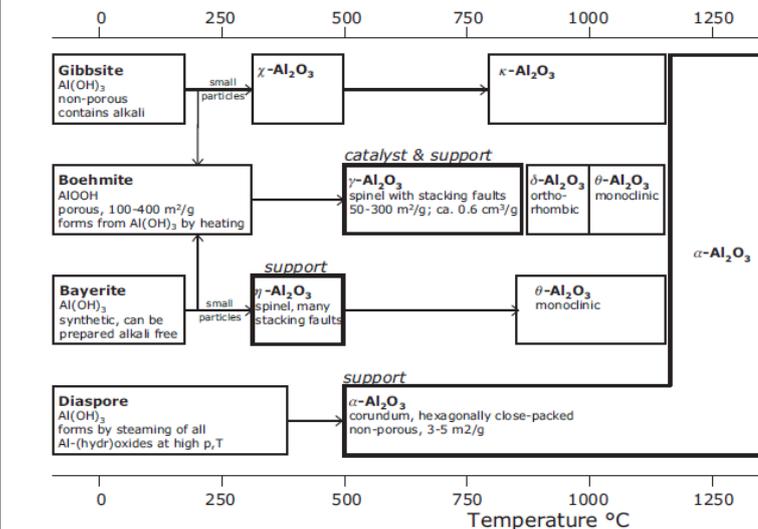
$$D_{\text{Partícula}} \sim 1-5 \text{ mm} \longrightarrow S_{\text{g externa}} \sim 0,01 \text{ m}^2/\text{mm}$$

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Componentes de un catalizador heterogéneo sólido

(Fuente: Chorkendoff y Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH. 2003).

**Ejemplo de evolución térmica de un soporte: la alúmina**



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Propiedades a optimizar en un catalizador

#### TRIÁNGULO DE DISEÑO DE UN CATALIZADOR (Richardson)



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Propiedades físicas

La **resistencia mecánica de la partícula ( $\text{kg cm}^{-2}$ )** es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial.

La **atrición (% masa)** es la pérdida porcentual de materia debida a la fricción entre partículas.

El **tamaño de partícula (mm)** es el diámetro y/o longitud de las pastillas de catalizador.

La **resistencia térmica** está relacionada con la temperatura a la que el catalizador experimenta un cambio físico (fusión del soporte, cambio de sistema cristalino de la fase activa) o químico (evolución química de la fase activa). Tiene que ver con la **dilatación térmica** y con la **conductividad térmica**.

#### **Condiciones habituales de operación en reactores catalíticos**

Temperaturas: 78 a 1500 K

Presiones:  $1 \times 10^{-9}$  y 1000 bar

Fases: gaseosa o condensada

Rendimientos por sitio: entre  $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y  $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Propiedades físicas

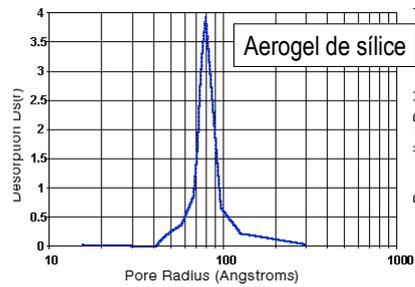
La **densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ )** se puede referir a la **densidad del sólido o química** (considera solo el volumen ocupado por la fase sólida), la **densidad de partícula o aparente** (considera el volumen total de la partícula media, incluyendo el **volumen de poros**  $-V_p-$  medido en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) y la **densidad de lecho** (considera el volumen de lecho ocupado por las partículas y la masa de las mismas).

El **tamaño de los poros (nm)** puede variar considerablemente y es un diámetro medio ( $d_p$ ):

- (a) Macroporos:  $d_p > 50 \text{ nm}$
- (b) Mesoporos:  $d_p = 3-50 \text{ nm}$
- (c) Microporos:  $d_p < 3 \text{ nm}$

### Distribuciones de tamaño de poro

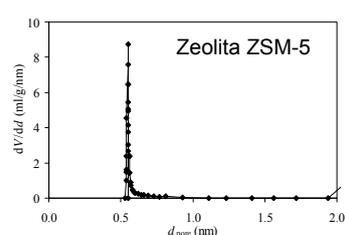
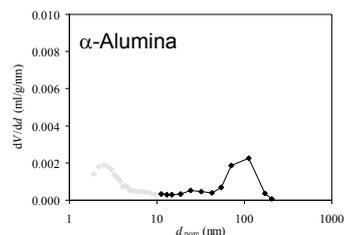
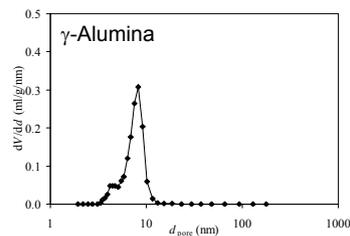
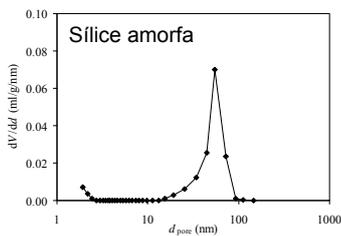
Los soportes pueden tener varios tipos de poro (**distribución multimodal**) o uno solo (**distribución unimodal**)



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Propiedades físicas

#### Distribuciones de tamaño de poro de soportes comunes



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Propiedades físicas

La *superficie específica* ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) es la superficie total (incluida la más importante, la del interior de los poros) en un gramo de sólido. Hay soportes de baja ( $<25 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ), media ( $25\text{-}100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ) y alta superficie específica ( $>100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ ). Se mide la **superficie de microporos** (la mayor) y la **superficie de meso- y macroporos**.

El *volumen de los poros* ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) es el volumen de los poros incluidos en un gramo de sólido. Se mide el **volumen de macroporos**, el **volumen de mesoporos** y el **volumen de microporos**.

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Propiedades químicas

La *composición (% masa)* es el porcentaje en peso de los diferentes elementos del catalizador.

La *concentración de centros activos* ( $\text{mmol/g}$ ) es el número de centros activos por gramo de catalizador o, también, la superficie cubierta por centros activos por gramo de sólido.

Esta concentración es función de la carga de fase activa y de su **dispersión**  $-D_m-$  (fracción expuesta a los reactivos)

$$D_m = \frac{N_s}{N_T} \propto \frac{1}{D_{\text{cristal}}}$$

$N_s$ =número de átomos o moléculas superficiales de fase activa  
 $N_T$ =número total de átomos o moléculas de fase activa

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Propiedades químicas

La **composición (% masa)** es el porcentaje en peso de los diferentes elementos del catalizador.

La **concentración de centros activos (mmol/g)** es el número de centros activos por gramo de catalizador o, también, la superficie cubierta por centros activos por gramo de sólido.

Esta concentración es función de la carga de fase activa y de su **dispersión**  $-D_m$ -(fracción expuesta a los reactivos)

$$D_m = \frac{N_s}{N_T} \propto \frac{1}{D_{\text{cristal}}}$$

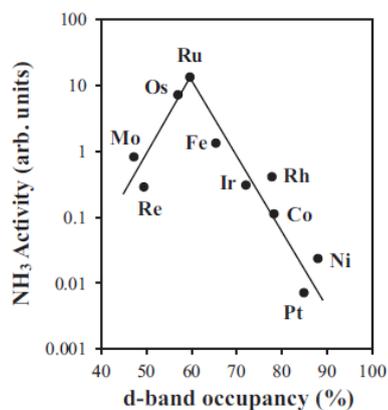
$N_s$ =número de átomos o moléculas superficiales de fase activa  
 $N_T$ =número total de átomos o moléculas de fase activa

La **acidez o basicidad** está relacionada con la capacidad de disociación / captación de especies protonadas o hidroxilos de los centros ácidos y básicos de **Brönsted** y/o la capacidad de cesión o captación de electrones en centros ácidos o básicos de **Lewis**.

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Propiedades químicas

La **estructura química** se refiere al agrupamiento de átomos, a los agrupamientos de electrones en orbitales más o menos llenos, y a los enlaces característicos entre átomos. Está relaciona con la **actividad catalítica**.



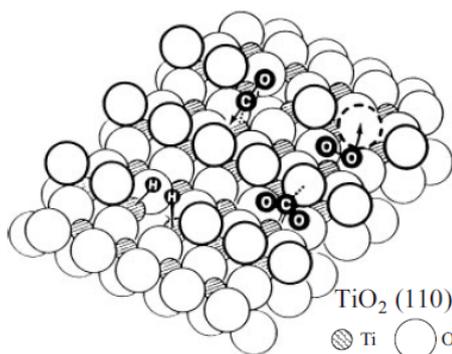
(Fuente: Chorkendoff y Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH. 2003).

**Figure 6.40.** Catalytic activity of various supported metals for the synthesis of ammonia. [Adapted from A. Ozaki and K. Aika, in *Catalysis* Vol. 1 (1981), Eds. J. Anderson and M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin, p. 87.]

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Propiedades químicas

El *estado de oxidación (valencia)* marca la capacidad catalítica de una fase activa metálica. Ej.  $V_2O_5$  en la síntesis de  $SO_3$  desde  $SO_2$  y  $O_2$ ;  $Fe^{2+}$  en el proceso Fenton de oxidación.



**Figure 5.10.** Defects consisting of oxygen vacancies constitute adsorption sites on a TiO<sub>2</sub> (110) surface. Note how CO binds with its lone-pair electrons on a Ti ion (a Lewis acid site). O<sub>2</sub> dissociating on a defect furnishes an O atom that locally repairs the defect. CO<sub>2</sub> may adsorb by coordinating to an O atom, thus forming a carbonate group. [Figure adapted from W. Göpel, G. Röcher and R. Feierabend, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 3427.]

(Fuente: Chorkendoff y Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH. 2003).

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### Propiedades catalíticas

La *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. En el caso de algunos catalizadores se prefiere dar esta velocidad corregida por el área del catalizador o mejor aún normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción (*turnover number*).

*Turnover Number, TON (Nº de repetición)*

TON = nº de moles obtenidos de producto/ moles de catalizador

*Turnover Frequency, TOF (Frecuencia de repetición)*

TOF = nº moles obtenidos de producto /tiempo x moles de catalizador

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Propiedades catalíticas

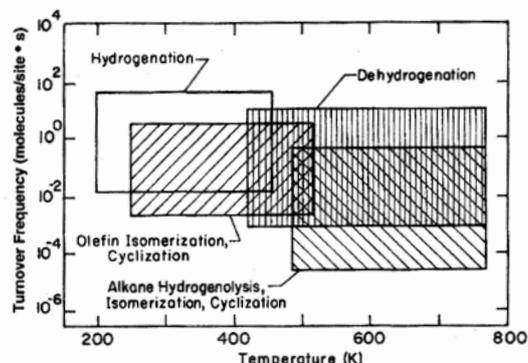
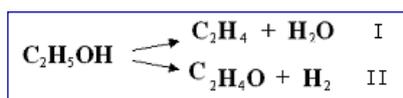


Figure 10-4 Range of turnover frequencies as a function for different reactions and temperatures. (Adapted from G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994.)

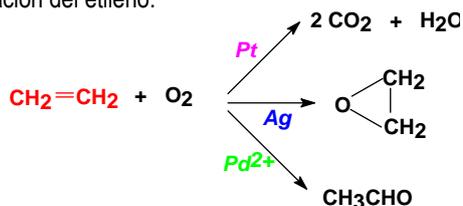
**Selectividad:** el catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Ejemplo: el alcohol etílico puede descomponerse según las reacciones siguientes:

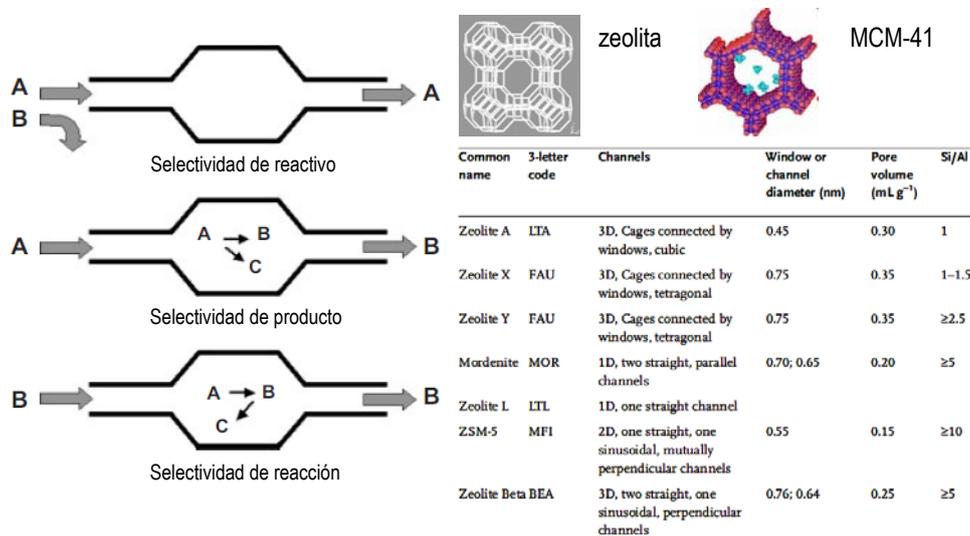


La utilización de óxido de zinc como catalizador conduce casi exclusivamente a la reacción I. Si se emplea cobre como catalizador, la reacción II se produce en mayor extensión. Por tanto, el atributo singular más importante del catalizador es su selectividad, que refleja la habilidad para dirigir la conversión de un reactivo a través de un camino específico. Otro ejemplo es la aplicación de metales de transición a la transformación del etileno:



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

**Selectividad de forma:** relacionada con efectos estéricos debidos a la distribución y forma de los poros en catalizadores microporosos cristalinos (zeolitas) y mesoporosos cristalinos (MCM-41, SBA-15, etc).



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

La **estabilidad** de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador (**estabilidad mecánica, térmica y química**)

La **vida de operación** de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso (clave en catalizadores con metales nobles y raros: Au, Pd, Pt, Rh, Ru...)

La **desactivación** es tanto más rápida cuanto menor es la estabilidad de un catalizador. Afecta especialmente a los catalizadores heterogéneos y enzimáticos. Estos pueden perder su actividad por varias causas:

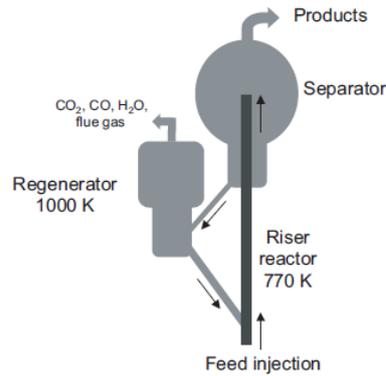
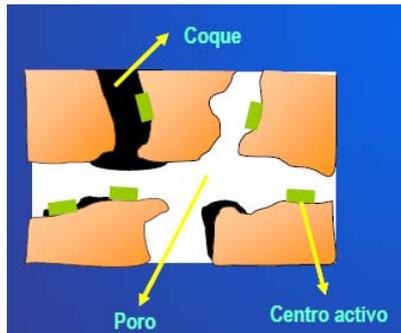
- 1) **Envenenamiento** de la superficie catalítica por una molécula o átomo que se adsorbe fuertemente (S, As, Hg, óxidos de Hg, etc). Ej. S en reformado de metano.



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

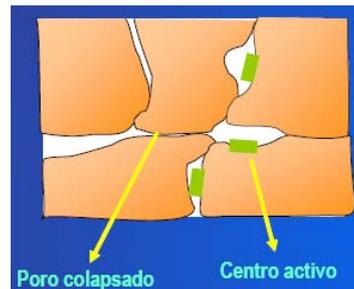
2) Ensuciamiento o coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.

La desactivación por ensuciamiento se debe al depósito de residuos carbonosos que quedan retenidos fuertemente en la superficie del catalizador, bloqueando parte de los centros activos (quedan depositados sobre los centros o bien tapan el acceso a los poros sobre los que los centros están fijados). Ej. FCC y zeolitas.



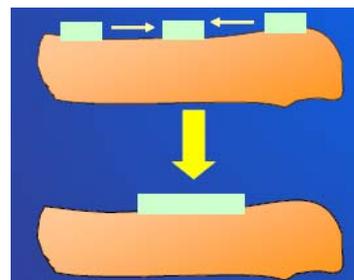
## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

3) **Envejecimiento:** La desactivación por envejecimiento se debe a procesos de degradación de la estructura del catalizador en las condiciones de reacción (reducción de la superficie específica por estrechamiento o cierre de poros), que reduce el número de centros activos accesibles del catalizador

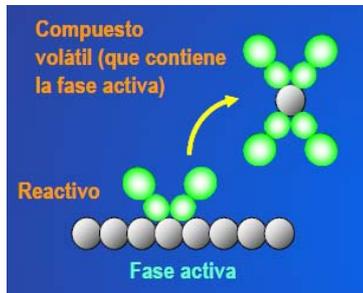


4) **Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).**

La desactivación por sinterización se debe al crecimiento o aglomeración de los cristales metálicos (centros activos) durante la reacción



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea



5) **Lavado de la fase activa:** se debe a procesos de volatilización (cuando existe fase gas) o de lixiviación (si reactivos y productos están en una fase líquida). Implica la presencia de reacciones químicas en la fase fluida y la pérdida progresiva de actividad.

Los fenómenos de desactivación tienen como causas principales:

1. Temperatura elevada (envejecimiento y sinterización)
2. Empleo de reactivos ricos en carbono (ensuciamiento)
3. Presencia de impurezas que actúen como venenos (envenenamiento) y/o que interaccionen fuertemente con los centros activos provocando la formación de especies volátiles (pérdida de fase activa por volatilización) o solubles (pérdida de fase activa por lixiviación) (oxidación, intercambio iónico)

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Los catalizadores pueden ser

- 1) **Soportados:** hay que sintetizar el soporte poroso antes de fijar los componentes dispersos.
- 2) **Másicos:** los poros se crean en el interior de partículas macizas de un material, que es, a la vez, fase activa y soporte.
- 3) **Coprecipitados:** la fase activa forma parte del soporte, pero migra hacia la superficie de los poros durante la calcinación.

Los soportes se suelen generar por precipitación controlada por un proceso llamado sol-gel ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ).

El secado puede ser térmico (xerogel), en autoclave o supercrítico (aerogel) y por liofilización (criogel).

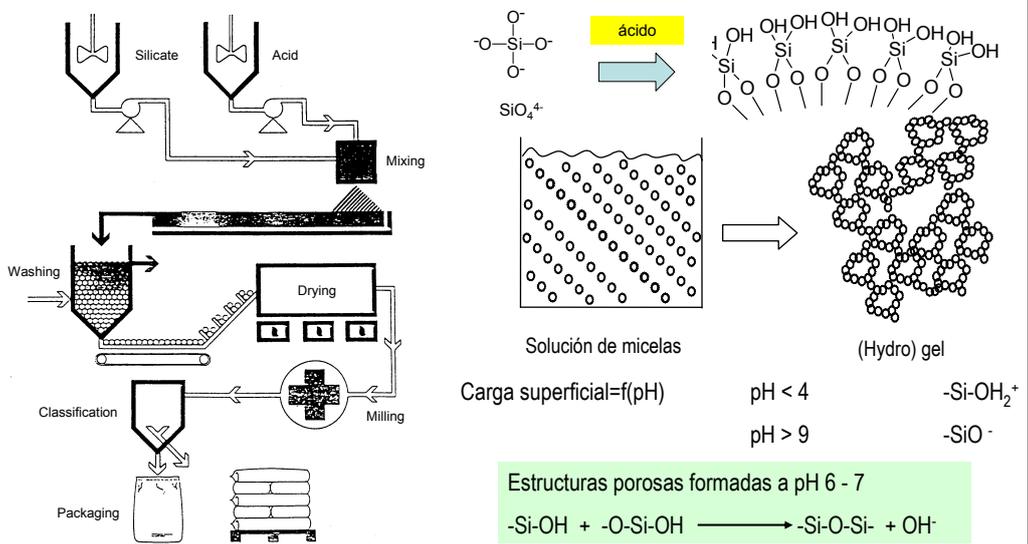
La calcinación crea poros en el xerogel y los fija en los otros dos (mucho más porosos).

### PREPARACIÓN DE UN SOPORTE



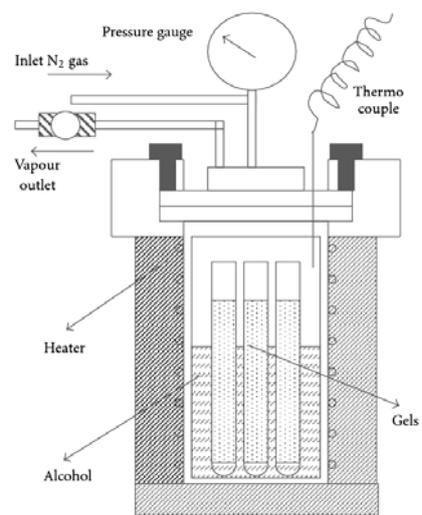
Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

PREPARACIÓN DE UN SOPORTE SILICEO CLÁSICO (en fase líquida)



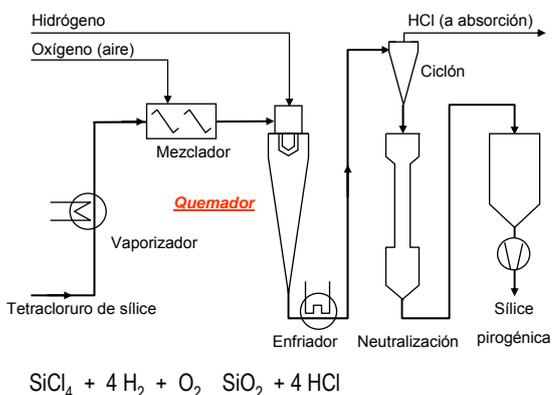
Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

PREPARACIÓN DE UN MATERIAL SILICEO ULTRALIGERO: AEROGEL

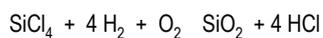


Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

PREPARACIÓN DE UN SOPORTE SILICEO PIROGÉNICO (en fase gas)



Surface area of starting oxide (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	50	130
Surface area of pelleted material (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	45	110
Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.6	0.8
Smallest pore diameter (nm)	8	7
90% Pores between (nm)	10-40	10-40
Hardness (N)	125	60

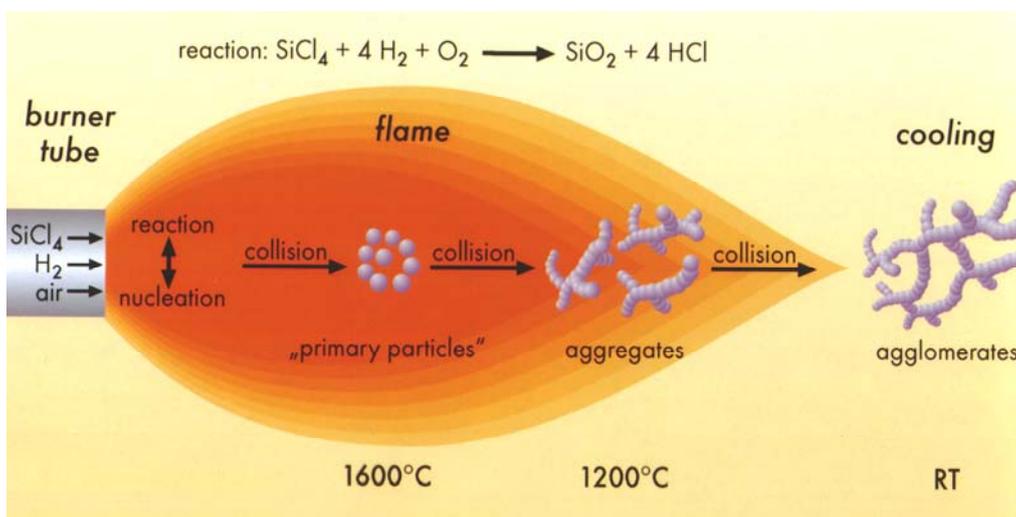


Sílices conformadas por extrusión →



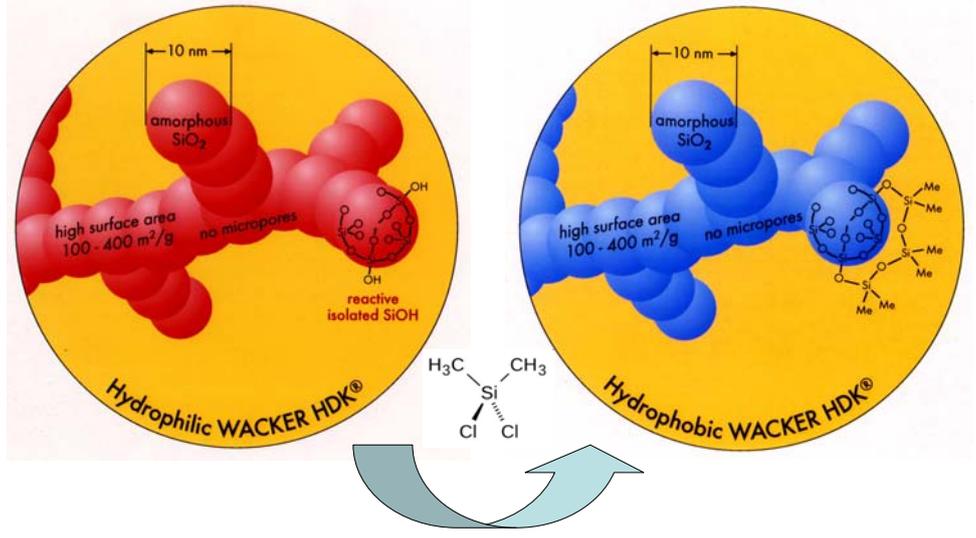
Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

PREPARACIÓN DE UN SOPORTE SILICEO PIROGÉNICO (en fase gas)



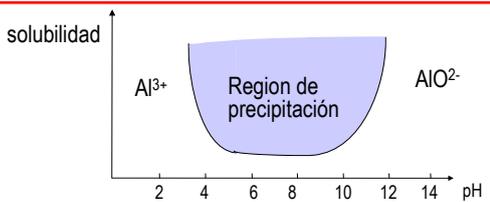
Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

HIDROFOBIZACIÓN DE UN SOPORTE SILICEO PIROGÉNICO (en fase gas)



Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

PREPARACIÓN DE UN SOPORTE DE ALÚMINA



Óxido Al anfótero:

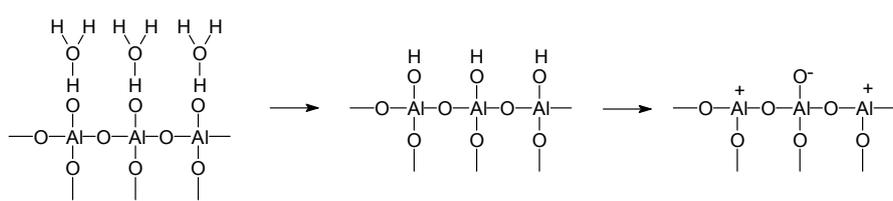
se disuelve a pH ácido y básico

Estrategias de síntesis:

- **Precipitación:** en función del pH
- **Deshidratación:** por calentamiento. Crea centros activos ácidos.

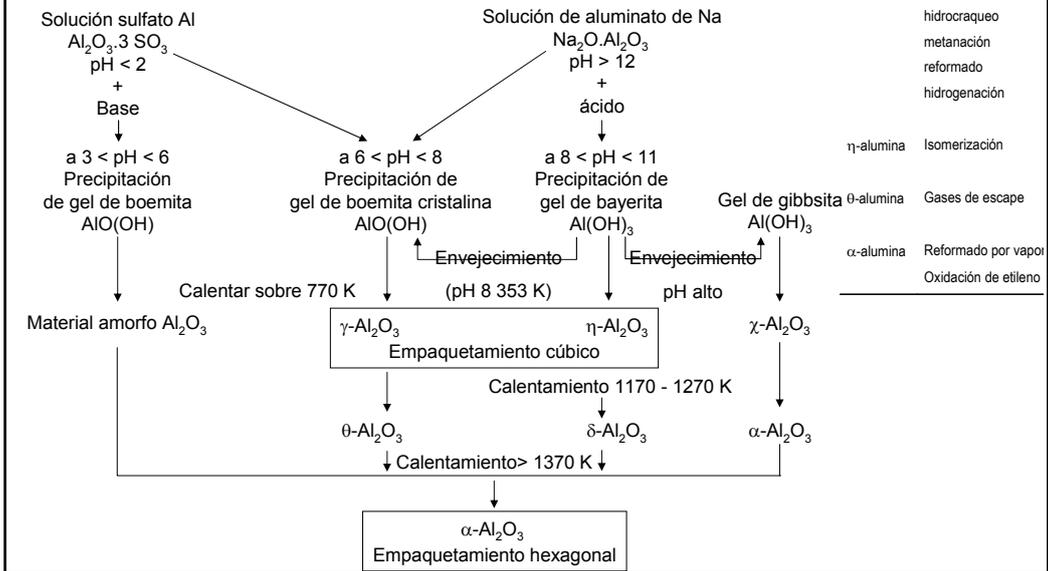
**Precipitación**

**Deshidratación**



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### PREPARACIÓN DE UN SOPORTE DE ALÚMINA



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CARBÓN ACTIVO

Este soporte se sintetiza por pirólisis de materiales orgánicos

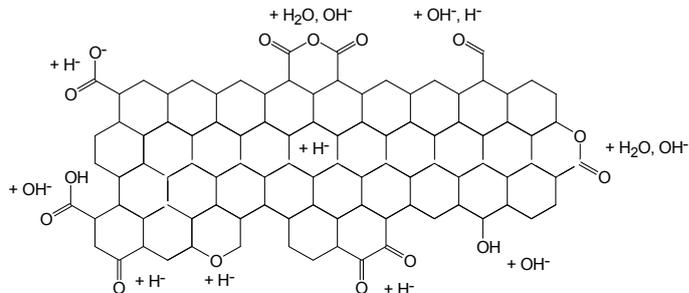
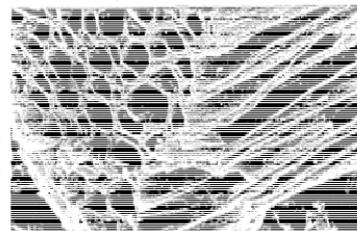
Material carbonaceo

Alta T  
Pirólisis

Material poroso

$\text{H}_2\text{O}$   
Gasificación  
parcial

Microporosidad



Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

CATALIZADORES MONOLÍTICOS

Dos clasificaciones de monolitos:

- **Por el material:** cerámicos (cordierita) y metálicos (corrugados)
- **Por la superficie específica:** de baja  $S_g$  (necesitan recubrimiento) y de alta  $S_g$  (baja estabilidad térmica/mecánica).

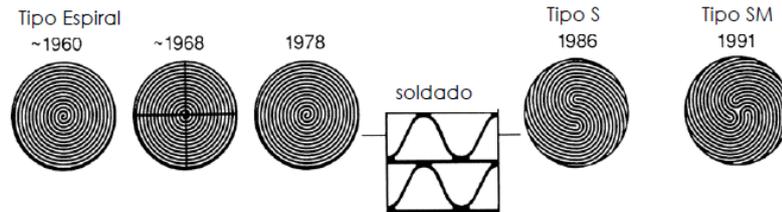


Figura 3. Evolución histórica de la fabricación de monolitos metálicos. [EMITEC]

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

CATALIZADORES MONOLÍTICOS METÁLICOS

Ejemplo de alúmina (fase activa) depositada sobre metal

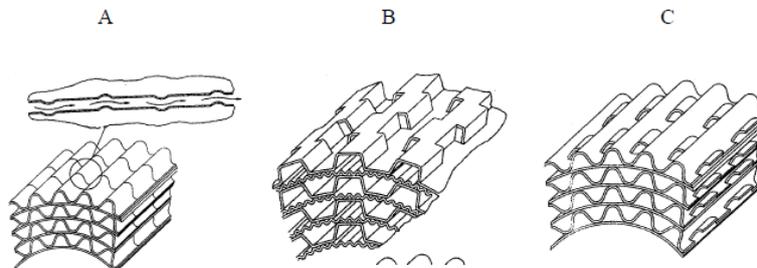
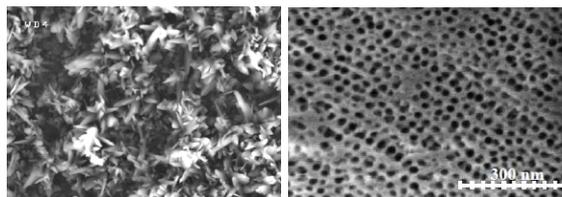
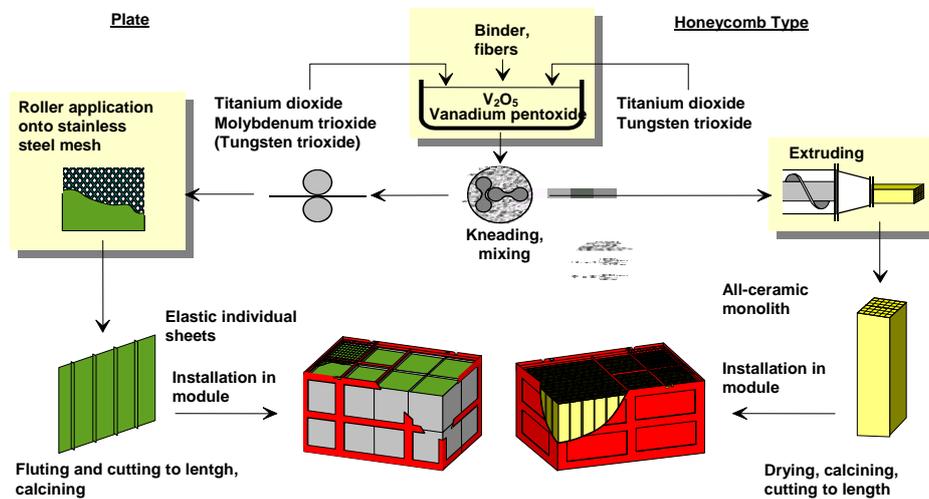


Figura 5. Varios tipos de estructuras para potenciar la turbulencia y el flujo transversal: (A) microestructuras transversales al flujo; (B) Estructura tipo SM que se desdobra en múltiples caminos; (C) estructuras LS en la que se interconectan las placas corrugadas. [EMITEC]

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CATALIZADORES MONOLÍTICOS: PREPARACIÓN



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

Los componentes dispersos se introducen en *dos etapas*:

- 1) **Contacto**: sirve para crear un precursor catalítico, todavía no fijado al soporte.
- 2) **Activación**: transforma el precursor en la fase activa, que queda fijada al soporte.

### Estrategias de contacto.

- 1) **Impregnación**: Suspensión del soporte en una solución de la sal metálica y evaporación.
- 2) **Impregnación a humedad incipiente**: Percolación progresiva de una solución concentrada de la sal sobre el soporte seco y evaporación.
- 3) **Precipitación de un hidróxido** por cambio de pH (p.ej. añadiendo hidróxido amónico, urea, etc).
- 4) **Adsorción e intercambio iónico**



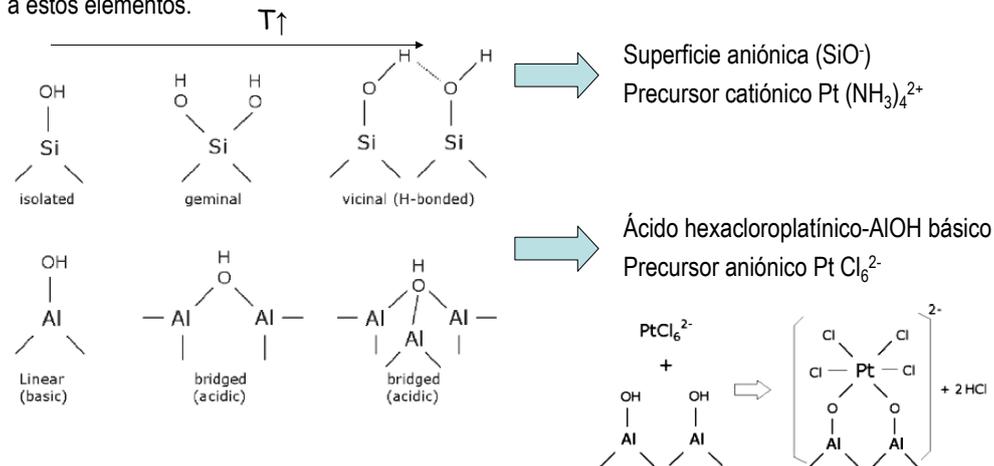
### Estrategias de activación

- **Óxido metálico**: secado y calcinación (transforma una sal o un hidróxido en el óxido)
- **Metal**: secado-calcinación-reducción a alta temperatura con  $H_2$ .

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### ACTIVACIÓN CON METALES NOBLES

Se pueden usar estrategias de intercambio iónico, condensación, adsorción e impregnación (o mezclas de ellas). En sílices, alúminas y silicoaluminatos se aprovechan los grupos hidroxilo ligados a estos elementos.



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### ACTIVACIÓN DE GEL DE SÍLICE CON SALES DE ALUMINIO

Se utiliza una estrategia de impregnación y precipitación posterior. El catalizador de sílice-alúmina clásico se sintetiza de acuerdo a las etapas que se enumeran a continuación:

- 1) **Precipitación del gel de sílice( soporte):** a partir de silicato sódico ( $\text{pH} > 11$ ) se añade  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M hasta  $\text{pH}$  entre 8-9. Se seca en estufa.
- 2) **Adsorción del precursor:** se suspende el gel seco en una solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .
- 3) **Precipitación de la fase activa:** se fija el nitrato de aluminio como hidróxido de este metal con hidróxido amónico diluido o urea. Agitación suave. Se filtra y se seca.
- 4) **Calcinación:** se forma el óxido de aluminio y se integra en la red de  $\text{SiO}_2$ , creando centros ácidos. Se obtiene una sílice-alúmina amorfa, con  $S_g \sim 200-300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### CATALIZADORES FORMADOS POR MEZCLAS DE ÓXIDOS

Con elementos cuyos óxidos conducen a altas temperaturas, estos se mezclan por fusión en **arco eléctrico**. La reducción posterior crea los poros, al eliminarse materia. Ej. la mezcla de magnetita –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , óxido de potasio y alúmina para la síntesis de amoníaco: el agua formada de la reducción del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crea poros.

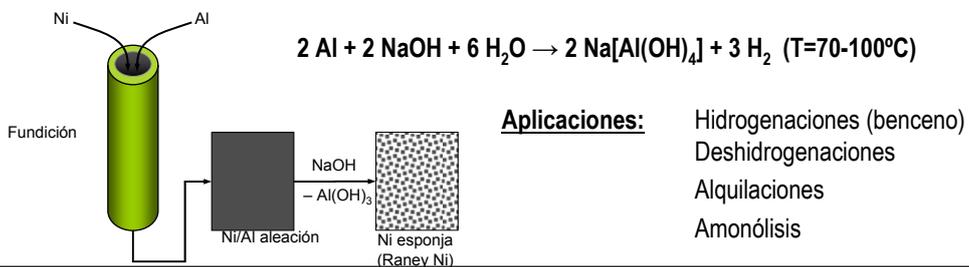
## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CATALIZADORES RANEY o de ESPONJA METÁLICA

Desarrollado en 1926 por Murray Raney. Objetivo: catalizador barato, activo y selectivo para hidrogenación de aceites.

**Materiales:** Como material matriz: níquel, cobre, cobalto (85% de la masa total)  
Como material promotor: zinc, molibdeno, cromo, hierro, rutenio...  
Como material extraíble: aluminio.

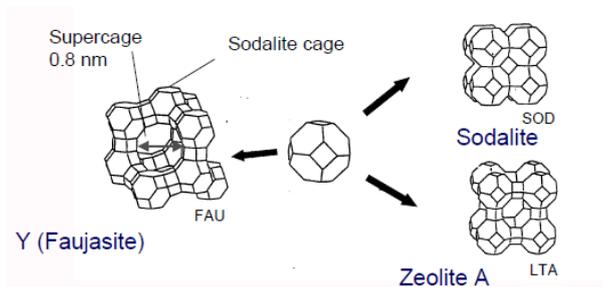
**Síntesis:** 1) Formación de la aleación matriz-promotor-extraíble.  
2) Enfriamiento brusco, molido del material, tamizado y selección de la fracción.  
3) Extracción del aluminio por disolución con NaOH 5M o más concentrada (activación).



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CATALIZADORES MICROPOROSOS: ZEOLITAS

Aluminosilicatos cristalinos microporosos ( $0,1 < d_p < 2 \text{ nm}$ ), tetraedros de  $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$ .



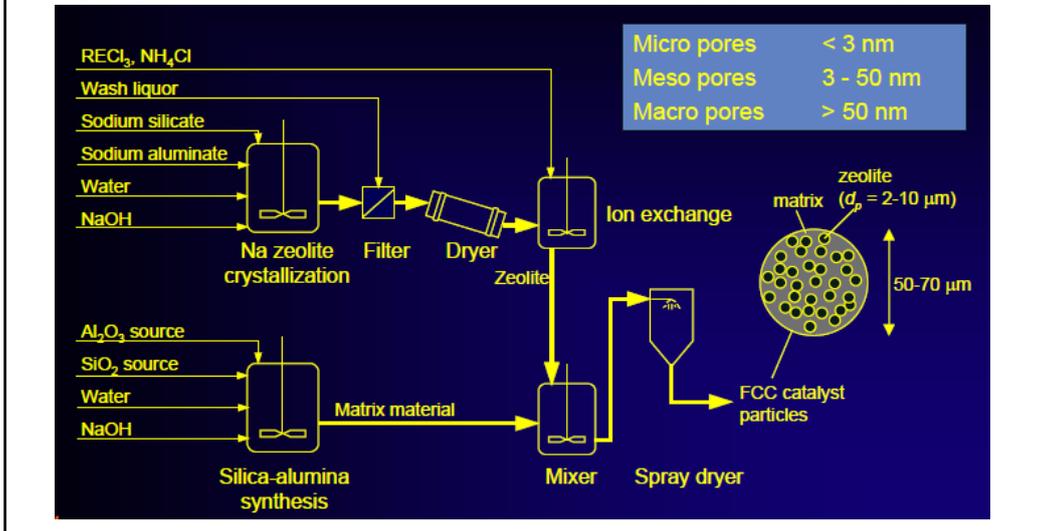
Las zeolitas tiene varios usos:

- La agricultura: abono
- La acuicultura: suplemento alimentario
- La alimentación de ganado
- Como intercambiador iónico: detergentes
- Como catalizador en la industria química
- Como desecante

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CATALIZADORES MICROPOROSOS: ZEOLITAS

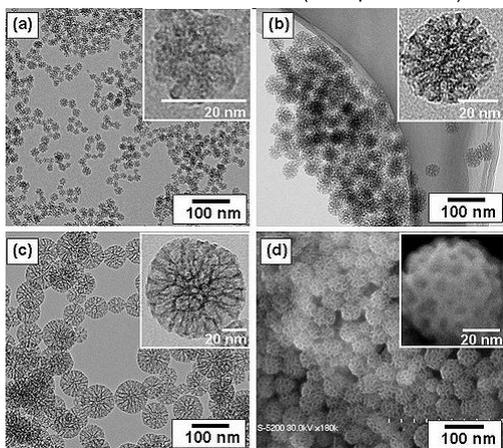
Un ejemplo: zeolitas para FCC incluidas en matrices macroporosas (dispersión, abrasión)



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CATALIZADORES MESOPOROSOS ORDENADOS: MCM, SBA, TUD, HMM, FSM...

Aluminosilicatos cristalinos mesoporosos en estructuras hexagonales de canal abierto o con cavidades –similar a zeolitas- ( $20 < d_p < 100$  nm), unidades primarias: tetraedros de  $\text{SiO}_4$ .



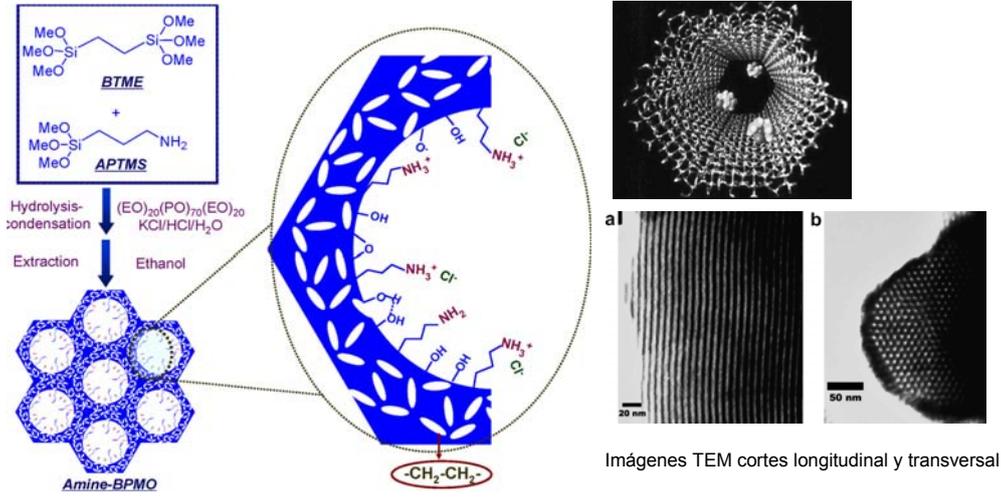
TEM (a, b, and c) images of HMM with mean outer diameter: (a) 20nm, (b) 45nm; and (c) 80nm. SEM (d) image corresponding to (b).

1. Estos catalizadores son útiles en síntesis de productos de peso molecular medio-alto.
2. Se sintetizan a partir de TEOS o TMOS (silanos con grupos alcoxi-) siguiendo una síntesis hidrotermal con moldes ("templates").
3. Primera síntesis ~1970. Desarrollo por Mobil Corporation 1997-.
4. Usos actuales: tamices moleculares, administración controlada de fármacos, biosensores... investigación en catálisis.
5. Superficies específicas muy altas ( $600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ )

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CATALIZADORES MESOPOROSOS ORDENADOS: MCM, SBA, TUD, HMM, FSM...

La activación puede hacerse por condensación de silanos con varios grupos funcionales (p.ej. aminas, como en el ejemplo siguiente: Zhang et al., 2008, *micro. & mesoporous mat.* **109**, p. 172)



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CATALIZADORES MESOPOROSOS ORDENADOS: MCM, SBA, TUD, HMM, FSM...

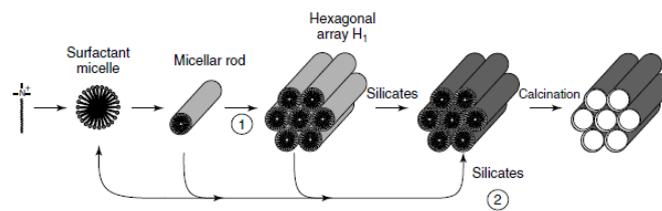


Fig. 6 Liquid crystal templating mechanism (LCT) according to Beck et al. Pathway 1 is liquid crystal-initiated; pathway 2 is silicate-initiated. (Adapted and reprinted with permission from Ref. [18]; © 1992, American Chemical Society.)

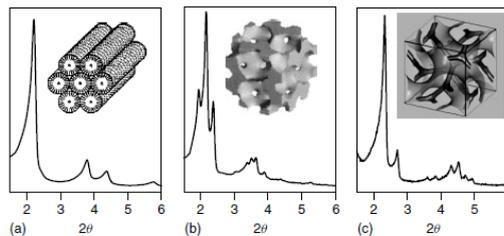


Fig. 8 Examples of powder X-ray diffraction patterns obtained for ordered mesoporous silica mesophases, shown with their pore topology. (a) MCM-41 with  $p6mm$  symmetry; (b) SBA-1 with  $Pm\bar{3}n$  symmetry; (c) MCM-48 with  $Ia\bar{3}d$  symmetry.

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

CATALIZADORES MESOPOROSOS ORDENADOS COMO MOLDES

Estos materiales cristalinos pueden servir de molde para hacer sus negativos, que retienen la estructura mesoporosa (ejemplo: Handbook of Heterogeneous Catalysis p. 208)

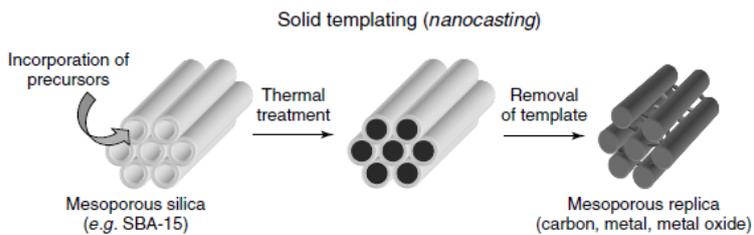
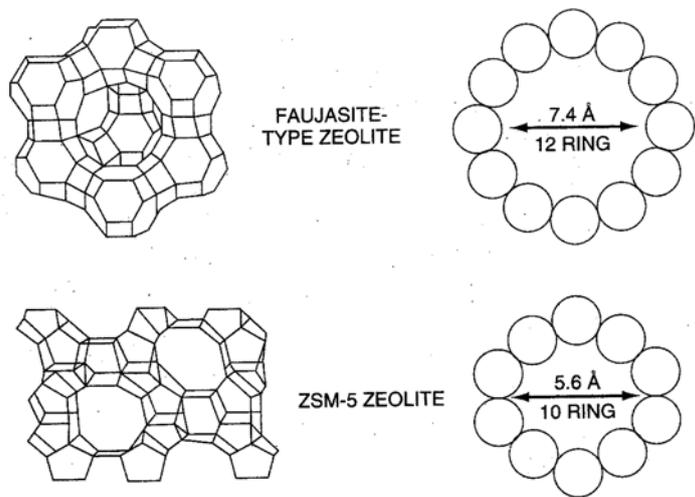


Fig. 19 Schematic representation of the process of nanocasting using ordered mesoporous silica material as a hard template for the preparation of non-siliceous ordered mesoporous materials.

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

CATALIZADORES MICROPOROSOS: ZEOLITAS

Son sólidos catalíticos y adsorbentes de porosidad muy controlada. Sintéticos y naturales.

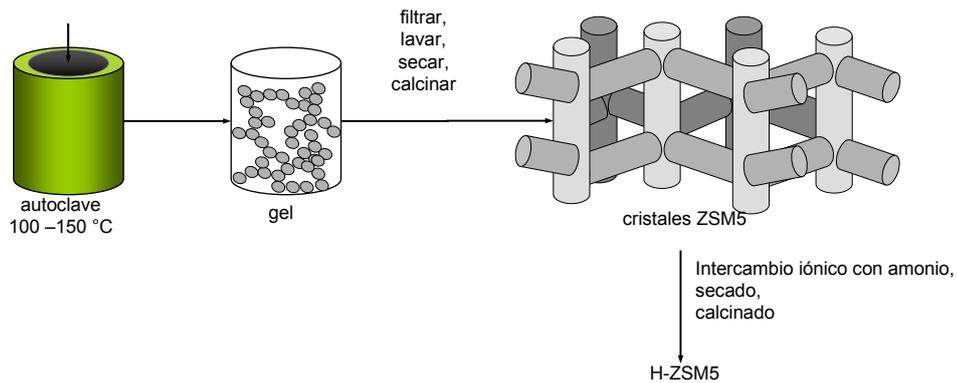


## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### CATALIZADORES MICROPOROSOS: ZEOLITAS

Estos sólidos se pueden sintetizar por vía hidrotérmal (condensación y envejecimiento)

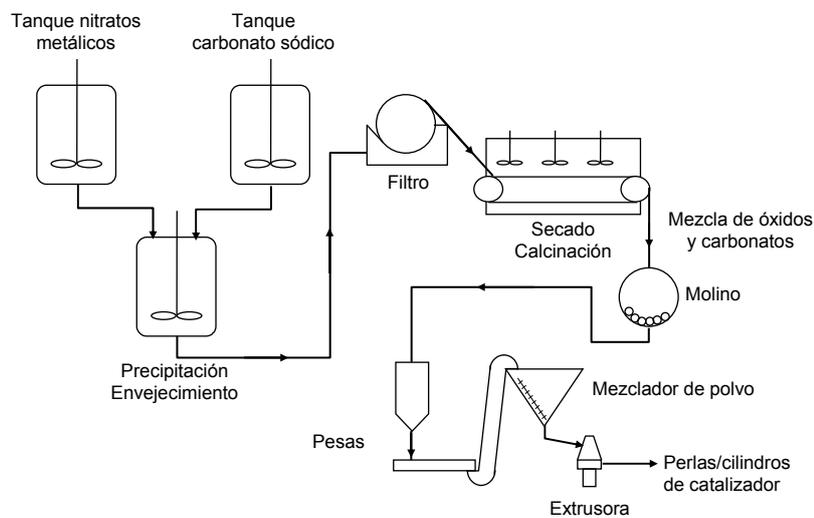
Silicato sódico  
Molde de aluminato de sodio  
 $H_2SO_4$



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### COPRECIPITADOS DE ÓXIDOS MIXTOS

Catalizadores obtenidos por formación de sales insolubles de ciertos metales. Muy aplicados.



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

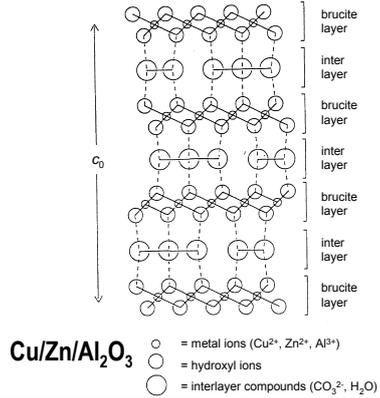
### COPRECIPITADOS DE ÓXIDOS MIXTOS

#### Ventajas:

Buena mezcla de los componentes / Alta carga / dispersión alta a carga alta / termoestabilidad

#### Inconvenientes:

Difícil de escalar / dispersión baja a baja carga

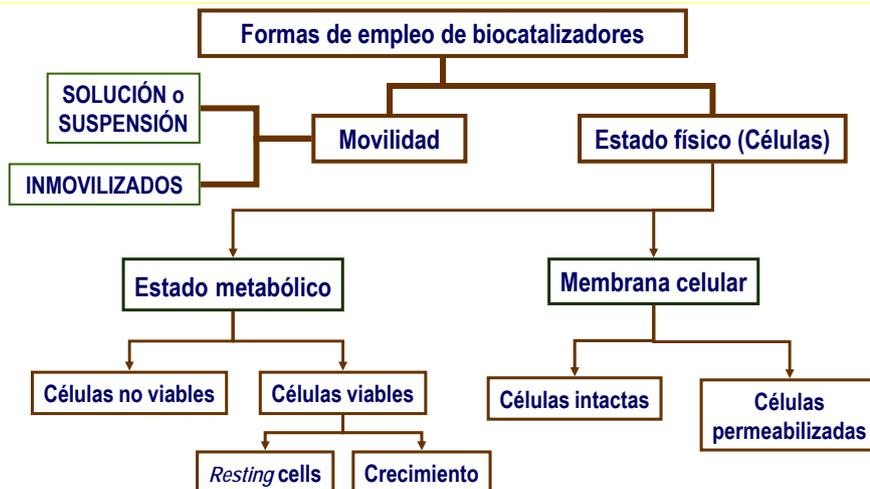


Reacción	Elementos del catalizador
<b>Catalizadores</b>	
Hidrogenación	Ni/Al
Reformado por vapor	Ni/Al, Ni/Mg/Al
Síntesis de metanol	Cu/Zn/Al, Zn/Cr, Cu/Zn/Mg/
Síntesis de alcoholes	Cu/Co/Zn/Al, Cu/Co/Zn/Cr
Fischer-Tropsch	Co/Cr, Fe/Al
<b>Soportes para catalizadores</b>	
Soporte básico	Mg/Al

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### BIOCATALIZADORES: FORMAS DE EMPLEO

**BIOCATALIZADOR:** 1) Catalizador procedente de un ser vivo (enzimas: polímeros)  
2) Células de un ser vivo, Seres unicelulares.



Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

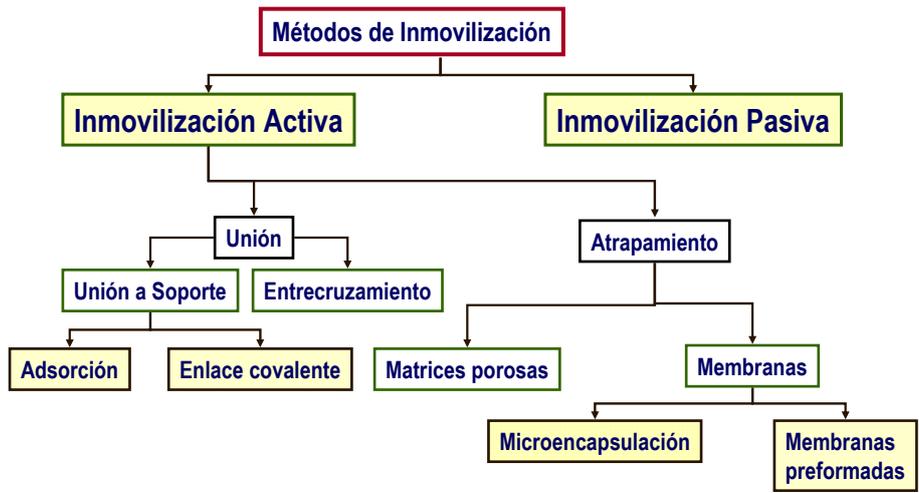
**BIOCATALIZADORES INMOVILIZADOS: CONCEPTO**

**INMOVILIZACIÓN:** Proceso por el cual el biocatalizador ve restringido su movimiento en el espacio total o parcialmente

<b>VENTAJAS</b>	<b>INCONVENIENTES</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>➢ Uso en continuo (no pérdida E)</li><li>➢ Reutilización biocatalizador (discontinuo)</li><li>➢ ↑ [Biocatalizador]</li><li>➢ ↑ Productividad</li><li>➢ Pureza producto mayor</li><li>➢ Eliminación etapa purificación enzima disuelta</li><li>➢ Mayor estabilidad (pH, T, compuestos químicos)<ul style="list-style-type: none"><li>➢ Evita agregación</li><li>➢ Cadena polipeptídica más rígida: no cambios conformacionales</li><li>➢ Mayor resistencia a desnaturalización o proteólisis</li></ul></li><li>➢ Crear catalizadores complejos : varias actividades coinmovilizadas</li><li>➢ Variabilidad en la elección del bio-reactor</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>➢ Menor actividad respecto a enzima disuelta</li><li>➢ Coste biocatalizador</li><li>➢ Contaminación microbiana (sistemas en continuo)</li><li>➢ Limitaciones difusionales (externa e interna)</li><li>➢ Mayor complejidad proceso</li></ul>

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

**BIOCATALIZADORES INMOVILIZADOS: MÉTODOS**

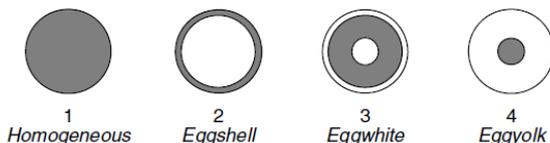


## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### DISTRIBUCIÓN DE LA FASE ACTIVA EN EL SOPORTE

Si se utiliza un adsorbato A competidor con la fase activa MC, se puede controlar la distribución de esta:

Precursor = metallic complex (MC), competidor (A)



- 1: roughly same affinities of MC and A
- 2: high affinity of MC; no competition
- 3: high affinity of A, low affinity of MC; low A/MC ratio
- 4: high affinity of A, low affinity of MC; high A/MC ratio

Fig. 7 The four main categories of macroscopic distribution of a metal within a support. A/MC (competitor/metallic complex) is the ratio representing competition (with a proportionality factor depending on the valence of the ions).

Adecuación distribución-operación:

- Homogéneo- RQ lenta
- Cáscara de huevo – RQ rápida, sin abrasión
- Clara de huevo- RQ rápida, abrasión
- Yema de huevo- RQ lenta, abrasión

(Fuente: Ertl et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH. 2008-pag. 481).

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Estructura física.

- **Determinación de la superficie específica:** adsorción monocapa de  $N_2$  (B.E.T.)
- **Determinación del volumen de poros:** adsorción multicapa  $N_2$  (B.E.T.).
- **Estructura de sólidos cristalinos:** difracción de rayos X (DRX).
- **Morfología: técnicas microscópicas:** (óptico, SEM, TEM, efecto túnel...)
- **Estabilidad térmica y estructura física:** métodos térmicos (DSC, termogravimetría –TG-).

#### Estructura química.

- **Dispersión y naturaleza de la fase activa:** adsorción química selectiva (estática o dinámica).
- **Determinación composición atómica:**
  - espectroscopía de adsorción atómica (AAS) (L o G).
  - espectroscopía infrarroja (y FTIR) (L/G y S)
  - resonancia magnético nuclear (de L y S)
  - espectroscopía Raman (estados de oxidación)

#### Propiedades catalíticas

- **Naturaleza de los centros activos (quimisorción):** desorción a temperatura programada (TPD)
- **Naturaleza redox:** reducción a temperatura programada (TPR).
- **Capacidad catalítica (TOF, TON):** reacción a temperatura programada (TPSR).

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Estructura física

- **Determinación de la superficie específica:** adsorción monocapa de  $N_2$  (B.E.T.)  
Velocidad proceso  $\propto$  velocidad de adsorción  $\propto$  superficie (interna)  
p.ej.  $100 \text{ m}^2/\text{g} \Rightarrow$  diámetro de partícula  $< 0,02 \text{ }\mu\text{m}$     G-S diámetro partícula mínimo =  $40 \text{ }\mu\text{m}$  ( $\Delta P \uparrow$ )

$S_g$  se mide por adsorción física de  $N_2$  a  $T = 77 \text{ K}$  (estado líquido)

Medir  $V_m \rightarrow$  Superficie de una molécula  $\rightarrow$  Superficie específica

Aparato: desgasificar  $140^\circ\text{C}$ ,  $10^{-6} \text{ mm Hg}$ , 3 horas (standard)

Procedimientos: clásico (solo con nitrógeno, función de  $P/P_s$ )  
dinámico (sustituyendo  $N_2$  con He)

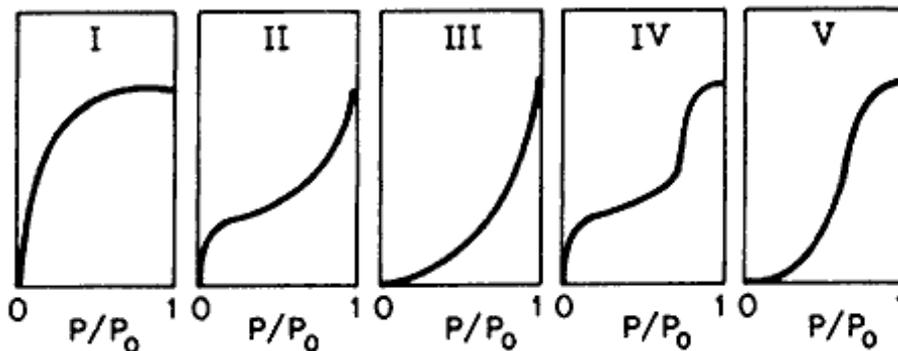
## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Estructura física

- **Determinación de la superficie específica:** adsorción monocapa de  $N_2$  (B.E.T.)

Tipos de isotermas



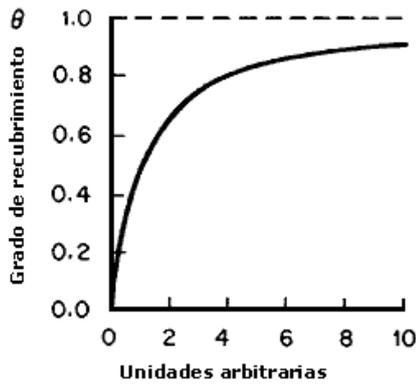
Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Estructura física

- Determinación de la superficie específica: adsorción monocapa de N<sub>2</sub> (B.E.T.)

Isoterma Langmuir



Velocidades adsorción y desorción

$$r_a = kP(1 - \theta)$$

$$r_d = k'\theta$$

En el equilibrio de la monocapa:

$$r_d = r_a \Rightarrow$$

$$\theta = \frac{k \cdot P}{k' + k \cdot P} = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} = \frac{V_{ad}}{V_m}$$

$$\frac{P}{V_{ad}} = \frac{1}{K \cdot V_m} + \frac{P}{V_m}$$

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

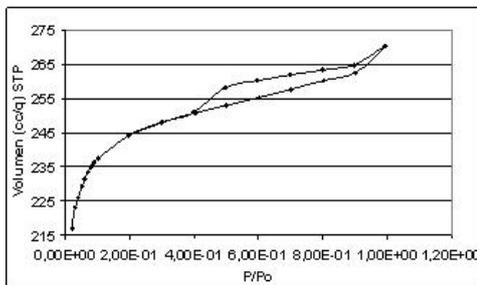
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Estructura física

- Determinación de la superficie específica: adsorción monocapa de N<sub>2</sub> (B.E.T.)

Isoterma B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller)

Suponiendo posible multicapa:



$$\frac{P}{V_{ad} \cdot (P_s - P)} = \frac{1}{C_{BET} \cdot V_m} + \frac{(C_{BET} - 1)}{C_{BET} \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_s}$$

$$P_s = f(T, \text{gas})$$

$$0.0 = \frac{1}{C_{BET} \cdot V_m} \quad \text{pdte} = \frac{(C_{BET} - 1)}{C_{BET} \cdot V_m}$$

$$V_m = \frac{1}{0.0 + \text{pdte}} \quad C_{BET} = \frac{\text{pdte}}{0.0} + 1$$

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Estructura física

- **Determinación de la superficie específica:** adsorción monocapa de  $N_2$  (B.E.T.)

#### Isoterma B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller)

Conocido el volumen de la monocapa ( $P/P_s < 0,2$ )

$$0.0 = \frac{V_m [\text{cm}^3 / \text{gcat}]}{V_{\text{molar}} [\text{cm}^3 / \text{mol}]} \cdot N_A [\text{moléculas} / \text{mol}] \cdot \alpha_{N_2} = S_g$$

$$V_{\text{molar}} [\text{cm}^3 / \text{mol}] = 22400 \text{ cm}^3$$

$$\alpha_{N_2} = 1,651 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{molécula}$$

$$S_g = 4,35 \cdot V_m = \frac{4,35}{\text{pdte} + 0.0} [\text{m}^2 / \text{g}]$$

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Estructura física

- **Determinación de la distribución de micro- y mesoporos:** adsorción multicapa  $N_2$  (B.E.T.).

#### Isoterma B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller)

A  $P/P_s \rightarrow 1$  se forman multicapas: el nitrógeno se licua en el poro, no solo se adsorbe. Se utiliza el radio de poro de Kelvin ( $r_K$ ):

$$\ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{2 \cdot \alpha_{N_2} \cdot V_{\text{molar}N_2}}{r_K \cdot RT}$$

$$\Delta a = \frac{2 \cdot \Delta V_p}{r_K} \Rightarrow V_a \uparrow \Delta S \uparrow \Delta V_p \uparrow r_K \uparrow$$

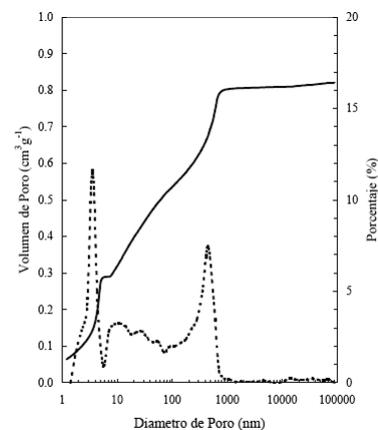


Figura 2: Distribución de poros en un monolito con 50% en peso de carbón activado.

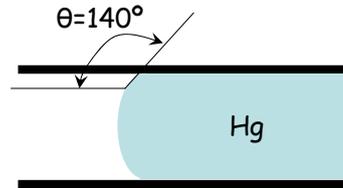
Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Estructura física

- **Determinación de la distribución de meso- y macroporos:** penetración de mercurio

El mercurio entra en poros grandes a presión elevada. Este método es válido en tanto el material sea resistente.



$$P_{Hg} \propto \frac{1}{a}$$

$$\pi \cdot a^2 \cdot P = -2\pi a \sigma \cos \theta \Rightarrow a(\text{\AA}) = \frac{8,75 \cdot 10^5}{P(\text{psi})}$$

Intervalo: 100 Å → 10.000 Å

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

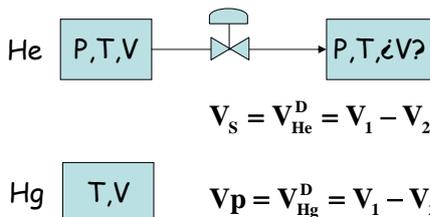
Estructura física

- **Determinación del volumen de macroporos:** curvas de secado de agua  
-Técnicas de mojado con agua y curva de secado (capilaridad)

Estructura física

- **Determinación del volumen total:** porosimetría de mercurio y helio  
- He/Hg: He entra en todos los poros / Hg no entra en los poros

$$\left. \begin{aligned} \rho_q &= \frac{M}{V_{He}^D} \\ \rho_p &= \frac{M}{V_{Hg}^D} \end{aligned} \right\} V_p = \frac{V_v}{M} = \frac{V_{Hg}^D - V_{He}^D}{M}$$



## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Algunas ecuaciones útiles para relacionar volumen de poro, densidades y porosidad

$$\epsilon_p = \frac{V_v}{V_{\text{par}}} = \frac{M \cdot V_p}{M \cdot V_p + \frac{M}{\rho_q}} = \frac{\rho_q \cdot V_p}{1 + \rho_q \cdot V_p}$$

$$\epsilon_p = \frac{V_v}{V_{\text{par}}} = \frac{M \cdot V_p}{M} = \rho_p \cdot V_p$$

$$V_{\text{par}} = V_s + V_v \Rightarrow \frac{M}{\rho_p} = M \cdot V_p + \frac{M}{\rho_q} \therefore V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_q}$$

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

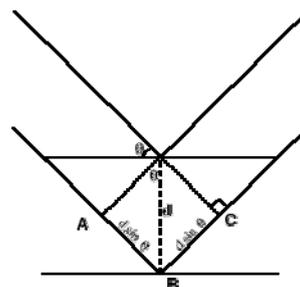
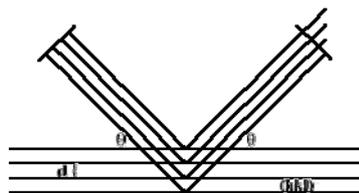
#### Estructura física.

- Estructura de sólidos cristalinos: difracción de rayos X (DRX).

Técnica clásica para sólidos cristalinos (absorción, emisión en otro ángulo)

La difracción de planos cristalinos sigue la ley de Bragg:  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$

$\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg: la mitad de la desviación entre el haz difractado y el incidente.

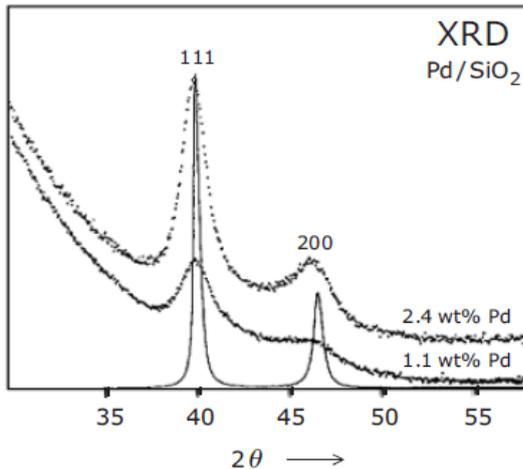


Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Estructura física

- Estructura de sólidos cristalinos: difracción de rayos X (DRX).



Tamaño del cristal  
(ec. Scherrer)

$$d_c = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

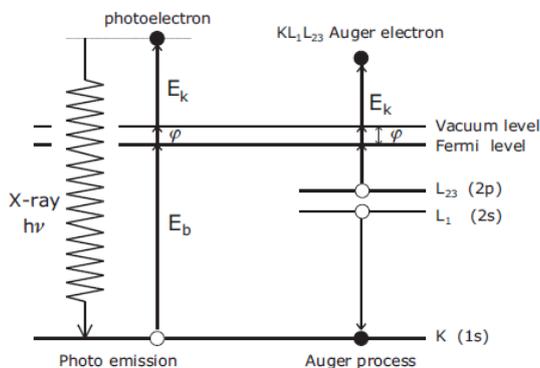
donde  $d_p$  es el diámetro de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $k$  es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9 y  $B$  es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Estructura física

- Estructura de sólidos cristalinos: espectroscopía de rayos X y fotoelectrón (XPS)



Información:

- Composición elemental
- Estado de oxidación
- Dispersión de las fases (a veces)

**Se basa en el efecto fotoeléctrico:**  
La energía fotónica recibida se transforma en energía cinética de electrones que son atrapados.

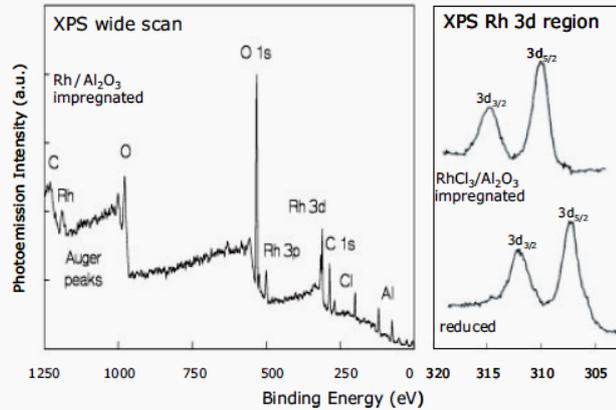
Dos señales: fotoelectrón y Auger

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### XPS: ejemplo

(Fuente: Chorkendoff y Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH. 2003).



**Figure 4.8.** XPS wide-scan spectrum of a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst prepared by impregnating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a solution of RhCl<sub>3</sub> in water. The photoelectron and Auger peaks (left) are given, along with a region of interest from the Rh 3d spectrum of the fresh and the

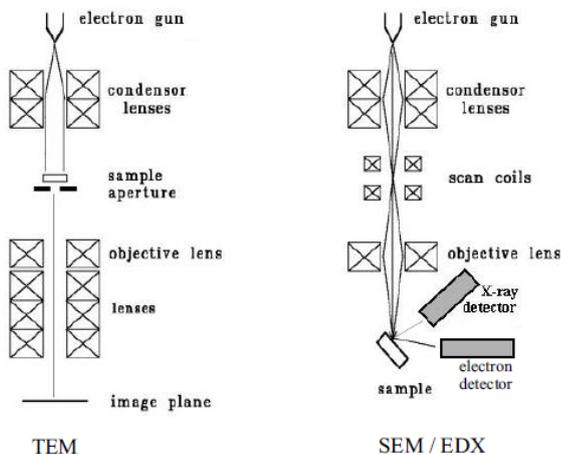
reduced catalyst (right), showing the sensitivity of the binding energy to the oxidation state of rhodium. [Adapted from H.J. Borg, L.C.A. van den Oetelaar, L.J. van IJzendoorn and J.W. Niemantsverdriet, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 2737.]

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Estructura física.

- **Morfología: técnicas microscópicas:** (óptico, SEM, TEM, efecto túnel...)



**TEM:** muestra fina, gran aumento.  
 Información cristalinidad.  
**SEM:** preparación más fácil.  
 Información superficie.  
 Información composición por difracción rayos X (EDS)  
**Efecto túnel:** información electrones superficie de la muestra: topografía electrónica a nivel atómico.

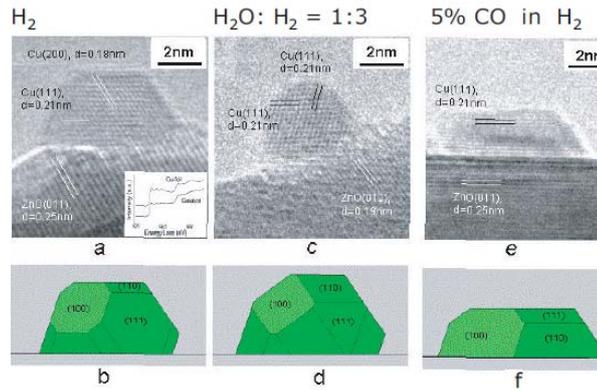
## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Estructura física

- **Morfología: técnicas microscópicas:** (óptico, SEM, TEM, efecto túnel...)

#### Cu/ZnO



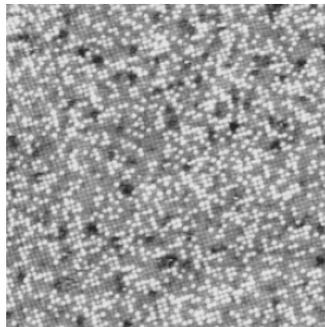
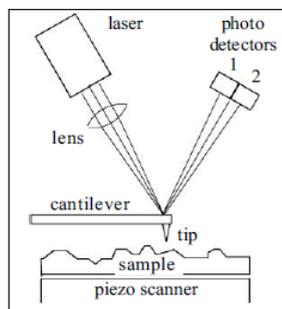
[TEM: resolución atómica.](#)  
Permiten una reconstrucción de Wulff de los cristalitas.

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Estructura física

- **Morfología: técnicas microscópicas:** (óptico, SEM, TEM, efecto túnel...)



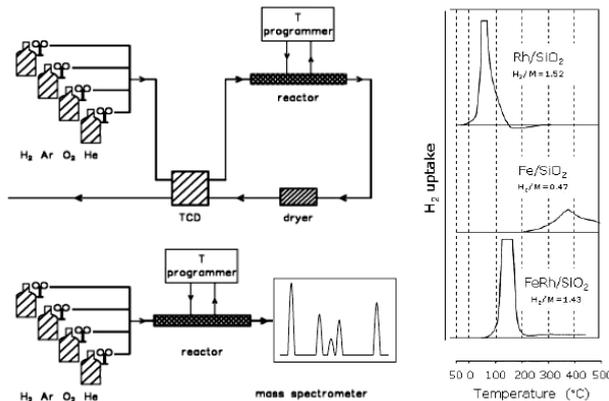
[Microscopía de efecto túnel o de fuerza atómica:](#) resolución atómica. Se basa en recoger los electrones que escapan de la superficie. Se reconstruye la superficie a nivel atómico. Informa sobre composición.

## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Propiedades catalíticas

- **Naturaleza redox:** reducción a temperatura programada (TPR).
- **Capacidad catalítica (TOF, TON):** reacción a temperatura programada (TPSR).



[Equipo para sulfonación, reducción y oxidación programadas](#)

Información sobre velocidades de reacción en gradiente térmico.

Capacidad de reducción o de oxidación de un catalizador.

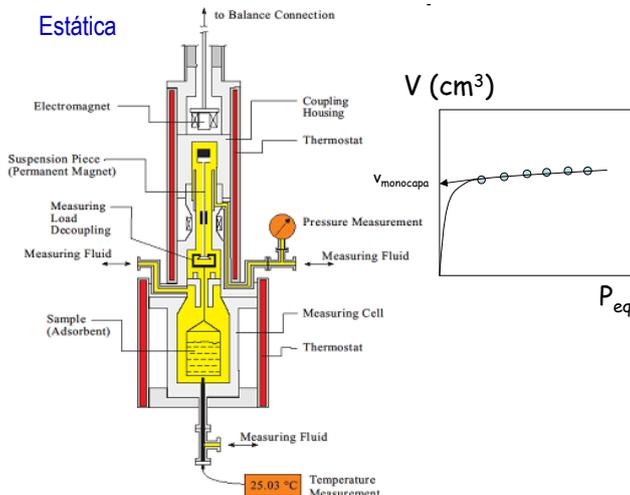
## Tema VIII: Introducción a la Catálisis Heterogénea

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### Propiedades catalíticas

- **Naturaleza de los centros activos (quimisorción):** desorción a temperatura programada (TPD)

Estática



[Estrategias de quimisorción de moléculas test o "probe"](#)

Información sobre la naturaleza ácida o básica, neutrófila o electrófila de los centros activos. Mide superficie útil.

Similar a la técnica de medida de superficie específica: cambia el compuesto (no N<sub>2</sub>)

1) Estática: P aumenta gradual

2) Dinámica o por pulsos.

Adsorción y desorción CO, etc.