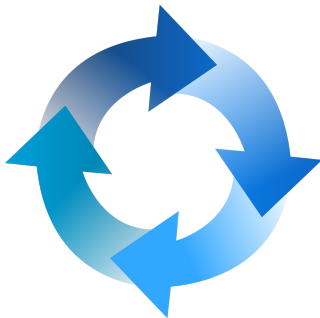


CICLOS CATALÍTICOS



www.FDgraph.com

Juan Barbosa
Universidad de los Andes

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

Historia

Tipos de ciclos

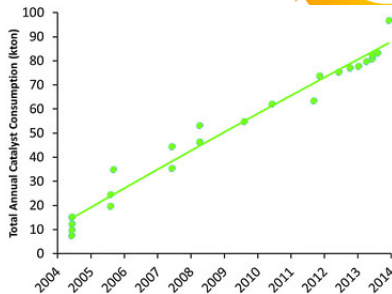
APLICACIONES

Química atmosférica

Bioquímica

Química orgánica

Industria



Craqueo catalítico selectivo al propileno

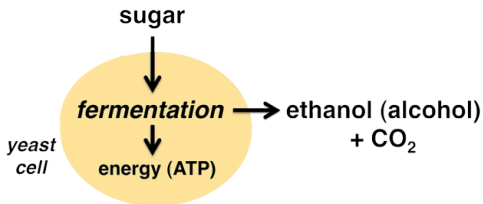


ETC Vogt y BM Weckhuysen. "Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis". En: *Chemical Society Reviews* 44.20 (2015), págs. 7342-7370

HISTORIA



- ▶ Las trazas más antiguas de vino son del 6000 a.C.
- ▶ La existencia de levaduras permite fermentar los frutos.



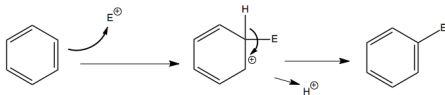
Patrick E McGovern, Stuart J Fleming y Solomon H Katz. *The origins and ancient history of wine: food and nutrition in history and anthropology*. Routledge, 2003

HISTORIA

- ▶ No fue hasta 1887 que los mecanismos de reacción empezaron a ser estudiados.



Henry
Armstrong



Sustitución electrofílica aromática

Henry E. Armstrong. "XXVIII.—An explanation of the laws which govern substitution in the case of benzenoid compounds". En: *Journal of the Chemical Society, Transactions* 51 (1887), págs. 258-268

HISTORIA



- En el siglo XX emerge la catálisis.



"Por el método de hidrogenación de compuestos orgánicos en presencia de metales finamente desintegrados"

Paul Sabatier

Victor Grignard

Didier Astruc. *Organometallic chemistry and catalysis*. Vol. 291. Springer, 2007

Henri E. Kagan. "Victor Grignard and Paul Sabatier: two showcase laureates of the Nobel Prize for Chemistry".

Angewandte Chemie International Edition 51.30 (2012), págs. 7376-7382

HISTORIA



- Realiza los primeros estudios detallados de la cinética del mecanismo de reacción.



"Por el trabajo, realizado de manera independiente, en la química organometálica"

Sir Geoffrey
Wilkinson



Astruc, *Organometallic chemistry and catalysis*

Kagan, "Victor Grignard and Paul Sabatier: two showcase laureates of the Nobel Prize for Chemistry"

INTRODUCCIÓN



► Un catalizador:

- Permite que una reacción ocurra más rápidamente.
- Cantidades estequiométricas de $10^{-6} - 10^{-1}$.
- Se recupera al final de la reacción.
- No influencia la termodinámica de la reacción.
- Es caracterizado por su TOF, y TON.

► Un ciclo catalítico:

- Es un mecanismo de reacción en varios pasos que involucra a un catalizador.
- Es el método principal para describir el papel de los catalizadores.
- Suele ser escrito como una secuencia de reacciones en la forma de un anillo.



INTRODUCCIÓN



- ▶ **TON:** Turn Over Number

$$TON = \frac{\# \text{ moles de producto}}{\# \text{ moles de catalizador}}$$

(1)

- ▶ **TOF:** Turn Over Frequency

$$TOF = \frac{\# \text{ moles de producto}}{\text{tiempo} \times \# \text{ moles de catalizador}} = \frac{TON}{\text{tiempo}} \quad (2)$$

El **TON** y **TOF** son medidas de actividad.

- ▶ En catálisis homogénea es la cantidad de materia en solución.
- ▶ En catálisis heterogénea depende de la superficie.



TIPOS DE CICLOS

▶ Homogéneos

- ▶ Sitios de coordinación vacantes.
- ▶ Metales con 16 o 14 e^- .
- ▶ Especies que se alternan entre 16 y 18 e^- .

▶ Enzimáticos

- ▶ Análogos a los homogéneos, pero considerablemente más complejos.
- ▶ Cuentan con la mayor eficiencia.

▶ Heterogéneos

- ▶ Procesos de adsorción y desorción.
- ▶ Difíciles de estudiar.



Astruc, *Organometallic chemistry and catalysis*

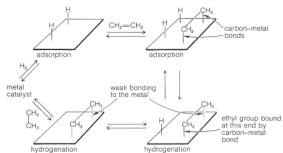
K Jens y col. *Fundamental concepts in heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons, 2014

APLICACIONES

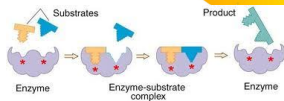
► Química atmosférica



► Química orgánica



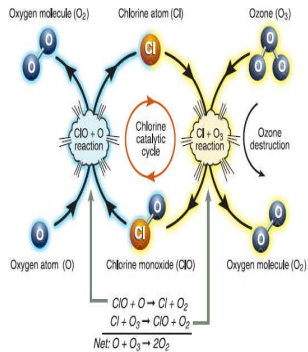
► Bioquímica



► Industria



QUÍMICA ATMOSFÉRICA

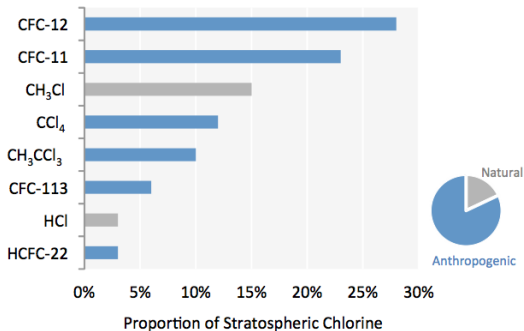


www.PDFgaphic.com

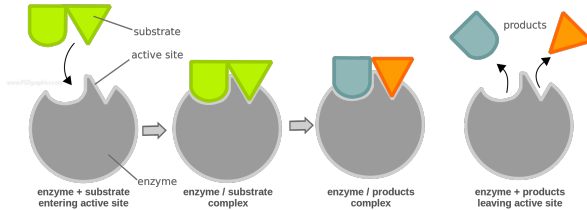
QUÍMICA ATMOSFÉRICA



Sources of Stratospheric Chlorine

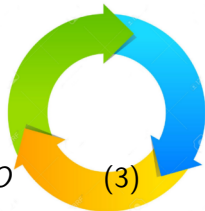
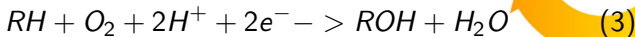


AR Ravishankara, John S Daniel y Robert W Portmann. "Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century". En: *science* 326.5949 (2009), págs. 123-125

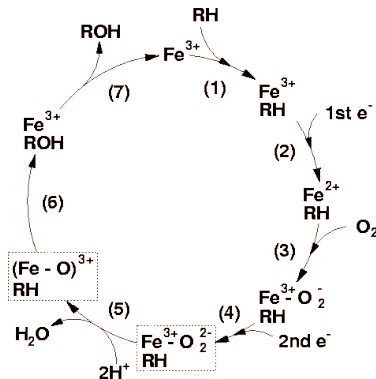


BIOQUÍMICA

► Reacción monooxigenasa:

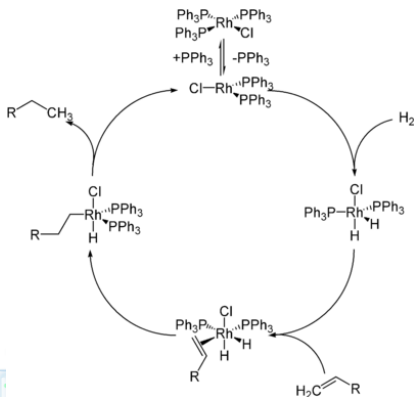


1. Unión del sustrato
2. Primera reducción
3. Unión del oxígeno
4. Segunda reducción
5. Liberación de agua
6. Migración de H
7. Liberación del producto





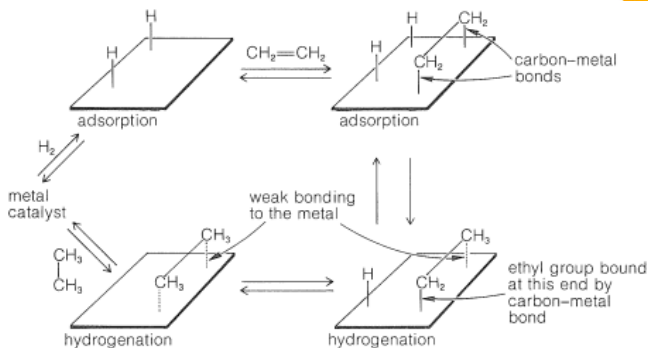
Hidrogenación de Wilkinson



1. Obtención de la especie activa
2. Adición oxidativa del H_2
3. Complejo π con la olefina
4. Migración de H
5. Eliminación reductiva



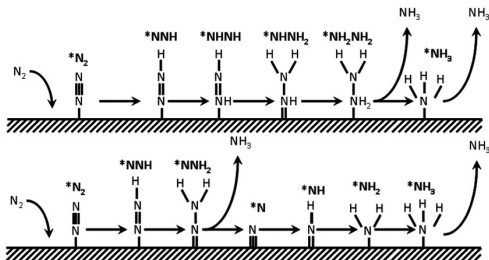
Hidrogenación de alquenos



Cornelis JM Van der Ham, Marc TM Koper y Dennis GH Hetterscheid. "Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer". En: *Chemical Society Reviews* 43.15 (2014), págs. 5183-5191



Proceso Haber-Bosch



- ▶ No se conoce con certeza el ciclo catalítico.
- ▶ Se cree que los siguientes pasos ocurren.
 1. Adsorción de los gases.
 2. Disociación de las moléculas.
 3. Formación de NH , NH_2 y NH_3 .
 4. Desorción.





Gracias



www.PD0pphotos.com