

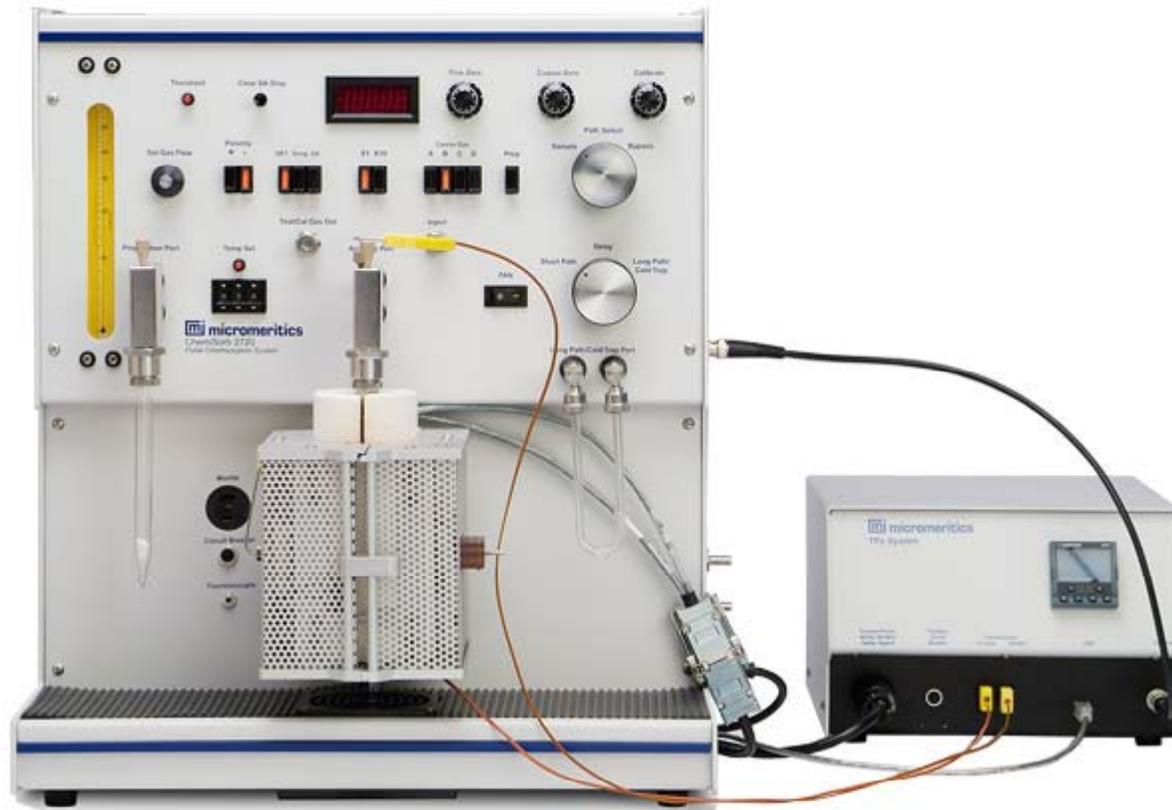
Quimisorción

Algunas consideraciones previas

- El fenómeno de quimisorción dio lugar al desarrollo de una amplia gama de materiales fabricados por el hombre, que son los catalizadores.
- Los catalizadores se caracterizan por tener una alta área específica. La superficie específica y la estructura porosa son críticos en su comportamiento.
- Pueden consistir en metal finamente dividido dispersado sobre la superficie de un óxido refractario, no reactivo, como sílica o alúmina. Otros catalizadores metálicos tienen una estructura abierta, tipo esqueleto. Otros son zeolitas, que consisten en Al, Si, O, con otros elementos.
- Parámetros críticos : **área del metal activo; la dispersión metálica**, es decir qué proporción del metal activo está realmente expuesta; **la acidez superficial y la fuerza de los sitios activos.**

Instrumentos para estudios de quimisorción

- ChemiSorb *(flujo de gas , pulsado y TPx)*



- AutoChem II 2920 (TPx)



- ASAP 2020 C (*estático-volumétrico*)



ChemiSorb 2720 y 2750

- ❖ Utilizan la **técnica dinámica** (flujo de gas) .
- ❖ Volúmenes pequeños, reproducibles de un gas reactivo como H₂, O₂, CO, SO₂, NH₃ se inyectan dentro de un gas carrier, como He, que pasa sobre la muestra.
- ❖ La cantidad de gas adsorbido es monitoreada por un TCD.
- ❖ La P y la T a la cual ocurren la adsorción/desorción son conocidas.
- ❖ Los instrumentos pueden ser usados para estudios de fisi y de quimisorción.
- ❖ La preparación de la muestra puede ser haciendo pasar un gas inerte o un gas reactivo sobre la muestra.
- ❖ Luego se selecciona otro gas para el análisis.
- ❖ Los gases utilizados para prep o como carrier son He, Ar, N₂, He/N₂, H₂ y O₂

Adsorción química

- ❖ Se utilizan gases reactivos como NH_3 , CO_2 , CO , H_2 , N_2O , O_2 , SO_2 para que reaccionen con la superficie activa.
- ❖ Se realiza una serie de inyecciones de una cantidad conocida del gas reactivo en la corriente de gas inerte que pasa a través del lecho del catalizador.
- ❖ Corriente abajo del reactor está el Detector que determina la cantidad de gas reactivo removido de cada inyección.
- ❖ La T a la que se realiza el análisis es aquella a la que sólo ocurre quimisorción.
- ❖ Se sabe que se llegó a la saturación de la superficie cuando el Detector indica que la cantidad total de inyecciones subsiguientes pasan a través de la muestra sin ninguna pérdida.
- ❖ La suma de las cantidades inyectadas menos la cantidad de gas que pasó sin adsorberse será la cantidad adsorbida.

Adsorción química (cont.)

- ❖ El gas inyectado sólo se adsorbe sobre la superficie activa y no sobre el soporte.
- ❖ Así, el número de moléculas requeridas para cubrir la superficie activa nos da el dato de **área superficial activa**.
- ❖ Aplicando el factor de estequiometría para la reacción gas/metal nos da el número de átomos accesibles de **metal activo**.
- ❖ Utilizando la cantidad de metal activo por gramo de catalizador nos permite determinar el **porcentaje de dispersión de metal activo**.
- ❖ Utilizando esta información más la densidad del metal, se calcula el **tamaño del cristalito**.

Adsorción física

- ❖ La adsorción física se realiza a T de ebullición del gas que se adsorbe.; típicamente N₂ con un baño de N₂ (l)
- ❖ Bajo estas condiciones una mezcla e 30% de N₂ en V con He da la condición de presión parcial más favorable para el estudio de la formación de una monocapa del N₂ adsorbido.
- ❖ Se calcula ese valor de monocapa. El área de cada molécula de gas es conocida.
- ❖ Se calcula la superficie de la muestra a partir de la cantidad de moléculas adsorbidas en la monocapa.

Sistema TPx (opcional)

QUIMISORCIÓN A TEMPERATURAS PROGRAMADAS

- ❖ Se adiciona a los instrumentos un **horno** de T programable y el **software** correspondiente.
- ❖ Capacidad de realizar → TPR, TPO, TPD
- ❖ El horno opera entre 20°C y 1100°C

TPD

- ❖ **TPD** determina el **número, tipo y fuerza de los sitios activos** disponibles sobre la superficie de un catalizador midiendo la cantidad de gas desorbido a varias T.
- ❖ Primero el catalizador es desgasado, reducido o preparado de alguna otra forma.
- ❖ Luego el gas reactivo es quimisorbido sobre la superficie de los sitios activos. Se aplican T crecientes sobre la muestra.
- ❖ A una cierta T la energía de calentamiento excederá a la energía de unión y las especies quimisorbidas se liberan.
- ❖ Si están presentes diferentes metales activos, o si los sitios activos tiene más de una energía de activación, las especies quimisorbidas se desorberán a diferentes T.
- ❖ Las moléculas desorbidas entran al flujo del carrier inerte y son llevadas al detector que mide la concentración del gas.
- ❖ El V de gas desorbido junto con los factores de estequiometría y la T de desorción dan por resultado el **número y fuerza de los sitios activos**.

TPR

- ❖ **TPR** determina el número de especies reducibles presentes en el catalizador y la T a la que ocurre la reducción.
- ❖ El análisis comienza pasando H₂ sobre la muestra, usualmente al 10% de concentración en el gas inerte. El sistema está a T ambiente (debajo de la T de reducción).
- ❖ Luego se incrementa la T y cuando la reducción comienza se consume H₂.
- ❖ Se monitorea la cantidad de H₂ consumido en la reducción de los óxidos con el TCD.
- ❖ Diferentes picos indican un óxido diferente y la amplitud del pico es proporcional a la velocidad de reacción.

TPO

- ❖ **TPO** examina hasta dónde un catalizador puede ser reoxidado y mide el grado de reducción de ciertos óxidos.
- ❖ Primero los óxidos metálicos son reducidos al metal básico con H_2 .
- ❖ Luego el gas reactivo, típicamente O_2 al 2%, 5% , es aplicado a la muestra mientras se aumenta la T de la muestra.
- ❖ Se monitorea al cantidad de O_2 consumida a través del TCD y se cuantifica.
- ❖ Estos análisis determinan el grado de reducción y la naturaleza de las especies re-oxidadas.

AutoChem II 2920

SISTEMA TOTALMENTE AUTOMATICO DE
CARACTERIZACION DE CATALIZADORES,

- Estudios de Desorción ,Oxidación y Reducción a Temperaturas Programadas
- Analizador de Quimisorción Pulsada
- Analizador Dinámico de Fisorción.

Características

- **Control de gases.** Está equipado con cuatro controladores de flujo másico de alta precisión. Esto asegura una línea de base estable y determinaciones exactas de los volúmenes de gas.
- **Detector.** El nuevo Sistema de Detector de Conductividad Térmica (TCD) es capaz de detectar diferencias mínimas en la composición de los gases de entrada y de salida de la muestra. Filamentos del detector bañados en oro, de Ni-Fe o de Tg, compatibles con la mayoría de los gases corrosivos.
- **Horno.** Puede calentar el reactor de muestra hasta 1.100°C. Permite cualquier número de velocidades de rampa y secuencias. Con la opción del "CryoCooler", las temperaturas de los análisis pueden variar entre -70°C a 1.100°C.
- **Cuatro zonas internas calefaccionadas independientemente.** Elimina posibles interacciones y/o condensaciones en válvulas y líneas internas y mantiene un volumen de gas en el loop de inyección constante y calculable.
- **La muestra es preparada directamente en el port de análisis ("in situ"),** previniendo de este modo la exposición a contaminantes entre los pasos de preparación y análisis.

Características (cont.)

- **Bajo volumen interno.** Reduce errores al minimizar el ensanchamiento de picos y asegurar un barrido eficiente. Esto asegura alta resolución, rápida respuesta y reducción de error en el cálculo de volúmenes de gas.
- **Inyección de gas.** El gas de análisis se introduce automáticamente a la corriente del carrier por selección en loops de precisión o puede ser inyectado manualmente en un septum.
- **Software integrado GRAM/32** para edición de picos y adquisición de datos. Opera bajo entorno Windows. Provee reportes gráficos para área superficial BET, quimisorción pulsada, calor de desorción y mucho más.
- El port de salida del gas de análisis permite el muestreo de dicho gas después de que éste haya pasado por el TCD, para su análisis en un **espectrómetro de masa, FT-IR, analizador térmico o GC**. El muestreo puede controlarse desde el software del 2920.
- La **termocupla** está ubicada junto con la muestra: Asegura una medición real de la temperatura de la muestra, sin gradientes de temperatura.
- El **detector está ubicado muy cerca de la salida del tubo portamuestra**: Asegura el mínimo retardo de tiempo del detector a la respuesta de adsorción o desorción.

Características (cont.)

- **El detector puede ser calefaccionado** hasta 250 °C: Asegura que el detector, el gas portador y los componentes de la desorción estén a la misma temperatura.
- **La línea de salida del detector está calefaccionada a 250 °C** para la subsiguiente conexión de los gases de análisis a un espectrómetro de masa, u otro analizador externo
- **12 Ports de entrada de gases.** Cuatro ports para cada una de las siguientes líneas: preparación, carrier y análisis.
- **Tubos de muestra de cuarzo "FlowThru"**, con volumen mínimo que asegura la alta resolución de picos.
- **Gases: Incluyen He, Ar, H₂, O₂, N₂O, NH₃.** Seleccione los gases que necesite sin virtualmente ninguna restricción.
- Horno de apertura lateral y fácil remoción.
- **Trampa fría o tubo de secado instalados luego del tubo de muestra.** El efluente del tubo de muestra puede ser pasado por una trampa de frío o un secador para remover los condensables antes de que el gas entre al detector.
- La Opción del **Generador de Vapor** permite el análisis utilizando líquidos vaporizados en una corriente de carrier inerte.
- La Opción de **"CryoCooler"** permite comenzar un análisis a temperaturas sub-ambientes.

Análisis

- ❖ Desorción a Temperatura Programada (TPD).
- ❖ Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- ❖ Oxidación a Temperatura Programada (TPO).
- ❖ Quimisorción Pulsada.
- ❖ Área Superficial BET (punto simple).
- ❖ Reacción a Temperatura Programada.
- ❖ Pretratamiento del catalizador.