

00521
172



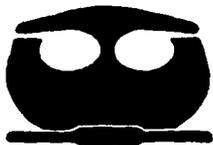
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

MEJORAMIENTO DE UN EQUIPO DE DESORCIÓN
POR TEMPERATURA PROGRAMADA PARA LA
CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS
ÁCIDOS.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
VILLAGRAN MOLINA GUILLERMO



MEXICO, D. F. **EXAMENES PROFESIONALES**
FACULTAD DE QUÍMICA

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

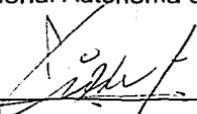
Jurado asignado:

| | |
|---------------|--|
| Presidente | Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo. |
| Vocal | Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos. |
| Secretario | Prof. Maria Rafaela Gutiérrez Lara. |
| 1er. Suplente | Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva. |
| 2o. Suplente | Prof. Ma. de los Ángeles Vargas Hernández. |

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Investigación en Procesos, E-223,
Facultad de Química, conjunto E,
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:



Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

Sustentante:



Guillermo Villagrán Molina

Agradecimientos

A mi mamá y a mi papá, las dos personas más importantes en mi vida, que siempre me apoyaron moral y económicamente.

Gracias mamá, gracias papá.

A mis hermanos, Uriel, gracias por tus consejos y recomendaciones, gracias amigo, gracias por aquellos momentos en el básquet; aunque eres el hermano menor, siempre demostraste ser el más alto en tus valores y gracias por tu comprensión. Ulises, gracias por ayudarme a ser mejor, gracias por ser un gran hermano para mí.

A Lorena Márquez Sánchez, gracias amiga, eres muy especial para mí, gracias por abrirme los ojos. Gracias por tu cariño, comprensión y sobre todo tu sonrisa tan contagiosa.

A Roberto García Rojas, un amigo que nunca olvidare por lo momentos interesantes que vivimos en la carrera, en los salones de la facultad, en la biblioteca, y en el FUT; eres una persona que nunca se rinde, persistencia es lo que aprendí de ti.

A Adrián Salvador Ordaz, amigo, gracias por permitir ser parte de tus amistades, eres una persona muy responsable, y hasta el final.

A José Manuel Fajardo Mondragón, gracias Fax, capitán de los partidos de los Zendos, el mejor equipo formado dentro de la facultad, fue un placer conocerte, y será para mí toda una experiencia seguir siendo tu amigo. Eres una persona muy trabajadora, alegre y futbolera.

A Wendy García Calderón, gracias por tu amistad, nunca te olvidare, me divertí y aprendí mucho de ti, eres una mujer muy preparada, y gracias por tu apoyo, y que tus proyectos se cumplan.

A César Alejandro León Pineda, gracias amigo, eres una persona con gran personalidad y carácter, sobre todo en los partidos donde se necesitaba sacar el coraje.

A César Alejandro González González, gracias por las copias de flujo a dos fases, aun las conservó, y gracias por confiar en mí. Se que eres una persona muy trabajadora, lo demostraste en la carrera.

A Lubanski Fragosa Mar por ayudarme en asesorías de Química Orgánica, y por ser muy amable; aunque algunos digan que tienes una forma muy diferente de hacer pensar a los profesores, todos te respetan.

A Yaochiuatl Medina González, gracias por tu amistad, eres una gran Ingeniera Química, y gracias por el tiempo compartido en el laboratorio. fue toda una experiencia. A Federico Leyva Sánchez, gracias amigo, nunca olvidare tus tan atinadas sugerencias, no olvides que debemos planear bien nuestro proyecto de la planta de pinturas; Pintura blanca por supuesto.

A Karina, Carla, Alejandra, Itzel, y Adriana, gracias por formar parte del equipo de transferencia de calor más inteligente, innovador, alegre, audaz, creativo, y ganador del semestre más interesante de mi carrera. Son ustedes unas chicas muy especiales.

Gracias por sus respectivas aportaciones a Alejandra Filippini, Félix, a José quien siempre tenía algo bueno que decir.

A Martha Moreno Bravo, a la doctora Martha, mi más sincero agradecimiento, gracias por su tiempo y atención.

A Mauricio Chávez Téllez, y Ruth C. Buendía Hernández, quienes me acompañaron en las buenas y en las malas desde el principio y durante casi toda la carrera., gracias por confiar en mí. Asimismo gracias a Mónica Vidal H. y a Adriana Pescador D. Ivan gracias porque tu animabas a este grupo del primer semestre.

A los jóvenes de la generación 1997, de ingeniería química; a Andrea Fernández Díaz y Luis Corona, gracias por ayudarme a estudiar para dinámica y control de procesos. A Pedro Esponda y Jeronimo, todos unos personajes que no olvidare. Un gran agradecimiento a Pablo Aarón Anistro Jiménez, tu alto nivel académico me deja frío.

A Ricardo Robles Prada, felicidades por tu nueva vida, eres una persona muy preparada, y compartida.

A Adán López, y Flor Hernández Díaz, por estar junto a mí en la clase de Administración Industrial.

A Diego, Jorge, Pancho, Víctor; Julieta, Diana, Jessica y sus amigas futboleras.

A Carlos Pérez Volde, todo un tipazo, así como a Mauro.

A Giovanna Cervantes Saavedra, muchas gracias señorita, por su amistad.

A mis tíos Arturo, Faustino, Lázaro y tías Raquel, Ofelia.

Gracias Chiapas, por ser mi lugar preferido para pasar unas buenas vacaciones.

Gracias a mis tíos Hilario, Javier. A mi abuelita Chabe.

A mi tía Toni., gracias por preocuparse por mí, y a mi Tía Irma, gracias por ser tan amable y comprensiva.

A mis profesores del CENTRO DE ENSEÑANZAS DE LENGUAS EXTRANJERAS (CELE), en especial a Martha Mora, y a Guadalupe Valdés. Y por supuesto a los amigos que hice en este centro, thank you very much.

Al maestro George y a mi abuelito Manuel Villagrán Cifuentes(QEPD)

A mis profesores de la FACULTAD DE QUÍMICA de la Universidad Nacional Autónoma de México, gracias. En especial al Doctor Jorge Aleazar Cienfuegos, quien fue mi guía para la realización de este trabajo, y por que es un Investigador muy profesional, gracias amigo.

A Ernesto Calderón Castillo, gracias por haber contribuido al desarrollo el programa de computo.

A mis amigos de la prepa Xiumel e Ivan, y también a Carlos Pineda, Adán Espinosa, Ubaldo Islas, y a Josué Hernández de la Cruz donde sea que te encuentres.

A mis primos y primas, gracias por ser parte de mi vida.

Gracias a todos mis amigos y amigas.

Gracias a mí mismo.

Dicen que es la última canción,
no nos conocen, verás.
Solamente es la última canción,
si dejamos que así sea.

Lars Von Trier & Sjón Sigurdsson

1

INDICE.

| | |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN | 3 |
| CAPITULO 1 | |
| CATALIZADORES SÓLIDOS | |
| 1.1 GENERALIDADES. | 7 |
| 1.2 CATALIZADORES SÓLIDOS Y SUS PROPIEDADES. | 8 |
| 1.2.1 Propiedades de un catalizador. | 9 |
| 1.3 PREPARACION DE CATALIZADORES. | 17 |
| 1.3.1 Los componentes de un catalizador. | 17 |
| 1.3.2 Desarrollo de catalizadores. | 21 |
| 1.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES. | 24 |
| CAPITULO 2 | |
| CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ | |
| 2.1 SÓLIDOS ÁCIDOS. | 34 |
| 2.1.1 Naturaleza de la superficie ácida. | 37 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ. | 38 |
| 2.2.1 Método de titulación de Amina usando indicadores. | 39 |
| 2.2.2 Método de Adsorción de una base gaseosa. | 41 |
| 2.3 TPD (DESORCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA) | 43 |
| 2.3.1 Procedimiento General de la Técnica. | 44 |
| 2.4 QUIMISORCIÓN SELECTIVA DE AMONIACO | 64 |
| 2.4.1 Método de Extrapolación a P=0. | 66 |
| 2.4.2 Análisis de Densidad de Sitios Ácidos. | 67 |

CAPITULO 3

TRABAJO EXPERIMENTAL

| | |
|---|----|
| 3.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL. | 71 |
| 3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO. | 71 |
| 3.2.1 Etapas que conforman el análisis de desorción por temperatura programada. | 75 |
| 3.3 PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN PARA ANÁLISIS TÍPICO. | 78 |
| 3.3.1 Preparación de la muestra. | 78 |
| 3.3.2 Pretratamiento. | 80 |
| 3.3.3 Adsorción de amoniaco | 81 |
| 3.3.4 Desorción física. | 82 |
| 3.3.5 Determinación del área de calibración. | 83 |
| 3.3.6 Desorción por temperatura programada. | 88 |
| 3.3.7 Adquisición de datos. | 92 |
| 3.4 SÓLIDOS DE ESTUDIO. | 93 |

CAPITULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

| | |
|---|-----|
| 4.1 PARÁMETROS DE ESTUDIO. | 95 |
| 4.2 INTERPRETACIÓN DE GRÁFICAS OBTENIDAS. | 97 |
| 4.3 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS. | 102 |
| 4.4 CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO. | 109 |
| 4.5 ANÁLISIS DE TERMOGRÁMAS REALIZADOS A DIFERENTES SÓLIDOS ÁCIDOS. | 110 |
| 4.6 ANÁLISIS DE ZONAS DE ACIDEZ | 114 |
| 4.6.1 Área superficial | 118 |

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

| | |
|--|------|
| 5.1 CONCLUSIONES. | 120 |
| APÉNDICE A. DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA "TPD.EXE". | I |
| APÉNDICE B. PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE DESORCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA. | VIII |

INTRODUCCIÓN

La *caracterización de catalizadores sólidos* sirve de apoyo a la etapa de *formulación de catalizadores*, para así poder tomar decisiones sobre las nuevas reformulaciones que conduzcan a la optimización de la síntesis de un catalizador para una reacción en particular.

Las técnicas de caracterización de sólidos ácidos proporcionan una visión amplia de sus propiedades. El estudio de la química del catalizador ha evolucionado, debido a la inquietud de saber como está constituido, con el desarrollo de nuevos métodos de caracterización química que han abierto nuevas líneas de estudio, que ayudan a entender las propiedades de un sólido; tales como composición superficial, acidez superficial, reactividad, entre otros. Actualmente el estado químico superficial, la morfología o estructura superficial y la composición total son estudiados con los correspondientes instrumentos especializados que existen.

La información que obtenemos del estudio de las interacciones de la superficie del sólido con las moléculas del medio de reacción permiten el entendimiento de una de las propiedades más estudiadas desde el punto de vista químico, la acidez, esta propiedad puede clasificarse como Bronsted o Lewis. Además la acidez de un sólido depende de las interacciones químicas del mismo ante los reactivos de un proceso químico, esto quiere decir que las moléculas del sólido necesitan

diferentes cantidades de energía para poder desplazar moléculas reactivas de su superficie, propiciando la formación de moléculas intermedias.

Cuando una reacción catalizada por ácidos produce cierto tipo de precursores de los productos se debe a que estos fueron estimulados por un cierto tipo de sitios ácidos; los ácidos de Lewis y los ácidos de Bronsted pueden catalizar diferentes reacciones de hidrocarburos. Estos sitios ácidos en un número de soportes de óxidos, zeolitas o resinas ácidas participan en hidrogenólisis (craqueo), isomerización y oligomerización (polimerización) a través de la formación de carbocationes, seguido por un rompimiento de enlaces carbono-carbono, formando o reorganizando nuevas moléculas.

"Desorción por Temperatura Programada" (TPD, por su nombre en inglés: Temperature-Programmed Desorption); este método de análisis proporciona información sobre la cantidad de sitios ácidos presentes en los catalizadores ácidos. Mediante la medición de la desorción de amoníaco se encuentra la cantidad de sitios ácidos que reaccionaron con el amoníaco que es una base. Asimismo en el termograma se puede cuantificar la fuerza ácida de los sitios del sólido. Entre los catalizadores, el análisis de TPD propone distinguir tres zonas que han sido establecidas; los sitios débiles, los medios, y los fuertes; los cuales se encuentran a partir de temperatura ambiente hasta 200°C, desde 200°C hasta 400°C y mayor a 400°C, respectivamente. También la adsorción de otro tipo de aminas puede ayudar al encontrar la actividad de estas moléculas con la superficie ácida de los sólidos.

El proyecto de construir un equipamiento de análisis de TPD lleva otra etapa final, la de validar la información que nos está proporcionando, con la ayuda de los resultados obtenidos de otras técnicas similares y/o equivalentes, definiremos mejor el desempeño del equipo. El equipo consta de un reactor, y un arreglo de tuberías para hacer pasar gas inerte en todo momento, en una configuración de cama, además tiene un detector de conductividad térmica (TCD, por su nombre en inglés: Thermal Conductivity Detector), el cual consiste en un puente de Wheatstone por el que pasa una línea de muestra y otra de referencia, la presión del sistema es regulada con válvulas, y los flujos de los gases son establecidos con rotámetros; en este caso se adaptó un tanque de NH_3 como adsorbato, se adaptó un horno que puede aumentar su temperatura con ayuda de un dispositivo electrónico de control. Los datos del TCD pasan por un amplificador de señal, que son adquiridos por un programa de computo, a través de una tarjeta de transferencia de datos, con el fin de registrarlos en un archivo de datos, *.TXT, posteriormente los datos se manipulan por medio del programa de computo para obtener la información y los gráficos correspondientes.

El trabajo experimental consiste en realizar pruebas con el equipamiento utilizando un catalizador de alúmina fluorada a diferentes concentraciones de flúor: 0%, 0.25%, 0.5%, 1.0%, 4.0% y 7.5%. Los parámetros de evaluación son básicamente la cantidad de muestra, relación señal/ruido, temperatura del detector, arreglo de las celdas de referencia y de la muestra, flujo de Helio, y condiciones de pretratamiento.

Bibliografia

- 1. Catalysis research in Latin America, Ramirez M. M., Venezuela, Applied Catalysis, 197, 2000, 3-9.**
- 2. Catalysis: through cultural synergism to the target, Sanfilippo D., Italy, Catalysis Today, 34, 1997, 261-267.**
- 3. What do we know about the acidity of solid acids?, Gorte. R.J., Catalysis Letters, 62, 1999, pp. 1-13.**

1.1 GENERALIDADES

La era de la catálisis heterogénea con sólidos nace en 1817 con Humphry Davy, pero es hasta 1930 cuando se emplean las tierras de diatomáceas. En 1940 a causa de la Segunda Guerra Mundial se desarrolla el uso de óxidos metálicos modificados con ácidos inorgánicos para aplicación en el craqueo catalítico; así entonces a partir de 1960 una serie de investigaciones mostraron la alta actividad y selectividad que presentan los catalizadores soportados en sílica-alúmina².

Más del 90% de los procesos químicos de todo el mundo utilizan catalizadores; mucha de la comida que consumimos y las medicinas que tomamos, materiales necesarios para la vida cotidiana, así como también los combustibles que suministran la energía suficiente para mover los medios que nos transportan por tierra, mar o aire son producidos por reacciones catalizadas.

Actualmente los catalizadores ácidos utilizados para los procesos catalíticos utilizan H_2SO_4 , HF, $AlCl_3$ o BF_3 . Las unidades de alquilación de H_2SO_4 pueden operar de tres distintas configuraciones: (1) de tanque, (2) de refrigerante a la salida, y (3) de autorefrigeración. Entre las unidades que utilizan HF encontramos el Proceso de Phillips y de UOP (United Oil Products Company). En este tipo de procesos se busca sean reemplazados por aquellos que utilizan catálisis con sólidos. Ya que, esta claro que el costo de operación es alto y además en el caso del Ácido Sulfúrico se tiene que renovar el catalizador que se ha perdido en la

unidad; los costos de mantenimiento son altos por que los reactores tiene que ser revisados debido a la corrosión causada por los ácidos utilizados.

A causa de problemas económicos, distintas áreas productivas han determinado implementar medidas como el ahorro de energía, disminución de pérdidas de materia prima, y mantenerse actualizadas sobre el tema de la contaminación.

1.2 CATALIZADORES SÓLIDOS Y SUS PROPIEDADES

En forma general un catalizador sólido debe cumplir con las siguientes características:

- Debe permitir una buena distribución del flujo y una baja caída de presión, esto es conseguido con una apropiada selección de la forma y tamaño de la partícula, para conseguir propiedades texturales, así también como una resistencia mecánica adecuada.
- Alta actividad y selectividad son buscadas de acuerdo a la correcta selección de los componentes químicos y del adecuado método de preparación, ya que esto repercute en el área superficial, en donde se encuentran los sitios activos del catalizador.

- Además el tiempo de vida del catalizador depende de su estabilidad, es decir de la forma en que el entorno que lo rodea acelera su desactivación.

1.2.1 Propiedades de un catalizador

Las propiedades de un catalizador se clasifican en:

- Propiedades Mecánicas.
- Propiedades Químicas.
- Propiedades Catalíticas.

Richarson³ ha introducido el concepto de un triángulo de diseño del catalizador, esta conformado por una optimización de las propiedades físicas/mecánicas, químicas y catalíticas.

Uno de los puntos clave del diseño de catalizadores sólidos que se debe tomar en cuenta es la repercusión del establecimiento de ciertas propiedades que afectan directa o inversamente otra propiedad de importancia. Como caso más común tenemos; el aumento de la conversión, es decir, incrementando la actividad de un catalizador por medio del aumento de la porosidad (para permitir que los reactivos se difundan mejor) y del área superficial (ampliando el área disponible para la reacción), sin embargo, el área superficial disminuye con el aumento de la porosidad. Además, la resistencia del catalizador disminuye a niveles inaceptables cuando la porosidad es mayor de 0.5, en una escala de porosidad entre 0 y 1. Por

lo tanto es importante tener claro que la relación entre propiedades, para mejorar la actividad, la estabilidad y fuerza del catalizador debe ser considerada.

Las propiedades físicas como área superficial, diámetro de poro, densidad tienen una gran influencia sobre las propiedades mecánicas tal como resistencia a la compresión. Las propiedades químicas incluyen el estado químico de la fase catalítica activa, y su composición en la superficie y estructura. Las propiedades catalíticas se enfocan en el comportamiento durante la reacción, incluyendo a la actividad y la selectividad.

Las propiedades físicas de los catalizadores incluyen tamaño de partícula, densidad, volumen de poro, porosidad, tamaño de poro y su distribución, área superficial BET, concentración de sitios activos (área superficial catalítica), y dispersión. Las propiedades mecánicas incluyen resistencia a la compresión y resistencia a la atrición. Tabla-1.1.

TABLA-1.1. Definiciones de las propiedades físicas más comunes.

| Propiedad | Definición/Especificación |
|---|--|
| Densidad | |
| Densidad total, ρ_b | masa por unidad de vol. del catalizador total, es decir, densidad de lecho o de empaque. |
| Densidad de partícula, ρ_p | masa por unidad de vol. de pastilla, también llamada densidad aparente. |
| Densidad sólida, ρ_s | masa por unidad de vol. de sólido, también llamada densidad real o de esqueleto. |
| Volumen de Poro, V_{poro} | |
| Volumen de Macroporo | volumen de macroporos por unidad de masa ($d_{\text{poro}} > 50\text{nm}$). |
| Volumen de Mesoporo | volumen de mesoporo por unidad de masa (d_{poro} de 3-50nm). |
| Volumen de Microporo | volumen de microporo por unidad de masa ($d_{\text{poro}} < 3\text{nm}$). |
| Tamaño de Poro y distribución de tamaño | |
| Macroporos | Tamaño promedio (diámetro) y distribución para $d_{\text{poro}} > 50\text{nm}$. |
| Mesoporos | Tamaño promedio (diámetro) y distribución para d_{poro} de 3-50nm. |
| Microporos | Tamaño promedio (diámetro) y distribución para $d_{\text{poro}} < 3\text{nm}$. |
| Área Superficial (AS), S_{int} | |
| Meso y macroporo | AS de poros con diámetro de 3-5000nm. |
| Microporo | AS de poros con diámetro menor que 3nm. |
| Concentración de sitios activos o SA, S_{cat} | número de sitios activos por unidad de masa de catalizador o AS activa |
| Tamaño de Partícula de Catalizador | diámetro y/o longitud de pastilla o tamaño de abertura de monolito |
| Resistencia a la compresión. | |
| De la Partícula | fuerza necesaria para comprimir una partícula en dirección axial o radial. |
| Total | desplazamiento o porcentaje de finos contra presión hidráulica. |
| Atrición | porcentaje de pérdida de superficie debido al mecanismo de volteretas. |

Las tres diferentes densidades, densidad total (lecho de catalizador), de partícula (aparente), y sólida (esqueletal), son importantes en la especificación de un catalizador; de hecho, las cantidades catalíticas son típicamente especificadas comercialmente sobre la base del volumen y de la densidad total. La densidad de partícula es frecuentemente usada en el cálculo de modulo de Thiele para una rapidez constante en masa y para una rapidez de conversión entre base volumen y base masa. Ya sea la densidad de partícula o sólida puede ser usada para calcular la porosidad de la partícula; la densidad de la partícula puede ser determinada a partir de la densidad total y la porosidad del lecho (ϵ_b) como a continuación se explica:

$$\epsilon_b = \frac{\rho_{vacío}}{\rho_{total}} \quad \text{Ec. (1)}$$

de acuerdo a sus definiciones se tiene que:

$$1 - \epsilon_b = 1 - \frac{\rho_{vacío}}{\rho_{total}} = \frac{\rho_{total} - \rho_{vacío}}{\rho_{total}} = \frac{\rho_p}{\rho_{total}} = \frac{\rho_p}{\frac{1}{\rho_b}} = \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad \text{Ec. (2)}$$

así entonces se tiene la expresión:

$$\rho_p = \frac{\rho_b}{1 - \epsilon_b} \quad \text{Ec. (3)}$$

La porosidad es una importante propiedad de los catalizadores sólidos la cual es usada en el cálculo y modelamiento de resistencias de difusión de poro y de transferencia de masa a nivel película.

El volumen de un típico sólido catalítico está dividido en aproximadamente 30% sólidos, 30% poros, y 40% vacío. Figura-1.1.

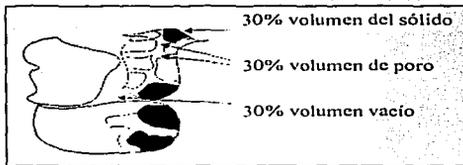


FIGURA-1.1 Distribución de poros en un sólido poroso.

Para enfatizar la importancia de conocer las propiedades físicas de un catalizador usado para un proceso, se pueden plantear situaciones como la siguiente. El volumen de poro y el diámetro afectan la rapidez de difusión dentro y fuera de los poros y así determina considerablemente el acceso de los reactivos a la superficie catalítica. La porosidad del lecho y el tamaño de las partículas de catalizador determinan el flujo y las propiedades de transporte de masa, por ejemplo la caída de presión. El área superficial total, área BET, es una medida del área de soporte disponible para la dispersión de la fase catalítica, para el contacto de la fase gas y posiblemente la adsorción de sustancias que envenenan o forman carbón. El área superficial catalítica provee una medida de la concentración de sitios activos disponibles para catalizar las reacciones de interés. Es de vital importancia conocer la resistencia a la compresión para saber que le sucede al catalizador del fondo de un reactor que contiene 100 toneladas de catalizador, es decir, ¿se pulverizará el catalizador y tamará el reactor? Por último, la resistencia a

la atrición es clave para la operación económica del lecho fluidizado, por ejemplo, el craqueo catalítico.

Las propiedades químicas de los catalizadores incluyen acidez, composición (superficial y total), estado de oxidación de la fase catalítica (superficial y total), y estructura (superficial y total). TABLA-1.II.

TABLA-1.II. Definiciones de propiedades químicas características para sólidos ácidos.

| Propiedad | Definición |
|----------------------|---|
| Acidez. | |
| Acidez de Bronsted | Habilidad de un material a donar protones. |
| Acidez de Lewis | Habilidad de un material a adoptar electrones. |
| Composición química. | Composición química por elementos. |
| Total | |
| Superficial | |
| Estado de oxidación. | Estado químico o estado de valencia. |
| Total | |
| Superficial | |
| Estructura Química. | Arreglo geométrico de átomos, arreglo y propiedades de electrones y características |
| Total | de enlace de los átomos. |
| Superficial | |

La acidez es pieza clave de muchas reacciones catalíticas y procesos de transformación de hidrocarburos, tales como craqueo, hidrogenación-deshidrogenación, hidrogenólisis, isomerización y polimerización. El desarrollo de sólidos ácidos, tales como aluminosilicatos y zeolitas, es uno de los más significativos capítulos de la historia de la catálisis.

Las *propiedades catalíticas* incluyen la actividad, selectividad y estabilidad. Algunas definiciones se presentan con mayor detalle en la tabla TABLA-1.III.

TABLA-1.III. Definiciones de propiedades catalíticas más comúnmente usadas.

| Propiedad | Definición/especificación |
|---|--|
| <i>Actividad específica intrínseca.</i> | Rapidez de reacción específica basada en el área superficial o número de sitios medidos en ausencia de transferencia de masa/calor, a $T_{\text{reactivos}}$ específicas y conversión. |
| <i>Frecuencia de producción.</i> | Moléculas convertidas o producidas por sitio catalítico por segundo. |
| <i>Rapidez específica.</i> | Moléculas convertidas o producidas por área superficial catalítica por segundo. |

Actividad catalítica. Rapidez de reacción o equivalente medida a T , P_{reac} específicas, conversión.

Rapidez basada en el área superficial. Rapidez basada en el área superficial, intrínseca o no intrínseca.

Rapidez basada en masa, volumen. Rapidez basada en masa o volumen, intrínseca o no intrínseca.

T para conversión requerida. Temperatura para conversión requerida de reactivos, usualmente no intrínseca.

T para calidad de producto dada. Temperatura para calidad de producto específica, usualmente no intrínseca.

Selectividad. Cantidad o rapidez relativa de producción de producto específico relativo a otros.

Basada en la rapidez. Rapidez de producción de producto específico dividido por la rapidez de otro producto.

Basada en la distribución de producto. Porcentaje de producto específico en la mezcla total.

Estabilidad. Medida de la disminución de actividad a condiciones específicas.

Rapidez de desactivación. Rapidez de pérdida de actividad, da/dt donde a es la actividad normalizada.

Resistencia. Inversa de la rapidez de desactivación, por ejemplo, el tiempo de vida media o tiempo para alcanzar una actividad específica.

Tolerancia. Actividad residual después del envenenamiento completo o colapso.

1.3 PREPARACION DE CATALIZADORES

1.3.1 Los componentes de un catalizador

La síntesis de un catalizador sólido empieza por la selección de los componentes:

- *El componente activo*, se determina en función de su actividad química. El tipo de componente activo puede ser un metal, sulfuros u óxidos semiconductores o aislantes.

- El soporte o acarreador tiene la función de proporcionar una alta área superficial, porosidad, y propiedades mecánicas.

En forma muy estricta los catalizadores, para procesos heterogéneos, se componen de una fase catalítica activa, así mismo de un promotor, que incrementa la actividad y estabilidad, y el soporte, de área superficial grande, el cual sirve para facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa.

Los soportes. Los soportes para catalizadores son porosos, óxidos metálicos de área superficial grande y capacidad para prepararse y preservarse estable durante la reacción, con buena dispersión de las fases catalíticas.

A continuación se presentan algunas propiedades físicas típicas de algunos de estos soportes.

TABLA-1.IV. Soportes más comunes y algunas de sus propiedades

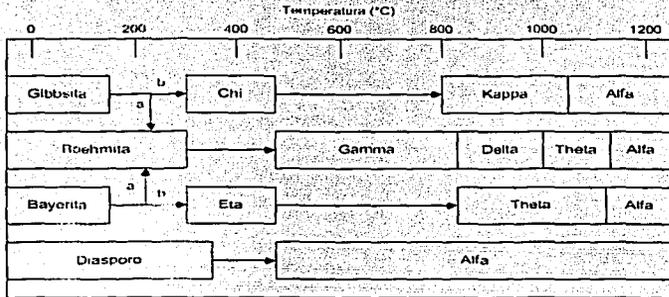
| Soporte | Área BET(m ² g ⁻¹) | Volumen (cm ³ g ⁻¹) | Diámetro de Poro(nm) |
|---|---|--|----------------------|
| Carbón activado | 500 – 1500 | 0.6 – 0.8 | 0.6 – 2 |
| Zeolitas | 500 – 1000 | 0.5 – 0.8 | 0.4 – 1.8 |
| Sílica Gel | 200 – 600 | 0.40 | 3 – 20 |
| Arcilla Activada | 150 – 255 | 0.4 – 0.52 | 20 |
| Al ₂ O ₃ Activada | 100 – 300 | 0.4 – 0.5 | 6 – 40 |
| Kieselguhr (Celite 296) | 4. 2 | 1. 14 | 2200 |

Entre otros soportes no tan comunes pero comercialmente importantes se encuentran la magnesia, la titania, los aluminosilicatos y aluminatos de calcio.

Alúminas. Las alúminas son los soportes más comerciales debido a su excelente estabilidad térmica, y amplio rango de propiedades físicas, químicas y catalíticas. La composición de las diferentes estructuras cristalinas o amorfas, depende de la preparación, pureza, deshidratación y tratamiento térmico al que son sometidas. Frecuentemente se les clasifica en base a su temperatura de calcinación y pH que tiene en el momento de obtenerla a partir de soluciones ácidas o básicas por precipitación.

Se ha definido una especie de mapa que muestra las diferentes etapas por las que surge una u otra especie de alúmina. Tabla-1.V.

TABLA-1.V. Mapa de fases presentes a diferentes temperaturas para Alúmina.



Debido a su área moderadamente alta, la estabilidad térmica sobre un amplio rango de temperaturas es apropiada para los procesos catalíticos (arriba de 900°C), y su habilidad para ser formado en estructuras mecánicamente estables, como pastillas, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el material más ampliamente usado como soporte para catalizadores. Debido a su moderada acidez, se emplea como catalizador en un número de reacciones que requieren de sitios ácidos, por ejemplo, la alquilación de fenol, la deshidratación de ácido fórmico, la isomerización de metilciclohexano, reformado catalítico, polimerización, hidrogenación, y reacción

de Claus para producir azufre elemental a partir de H_2S . y como soporte en hidrogenaciones de alquenos y benceno, hidrotratamiento, control de emisiones, síntesis de metanol, y oxiclорinación.

La $\gamma-Al_2O_3$ tiene acidez de Bronsted (donador de protón) debido a la superficie de grupos hidroxilo superficiales en la superficie y también acidez de Lewis (aceptor de electrón) en los sitios de aluminio deshidratado.

Silicas. La sílica de área superficial grande (SiO_2) también se emplea como soporte en ciertas aplicaciones industriales. Sin embargo es menos usada que la alúmina debido a la baja estabilidad térmica en muchos medios, su tendencia a formar hidróxidos volátiles en condiciones de alta temperatura, y la dificultad de formar pastillas.

La sílica a veces es usada como un aditivo para la alúmina o viceversa para alcanzar diferentes propiedades o estabilidad mecánica o térmica más alta, por ejemplo, los aluminosilicatos son usados en el craqueo catalítico por su acidez relativamente alta.

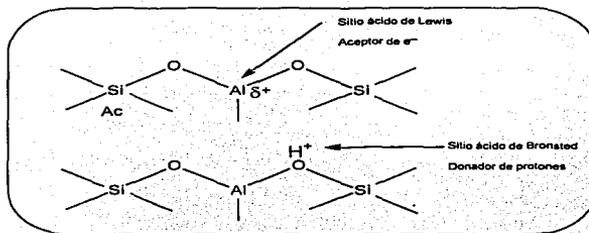


FIGURA-1.II.
Esquema de una superficie de aluminosilicato mostrando sitios ácidos Lewis y Bronsted.

Carbón. Muchos de los carbones usados como soportes son preparados a partir de fuentes naturales como árboles, plantas, cáscaras, madera, carbón, nueces, etc., por la pirólisis a altas temperaturas (800-1500°C) en gases inertes, CO₂ y/o vapor. Bajo estas condiciones se obtiene "carbón activado" de ultra-alta área superficial. La habilidad de los soportes de carbón para adsorber moléculas orgánicas juega un papel muy importante en las hidrogenaciones orgánicas.

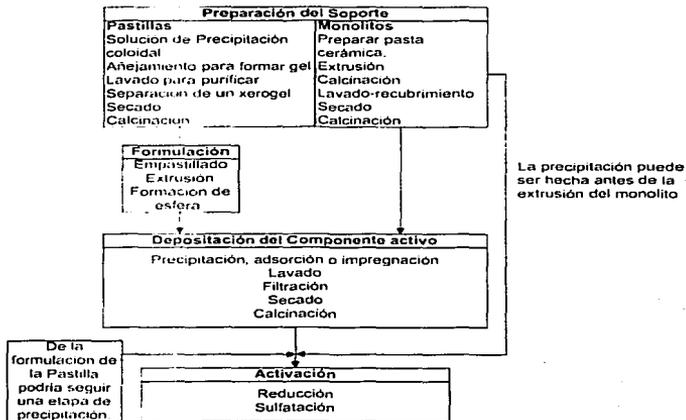
1.3.2 Desarrollo de Catalizadores

La evolución del desarrollo de catalizadores se lleva a cabo en una forma lógica y ordenada, como un sistema que debe ser bien administrado, un "proyecto", en donde la parte primordial es saber cual es la necesidad; se puede presentar el caso de la implementación de un nuevo proceso, o la mejora a uno ya existente. Después se debe establecer el problema a resolver, es decir, plantear los

objetivos que nos ayudaran a cubrir las expectativas del proyecto, de una forma adecuada. La parte más importante es la búsqueda de información en la literatura acerca de propiedades catalíticas requeridas y ver que compuestos las cumplen, así mismo del cumplimiento de la teoría sobre cinética química. Con toda esta información se puede iniciar el diseño del catalizador, medir su capacidad por medio de la caracterización y probarlo en reactores intermitentes a nivel laboratorio. Esto con el objeto de mejorar algunas propiedades de interés. Finalmente se procede a plantear el proceso, las condiciones reales, y hacer estudios de escalamiento con la ayuda de la prueba en la planta piloto, y así también identificar las variables que controlan el proceso y poder optimizarlo, para su siguiente realización a escala industrial.

Debido a la variedad de aplicaciones de los catalizadores, se han propuesto distintas maneras de prepararlos. La preparación y formación de catalizadores a nivel laboratorio o a escala de manufactura comercial, envuelve una serie de etapas u operaciones unitarias. Un esquema general de la preparación de catalizadores soportados y su formación incluyen preparación del soporte, formulación de la partícula de soporte o monolito, deposición del componente activo, y activación del catalizador⁴.Tabla-1.VI

TABLA-1.VI. Esquema general de preparación de catalizadores



La realización principal del catalizador envuelve uno de los tres siguientes procedimientos: (I) deposición del componente activo en el acarreador por impregnación, intercambio iónico o precipitación seguida por lavado, secado, calcinación y activación; (II) precipitación de un óxido o carbonato complejo de área superficial grande que contenga el componente activo seguido por secado, calcinación y activación; o (III) preparación de un compuesto o aleación densa, no porosa que contenga al componente activo, seguida de una extracción del material no activo dejando una fase activa con área superficial grande y porosa.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

1.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los nuevos procesos deben considerar el aspecto ecológico, sin importar los costos inherentes para el cumplimiento de la normatividad actual.

La razón por la cual un catalizador es caracterizado es para tener un mejor entendimiento de las relaciones entre la estructura del catalizador y la actividad.

El estudio del desempeño de un catalizador, es decir, la evolución de las propiedades de este en un proceso, tiene como fin evaluar el desgaste o envenenamiento de los catalizadores para proponer procesos de regeneración.

Más específicamente, las características de un catalizador incluyen:

- La naturaleza de la composición química global y de la superficie del sólido.
- El arreglo de la estructura global del sólido, morfología, porosidad, y área superficial.
- Propiedades químicas de la superficie tales como: especies activas, estado de valencia, acidez, reactividad con diferentes moléculas, energía de la superficie, y estados electrónicos de la superficie.
- Las propiedades de agregación tales como tamaño de partícula, propiedades magnéticas, densidad, resistencia mecánica y resistencia a la atrición.
- Propiedades catalíticas, es decir, selectividad y actividad.

A continuación se muestra una tabla donde se mencionan los métodos de caracterización más empleados en la industria⁴.

TABLA- 1.VII. Pruebas de Caracterización

| Propiedad | Método de caracterización | Método ASTM ^a |
|---|---|--------------------------|
| <i>Propiedades Físicas</i> | | |
| Área superficial | Adsorción de N ₂ , CO ₂ , microscopia, CCSEM | D3863—84, D4587-86 |
| Tamaño de Poro, distribución de tamaño | Adsorciones de N ₂ y CO ₂ , porosimetría de Hg, NMR spin relajación de H ₂ O | D4641—87, D4284—83 |
| Densidad de sólido | Desplazamiento de He o pycnometría | |
| Densidad aparente | Desplazamiento de Hg | |
| Densidad total | Densimetría | D—4164—88 |
| Tamaño de partícula del catalizador y distribución del tamaño | Cebado, conteo electrónico, dispersión de láser, SEM, TEM, imagen óptica. | D—4513, 4438, 4464 |

Propiedades Mecánicas

| | | |
|--|---|-----------|
| Resistencia a la compresión de pastillas simples | Prueba de compresión en prensa hidráulica | D—4179—82 |
| Resistencia a la compresión total | Prueba de compresión en un sistema hidráulico | |
| Resistencia a la Atrición y abrasión | Tambor rotatorio y prueba de chorro de aire | D—4058—87 |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Propiedades Químicas

| | | |
|--|--|-----------------------|
| Estado químico total | TG, TPR, MAS, FTIR, Magn., EPR, NS, NMR | |
| Estado químico superficial | XPS, TPSR, EXAFS, MAS, FTIR, NMR | |
| Estado químico, aditivos en la superficie | XPS, FTIR, Raman, NMR, EELS, HREELS, TPD, TPSR, MBS | |
| Composición total | Análisis Elemental, (AAS y ICP), XRF/XRD, SEM, | D-3810-83, D-4481-85, |
| Composición total | TEM, MAS, TG, FTIR, Magn., NMR | D-4642-86 |
| Composición superficial | AES, XPS, SIMS, EXAFS, ISS | |
| Homogeneidad | EPMA, IMP, LMMS, PIXE, SEM, TEM | |
| Morfología/estructura Total | XRD, SEM, TEM, STEM, MAS | |
| Morfología/estructura superficial | LEED, EXAFS, TEM, STEM, STM, FEM | |
| Dispersión o porcentaje expuesto | Quimisorción, TEM, XRD | D-3908-82 |
| Acidez superficial | Ads. y TPD de bases (ej. NH ₃), Indicadores, IR, NMR | D-4824-88 |
| Reactividad artificial, concentración de sitios ácidos | Quimisorción, TPD, TPSR, métodos de cinética transitoria, calorimetría | |

* ASTM son las siglas de la Sociedad Americana de Prueba de Materiales (American Society for Testing Materials).

La nomenclatura se presenta a continuación:

NOMENCLATURA:

AAS (Espectroscopia de absorción atómica): Técnica para la medición cuantitativa de la composición atómica de la absorción de fotones de una solución acuosa vaporizada preparada a partir del material a analizar.

Ads.-(Adsorción): Adsorción física y/o química de gases sobre un sólido; adsorción física es usada para determinar área superficial total, mientras que la adsorción química es usada para determinar la densidad de sitios activos.

AES (Espectroscopia de electrón Auger): Análisis de electrones secundarios emitidos de la superficie mediante el bombardeo de electrones que producen información de composición sobre superficies bien definidas (cristales simples y películas policristalinas).

ASTM (Sociedad Americana de Prueba de Materiales): Organización de los EUA que coordina la adopción de procedimientos estándares para la prueba de materiales usados por la industria, el gobierno, escuelas, científicos y el área de la ingeniería.

BET (Método de Brunauer, Emmett y Teller): Un método ampliamente usado para analizar isothermas de fisisorción de multicapas de gases inertes para determinar el área superficial de sólidos y/o distribución de tamaño poro en dichos sólidos.

CCSEM (Microscopia de electrón de barrido controlada por computadora): MEB controlada por computadora para guiar el análisis de imagen química y de tamaño de materiales sólidos.

EDS o EDX (Espectroscopia de Rayos-X de energía dispersiva): Difracción de rayos-X de alta eficiencia, de baja resolución, de especímenes delgados en microscopia de electrón de transmisión.

EELS (Espectroscopia de pérdida de energía del electrón): Análisis de pérdida de energía sufrida por electrones transmitidos en TEM para el propósito de análisis microquímico de la muestra.

EPR (Resonancia paramagnética de electrón): El estudio de impurezas iónicas por medición de la transición que existe entre los niveles de energía espín del electrón de iones paramagnéticos. Esta transición es afectada por el medio ambiente de

estos iones.

EXAFS (Absorción de rayos-X extendidos sobre estructuras finas): Una fuente de rayos-X de energía alta (típicamente de un acelerador grande) es transmitida a través de una muestra que produce información estructural acerca de la superficie en una escala atómica. Este método puede ser usado para el estudio de catalizadores soportados *in situ*.

FEM (Microscopia de emisión de campo): permite la formación de una imagen del arreglo atómico de la superficie del extremo de la muestra a través de la proyección de los iones en un campo eléctrico intenso generado en el extremo.

FTIR (Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier): Espectroscopia infrarroja de alta velocidad usando láser para proveer una interferograma de referencia para digitalizar la señal del interferograma y así capturar señales promedio y transformar el interferograma en un espectro. Usado para analizar las estructuras de moléculas adsorbidas sobre la superficie del catalizador bajo condiciones atmosféricas controladas. Básicamente tiene las mismas aplicaciones que IR, además, puede ser usado para estudios cinéticos por su rápida resonancia (1ms a 1s).

HREELS (Espectroscopia de pérdida de energía de electrón de alta resolución): El uso de un rayo de electrón de baja energía monocromática para estudiar la estructura de moléculas adsorbidas sobre una superficie cristalina simple. Provee información similar a la espectroscopia de infrarrojo.

ICP (Plasma acoplado inductivo): Método de análisis químico de muestras sólidas por vaporización en un calentador de plasma.

IMP (Microsondeo de ión): Análisis de la composición de una superficie con una resolución lateral del orden de 1mm, obtenida por bombardeo de un sólido con

una sonda de ión enfocado finamente de alta densidad. La resolución de profundidad es aproximadamente de 5-10nm. El IMP tiene una alta sensibilidad pero no es muy cuantitativo.

IR (Espectroscopia de Infrarrojo): Método para analizar moléculas de gas y en la superficie de otras fases. La onda electromagnética incidente es adsorbida por una molécula en excitación de distintas formas de vibración molecular.

ISS (Espectroscopia de Dispersión de ión: ver LEIS).

LEED (Difracción de electrón de baja energía): Mediciones de electrones difractados para inferir la estructura dimensional de superficies de cristales simples bien definidos.

LMMS (Espectroscopia de masa de microsonda láser): Este método permite la medición de la composición de la muestra con una resolución por debajo de 1-10 μ m. La resolución puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta varios decimos de micrómetros, dependiendo de la densidad del poder incidente.

Magn (Mediciones susceptiblemente magnéticas): Las propiedades magnéticas y de tamaño de partícula de algunas fases metálicas (especialmente cobalto, hierro o níquel) pueden ser investigadas por este método.

MAS (Espectroscopia de absorción de Mossbauer): Espectroscopia de resonancia de rayos-gamma involucrando absorción de rayos gama de una fuente radiactiva dinámica mediante un absorbente estacionario (muestra) y el cual puede ser usado para medir estados de oxidación, simetría atómica, propiedades dinámicas de red cristalina, y propiedades magnéticas de elementos selectos, incluyendo Fe, Sn, Eu y sus aleaciones.

MBS (Dispersión de rayo molecular): Dirigiendo un rayo monoenergetico de

átomos o moléculas sobre superficies de cristal simple para investigar la estructura y reactividad de la superficie.

NMR (Resonancia magnética nuclear): Permite el estudio del ambiente del núcleo químico teniendo un momento magnético debido a la subdivisión de espines nucleares por medio de un campo magnético externo. Este método es especialmente útil para el estudio de adsorbentes o compuestos sólidos de carbón, hidrogeno y aluminio.

NS (Dispersión de neutrón): La dispersión de neutrones para investigar varias propiedades del sólido, incluyendo estructura cristalina, transiciones vibracionales o tamaño de poro.

PIXE (Emisión de rayos-X por protón inducido): El impacto de protones de alta energía sobre un sólido causa la emisión de rayos X característicos, los cuales pueden ser usados para análisis composicional cuantitativo de muestras muy pequeñas (resolución espacial de unos cuantos micrómetros).

RS (Espectroscopia Raman): Estudio de los estados de oxidación e interacciones de óxidos metálicos.

SEM (Microscopia de electrón de barrido): Permite la visualización de la topografía de una superficie de sólido mediante el uso de electrones secundarios, con una resolución por encima de 5nm.

SIMS (Espectroscopia de masa de ión secundario): Análisis composicional vía eliminación de especies de la superficie iónica por medio de bombardeo de iones con un rayo de 1-10 keV y análisis con un espectrómetro de masa.

STEM (Microscopia de electrón de transmisión de barrido): Determinación de la microtextura y microestructura sobre una pequeña área (diámetro > 3nm) usando

transmisión de una sonda electrón enfocada.

TEM (Microscopía de electrón de transmisión): Permite la determinación de la microtextura y microestructura de muestras transparentes al electrón por transmisión de un rayo de electrón paralelo enfocado hacia una pantalla fluorescente con una resolución mejor que 0.2nm.

TG (Métodos termogravimétricos): La medición de la pérdida de peso (o ganancia) como una función de la temperatura en una atmósfera de gases controlados; una herramienta estándar para el estudio de reacciones de sólidos con gases.

TPD (Desorción por temperatura programada): La medición de la velocidad de desorción de moléculas adsorbidas como una función de la temperatura (rampa de temperatura lineal) que permite el estudio de varios estados de adsorción, sus energías de enlace, sus concentraciones de superficie y sus cinéticas de desorción.

TPR (Reducción por temperatura programada): La medición de la velocidad de reducción como una función de la temperatura (a una rampa de temperatura lineal) permite el estudio de los estados de oxidación de la superficie y global de un sólido.

TPSR (Reacción superficial por temperatura programada): La medición de la rapidez de reacción de una especie gaseosa con una especie adsorbente como una función de la temperatura (a una rampa de temperatura lineal) para determinar la reactividad de diferentes especies de la superficie, sus estados de reacción (rutas) y rapidez relativa de reacción en estado intermitente.

XPS (Espectroscopia de fotoelectrón de rayos X): La excitación de superficies usando fotones UV acoplados con detección de fotoelectrones emitidos desde

niveles nucleares atómicos como una función de su energía. Estos cambios en las energías de los niveles de núcleo dan información de los estados químicos de la superficie.

XRD (Difracción de rayos X): La caracterización de la estructura cristalina y la composición química de la fase por difracción de un haz de rayo X como función del ángulo de haz de incidencia. El ensanchamiento de los picos de difracción puede ser usado para estimar el diámetro de la malla cristalina.

XRF (Espectroscopia fluorescente de rayos X): La radiación de rayos X incidentes expulsa electrones de niveles internos de los átomos. Esta radiación puede ser usada para analizar cuantitativamente la composición elemental del sólido.

Bibliografía

1. Corma A. y Martínez A., Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin- Olefin Alkilation: Actual situation and future trends, Catal. Rev.- Sci. Eng., **35(4)**, 1993, 483-570.
2. Thomas J. M. y Thomas W. J., Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, Alemania, 1997.
3. Richarson, J.T., Principles of Catalyst Development, Plenum Press, 2da. Edición, New York, 1989.
4. Farrauto R.J., Bartholomew C.H., Fundamentals of industrial processes, Chapman & Hall, 1ra. Edición, Great Britain, 1997.
5. Cybulsky A., Moulijn J. A., Structured Catalysts and Reactors, Marcel Dekker, Inc., U.S.A, 1998.

2.1 SÓLIDOS ÁCIDOS

De forma práctica podemos decir que las definiciones de Brønsted y Lewis son igualmente aplicables cuando se trata de entender sólidos que adsorben bases o ácidos químicamente. Así entonces, un sólido ácido tiende a donar un protón o a aceptar un par de electrones, mientras que un sólido base tiende a aceptar un protón o a donar un par de electrones¹.

Un sólido ácido es capaz de transformar una molécula básica adsorbida en su forma ácida conjugada.

La propiedad de Acidez no puede ser reconocida fácilmente, ya que los coeficientes de actividad de las especies sobre el sólido son desconocidos, es decir que no pueden ser definidas termodinámicamente, sin embargo las funciones de acidez y basicidad pueden ser evaluadas en un sentido relativo.

La fuerza ácida de un sólido se define como la habilidad de una superficie para convertir una base neutra adsorbida en su ácido conjugado. Si la reacción procede de forma que se transfiera un protón desde la superficie hacia el adsorbato, la fuerza de acidez se expresa por medio de la función de acidez de Hammett, H_o ,

$$H_o = pK_a + \log[B]/[BH^+] \quad \text{Ec. (4)}$$

donde $[B]$ y $[BH^+]$ son, la concentración de la base neutra (indicador básico) y su ácido conjugado respectivamente, y pK_a es pK_{BH^+} . Si la reacción se lleva a cabo

por la transferencia de un par de electrones del adsorbato hacia la superficie. H_o se expresa como:

$$H_o = pK_a + \log[B]/[AB] \quad \text{Ec. (5)}$$

donde $[AB]$ es la concentración de la base neutra que reacciona con el ácido de Lewis o aceptor del par de electrones, A .

Como se explicó en el capítulo anterior uno de los componentes de los catalizadores sólidos, el soporte proporciona en general propiedades de textura y resistencia, pero además el soporte por si solo puede actuar como catalizador, debido a sus propiedades ácidas. Los sólidos ácidos más comúnmente utilizados son los óxidos metálicos, algunos minerales naturales, resinas de intercambio, y varias sales metálicas. Tabla 2.1.

TABLA 2.1 Sólidos Ácidos.

1. **Minerales de arcillas naturales:** kaolinita, bentonita, atapulgita, montmorilonita, "clarit", tierras de fuller, zeolitas(X, Y, A, H-ZSM, etc), zeolitas de intercambio catiónico y arcillas.
2. **Ácidos incorporados:** H_2SO_4 , H_3PO_4 , $CH_2(COOH)_2$ incorporados en sílica, arena de cuarzo, alúmina o tierras de diatomácea.
3. **Resinas de intercambio catiónico.**

4. **Carbón de madera tratado por calentamiento a 573 K.**
5. **Óxidos metálicos y sulfuros metálicos:** ZnO, CdO, Al₂O₃, CeO₂, ThO₂, TiO₂, SnO₂, ZrO₂, PbO₂, As₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₅, V₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃, WO₃, CdS, ZnS.
6. **Salas metálicas:** MgSO₄, CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄, CuSO₄, ZnSO₄, OsSO₄, Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, CoSO₄, NiSO₄, Cr₂(SO₄)₃, KHSO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Zn(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Bi(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃, CaCO₃, BPO₄, AlPO₄, CrPO₄, FePO₄, Cu₃(PO₄)₂, Zn₃(PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂, Ti₃(PO₄)₄, Zr₃(PO₄)₄, Ni₃(PO₄)₂, AgCl, CuCl, CaCl₂, AlCl₃, TiCl₃, SnCl₂, CaF₂, BaF₂, AgClO₄, Mg(ClO₄)₂.
7. **Óxidos Mixtos:** SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-SnO₂, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-BeO, SiO₂-MgO, SiO₂-CaO, SiO₂-SrO, SiO₂-ZnO, SiO₂-Ga₂O₃, SiO₂-Y₂O₃, SiO₂-La₂O₃, SiO₂-MoO₃, SiO₂-WO₃, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-ThO₂, Al₂O₃-MgO, Al₂O₃-ZnO, Al₂O₃-CdO, Al₂O₃-B₂O₃, Al₂O₃-ThO₂, Al₂O₃-TiO₂, Al₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-V₂O₅, Al₂O₃-MoO₃, Al₂O₃-WO₃, Al₂O₃-Cr₂O₃, Al₂O₃-Mn₂O₃, Al₂O₃-Fe₂O₃, Al₂O₃-Co₃O₄, Al₂O₃-NiO, TiO₂-CuO, TiO₂-MgO, TiO₂-ZnO, TiO₂-CdO, TiO₂-ZrO₂, TiO₂-SnO₂, TiO₂-Bi₂O₃, TiO₂-Sb₂O₅, TiO₂-V₂O₅, TiO₂-Cr₂O₃, TiO₂-MoO₃, TiO₂-WO₃, TiO₂-Mn₂O₃, TiO₂-Fe₂O₃, TiO₂-Co₃O₄, TiO₂-NiO, ZrO₂-CdO, ZnO-MgO, ZnO-Fe₂O₃, MoO₃-CoO-Al₂O₃, MoO₃-NiO-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂-MgO, MoO₃-Al₂O₃-MgO.
-

2.1.1 Naturaleza de la Superficie Ácida

La superficie de un sólido, a diferencia de la malla cristalina en el volumen, se caracteriza por la existencia de niveles insaturados de electrones, el grado relativo de insaturación de la superficie determina el tipo de enlace que surge entre la partícula adsorbida y la superficie. Desde este punto de vista se diferencian dos tipos generales del fenómeno de adsorción: *Adsorción Física*, y *Adsorción Química*⁴.

Adsorción-Física. Las moléculas están unidas a la superficie por fuerzas físicas semejantes a las fuerzas que provocan la desviación de los gases reales de las leyes de los gases ideales.

Adsorción-Química. Las fuerzas de adsorción son de naturaleza química.

Durante la quimisorción es posible el paso directo de electrones de la molécula adsorbida al adsorbente y del adsorbente a la molécula adsorbida. El paso de los electrones de la molécula adsorbida al adsorbente y viceversa trae consigo la variación de las características electrónicas del sólido. Durante la adsorción física la interacción entre las moléculas adsorbidas y los electrones del adsorbente (sólido) es muy débil y las moléculas adsorbidas conservan su "individualidad"⁴.

Los sitios ácidos Bronsted en óxidos metálicos se presentan generalmente como cationes trivalentes en una coordinación tetraédrica con oxígeno. El ejemplo más común es el aluminio.

2.2 CARACTERIZACION DE ACIDEZ

La catálisis ácida es de interés en el *reformado catalítico*, *el craqueo catalítico*, *la isomerización*, y *la alquilación*. La importancia yace en la capacidad de medir la acidez y clasificar sólidos en caso de ser aspirantes para el mejoramiento de la productividad de los procesos¹.

El concepto de acidez de la superficie de los sólidos nace originalmente de explicar la acción de las superficies ácidas en reacciones catalíticas. Se sabe que las superficies ácidas son capaces de generar iones carbenio en la superficie³. Se han planteado un par de mecanismos, uno menciona la presencia de sitios donadores de protones, mientras que otro enfatiza la posible acción de sitios aceptores de electrones.

La descripción de la acidez de la superficie requiere de la determinación de la naturaleza, fuerza, y número de sitios ácidos.

Los métodos para la determinación de la fuerza y densidad de sitios ácidos no distinguen entre sitios Bronsted y sitios Lewis. La cantidad de sitios ácidos que se

mide es la suma de las contribuciones de la acidez de Brönsted y Lewis a una determinada fuerza de acidez¹.

Normalmente se usan materiales alcalinos para titular sitios ácidos Brönsted y así determinar el número de tales sitios presentes. Indicadores ácidos, como los de Hammett, y métodos de calorimetría pueden ser utilizados para medir la fuerza ácida.

La *cantidad de ácido* en un sólido es usualmente expresada como el número o milimoles de sitios ácidos por unidad de peso o superficie del sólido, y es obtenido por medición de la cantidad de una base la cual reacciona con el sólido ácido. A veces esto es llamado "Acidez".

Las técnicas más empleadas para la cuantificación de la acidez son: TPD de bases quimisorbidas, calorimetría, Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia magnética nuclear(MNR) y quimisorción selectiva de gases.

2.2.1 Método de Titulación de Amina usando Indicadores

Al adsorberse un indicador de Hammett sobre la superficie de un catalizador, el color que presente dará una medida de la fuerza ácida de dicho sólido: si el color es aquel de la forma ácida del indicador, entonces el valor de la función H_0 de la superficie es igual o menor que el pK_a del ácido conjugado del indicador. Valores mas bajos de H_0 corresponde a una fuerza ácida mayor. Así para indicadores

sometidos a cambio de color de esta manera, el pK_a mas bajo, indicará mas alta fuerza ácida del sólido¹. Se presentan valores de pK_a de bases indicadoras para la determinación de fuerza ácida en el siguiente cuadro.

TABLA 2.II pK_a DE BASES INDICADORAS

| Indicador | Color | | $pK_a^{(1)}$ | [H ₂ SO ₄] (²)/% |
|---|-------------|--------------|--------------|---|
| | Forma ácida | Forma básica | | |
| Rojo neutro | amarillo | rojo | + 6.8 | 8X 10 ⁻⁸ |
| Rojo de Metilo | amarillo | rojo | + 4.8 | - |
| Fenilazonaftilamina | amarillo | rojo | + 4.0 | 5 X 10 ⁻⁵ |
| <i>p</i> -Dimetilaminoazobenceno | amarillo | rojo | + 3.3 | 3 X 10 ⁻⁴ |
| 2-Amino-5-azotolueno | amarillo | rojo | + 2.0 | 5 X 10 ⁻² |
| Bencenazodifenilamina | amarillo | morado | + 1.5 | 2 X 10 ⁻² |
| Violeta Cristal | azul | amarillo | + 0.8 | 0.1 |
| <i>p</i> -Nitrobenzenazo-(<i>p</i> '-nitro-difenilamina) | anaranjado | amarillo | + 0.43 | - |
| Dicinnamalacetona | amarillo | rojo | - 3.0 | 48 |
| Benzalacetofenona | sin color | amarillo | - 5.6 | 71 |
| Antraquinona | sin color | amarillo | - 8.2 | 90 |
| 2, 4, 6-Trinitroanilina | sin color | amarillo | - 10.10 | 98 |
| <i>p</i> -Nitrotolueno | sin color | amarillo | - 11.35 | (³) |
| <i>m</i> -Nitrotolueno | sin color | amarillo | - 11.99 | (³) |
| <i>p</i> -Nitrofluorbenceno | sin color | amarillo | -12.44 | (³) |
| <i>p</i> -Nitroclorobenceno | sin color | amarillo | - 12.70 | (³) |
| <i>m</i> -Nitroclorobenceno | sin color | amarillo | - 13.16 | (³) |
| 2, 4-Dinitrotolueno | sin color | amarillo | - 13.75 | (³) |
| 2, 4-Dinitrofluorbenceno | sin color | amarillo | - 14.52 | (³) |
| 1, 3, 5-Trinitrotolueno | sin color | amarillo | - 16.04 | (³) |

- (1) pK_a del ácido conjugado, BH^+ , del indicador, B, ($=pK_{BH^+}$).
- (2) Por ciento peso de H_2SO_4 en solución de ácido sulfúrico que tiene la fuerza ácida correspondiente al respectivo pK_a .
- (3) El indicador es líquido a temperatura ambiente y la fuerza ácida correspondiente a el indicador es más alto que la fuerza ácida de 100 por ciento de H_2SO_4 .

La cantidad de sitios ácidos en la superficie del sólido puede ser medida por medio de titulación de amina inmediatamente después de la determinación de la fuerza ácida por el método anteriormente mencionado. El método consiste en la titulación de un sólido ácido suspendido en benceno con n-butilamina, usando un indicador. El método de titulación con amina da la suma de la cantidad de ácidos Brönsted y Lewis, ya que los donadores de protones y los aceptores del par de electrones en la superficie reaccionarán o con el par de electrones ($-N =$) del indicador o aquel de la amina ($=N:$) para formar un enlace coordinado. Este método es raramente aplicado a muestras coloreadas u oscuras donde el cambio usual de color es difícil de observar.

2.2.2 Método de Adsorción de una Base Gaseosa

La adsorción de gases con diferentes alcalinidades tales como amoníaco y/o pirídina se emplean comúnmente (ASTM D4824—88,1988). Aunque el TPD de amoníaco adsorbido es uno de los métodos usados ampliamente para la medición de acidez de zeolitas y otros sólidos ácidos, este método tiene algunas limitaciones importantes: (1) el método carece de especificidad, es decir, dependiendo de las condiciones experimentales y del espesor, la desorción de

sitios no ligados a un protón, incluyendo sitios Lewis, pueden contribuir en un amplio intervalo de temperatura aproximadamente entre 300-325°C, donde los sitios Brønsted son normalmente desorbidos. (2) la desorción de amoníaco no provee una medida precisa de la fuerza de la adsorción y (3) los resultados obtenidos son inconsistentes, como es el caso de una desorción por temperatura alta observada para CaO, un sólido básico, mayor que para zeolitas típicas. Considerando estas limitaciones, este método está confinado para la investigación de los efectos de las variables de preparación sobre la acidez total para sólidos del tipo ácidos⁵.

El TPD de aminas reactivas, incluyendo etilamina, *n*-propilamina, isopropilamina y *t*-butilamina, indica que estas bases se adsorben con una cobertura de uno para sitios Al y sufren descomposición a alquenos y amoníaco a temperaturas bien definidas que dependen solo del grupo alquilo. Sin embargo la descomposición ocurre sobre sitios Brønsted (no en sitios Lewis).

Cuando bases gaseosas son adsorbidas en sitios ácidos, una base adsorbida sobre un sitio ácido fuerte es más estable que una adsorbida sobre un sitio ácido débil, y es más difícil de desorber. A temperaturas elevadas es estimulada la liberación de las bases adsorbidas de los sitios ácidos, aquellos en los sitios más débiles se evacuarán previamente. Así la proporción de base adsorbida que se liberó a varias temperaturas puede darnos una medida de la fuerza ácida.

La cantidad de la base gaseosa que un sólido ácido puede adsorber químicamente es una medida de la cantidad de sitios ácidos en su superficie.

Después de que la muestra de catalizador haya sido pretratada, la base gaseosa es introducida para adsorberse. Después una etapa de evacuación se lleva a cabo para asegurar que solo permanecerá la cantidad de base adsorbida químicamente.

La adsorción en infrarrojo puede ser empleada para estimar las cantidades relativas de sitios Lewis y Brønsted presentes en catalizadores ácidos. Bases complejas con sitios Lewis, mientras que los sitios Brønsted transfieren un protón a la base. Cada tipo de sitio tiene bandas de IR bien definidas, diferentes. Por ejemplo la piridina forma un complejo con los sitios ácidos Lewis y produce una banda de adsorción IR aproximadamente a 1450 cm^{-1} . Los iones de Piridinium que se forman en sitios Brønsted, producen una banda a 1550 cm^{-1} . Las intensidades relativas de las dos bandas pueden ser usadas para estimar la proporción de los dos diferentes sitios ácidos en el catalizador.

2.3 TPD (DESORCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA)

El análisis TPD fue primero aplicado en el estudio de catalizadores soportados con metales por Amenomiya y Cvetanovic (1963)⁵. Se encontró que presiones de fase gas altas son requeridas para que se efectúe la desorción debido a las restricciones difusionales en los poros de metales soportados. Sin embargo, el

emparejamiento entre la reabsorción y difusión en el poro reduce las velocidades de desorción para materiales porosos soportados. Es posible por la selección cuidadosa de condiciones experimentales (por ejemplo, velocidades de calentamiento de entre $0.2-0.8^{\circ}\text{C s}^{-1}$) y usando lechos de catalizadores delgados (prácticamente cerca de 0.1g o menos), obtener datos experimentales significantes (es decir, calores de adsorción y parámetros de Arrhenius por desorción) en ausencia de limitaciones difusionales de poro y de transferencia de masa de la superficie.

2.3.1 Procedimiento General de la Técnica

Una pequeña cantidad de catalizador es contenida en un reactor que puede ser calentado por un horno. Un gas acarreador inerte se hace pasar, usualmente helio aunque el argón y el nitrógeno también han sido empleados, a través del catalizador, la corriente de salida del reactor pasa a un detector que analiza los cambios de concentración del gas acarreador. Durante el pretratamiento se eliminan la porción de agua e impurezas que puedan afectar la adsorción y desorción de la molécula de prueba. A continuación se procede a introducir la base gaseosa, sobre la superficie del catalizador, en un tiempo razonable de contacto. Después de permitir que se limpie el sistema, de la adsorción física, el catalizador es calentado con una dependencia de la temperatura con el tiempo lineal².

Existen una variedad de arreglos de TPD y TPR los cuales se comentan en la tabla 2.III.

TABLA 2.III. Los posibles arreglos para TPD y TPR.

| Arreglo | Comentario. |
|--|--|
| A. Por el Tipo de Atmósfera. | |
| 1. Cerrado | |
| 1. 1 Vacío estático. | Solo para TPD, Atmósfera auto-generada |
| 1. 2 Gas estático. | La rapidez de reacción es controlada por la difusión en la fase gas. |
| 1. 3 Recirculación de gas | Composición del gas variable. |
| 2. Abierto | |
| 2. 1 Vacío dinámico. | Solo para TPD. |
| 2. 2 Flujo dinámico. | |
| B. Por el tipo de Reactor. | |
| 1. Lecho Fijo. | |
| 1. 1 Sobreflujo. | Contacto pobre entre el sólido y el gas. |
| 1. 2 Flujo Moderado | |
| 2. Lecho Agitado. | Dispositivo de agitación especial necesario. |
| 3. Lecho Fluidizado. | Condición precisa (Velocidad de flujo, tamaño de partícula) necesaria para trabajo apropiado |
| C. Monitoreo del progreso de la reacción. | |
| 1. Calorimetría. | |
| 2. Gravimetría. | |
| 2. 1 Gravimetría. | Solo es posible con el vacío estático por el tipo de reactor. |
| 3. Presión Total. | |
| 3. 1 Presión Total. | Posible en atmósfera cerrada. |
| 4. Presión parcial. | |
| 4. 1 Detectores de cromatografía de gases. | Se ajusta mejor el flujo dinámico por el tipo de atmósfera. |
| 4. 2 Espectrometría de Masa. | Muy caro, es preferible cuando se tiene un vacío dinámico por el tipo de atmósfera. |

Detectores

Los detectores⁶ pueden ser clasificados como, integrales o diferenciales. Un *Detector Integral* da una respuesta proporcional al total de la masa del componente en la zona de elusión. Cuando el acarreador puro pasa a través del detector la gráfica muestra una línea recta. Cuando una zona de componente lo atraviesa, el registrador mueve la gráfica en una distancia proporcional al total de la masa del componente en la zona. Cuando otro componente se eluye el registrador se mueve a través de la gráfica. El cromatograma producido por un detector integral consiste de una serie de etapas, en el cual la distancia entre porciones de nivel consecutivos de la curva es proporcional al total de la masa del componente correspondiente a cada etapa. La titulación con bureta es un buen ejemplo de detector integral. Un *Detector Diferencial* da una respuesta proporcional a la concentración o flujo másico del componente eluido. El ejemplo más común de un detector que responde a la concentración es un detector de conductividad térmica, TCD. El detector de ionización de flama, FID, es un ejemplo de un detector que responde al flujo másico. El cromatograma producido por un detector diferencial consiste de una serie de picos, cada uno corresponde a un componente diferente. El área debajo de cada pico es proporcional a la masa total del componente. Los detectores diferenciales son más comúnmente usados por su conveniencia y coherencia.

Si consideramos a un detector que responde a la concentración, idealmente, tenemos:

$$R = K_1 C$$

Ec. (6)

donde R es la respuesta del detector (por ejemplo en milivolts),

K_1 es una constante de proporcionalidad,

C es la concentración del componente que paso a través del detector.

Si la respuesta del detector es graficada contra tiempo, obtenemos una gráfica de distribución Gaussiana. Figura-2.1.

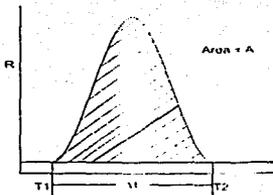


FIGURA 2.1. Gráfica de respuesta a la elusión de un compuesto con respecto al tiempo.

El Área esta representada por: $A = \int_{t_1}^{t_2} R dt$ Ec. (7)

Sustituyendo el valor de R en la expresión para A obtenemos:

$$A = \int_{t_1}^{t_2} K_1 C dt = K_1 \int_{t_1}^{t_2} C dt$$
 Ec. (8)

Ahora consideraremos una zona de componente en forma de flujo tapón, en el cual la concentración del componente es constante e igual a M/V.

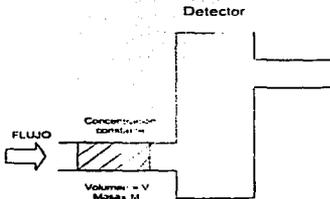


FIGURA 2.II. Esquema de la zona de componente de concentración constante.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Donde M es la masa total del componente en el flujo tapón y V es el volumen del flujo tapón. Si la concentración es constante:

$$A = K_1 C \int_{t_1}^{t_2} dt = K_1 C(t_2 - t_1) = K_1 C \Delta t \quad \text{Ec. (9)}$$

Pero $C = M/V$, por lo tanto:

$$A = (K_1 M/V) \Delta t \quad \text{Ec. (10)}$$

Sin embargo, $V = F \cdot \Delta t$, donde F es el flujo de acarreador. Así, $\Delta t = V/F$, y:

$$A = (K_1 M/V) V/F = K_1 M/F \quad \text{Ec. (11)}$$

Entonces obtenemos el resultado deseado,

$$A = K_1 M/F \quad \text{Ec. (12)}$$

La ecuación anterior muestra que el área del pico es directamente proporcional a la masa total del componente. El cromatógrafo calcula con esta ecuación las composiciones en por ciento en peso de las relaciones de área del cromatograma. Es importante hacer notar que la ecuación también muestra, que para un detector que responde a la concentración, el área del pico es inversamente proporcional al flujo del acarreador. Entonces, para análisis cuantitativos correctos con un Detector de Conductividad Térmica (TCD), el flujo debe permanecer constante.

Para detectores que responden al flujo másico (dm/dt) tal como el Detector de Ionización de Flama (FID) tenemos:

$$R = K_2 (dm/dt), \quad \text{Ec. (13)}$$

donde K_2 es una nueva constante de proporcionalidad, m es la masa instantánea del componente dentro del detector, y R y t tienen sus mismos significados, mediante el mismo razonamiento:

$$A = \int_{t_1}^{t_2} R dt = \int_{t_1}^{t_2} K_2 (dm / dt) dt = K_2 \int_{t_1}^{t_2} (dm / dt) dt \quad \text{Ec. (14)}$$

Cancelando dt dentro de la integral, e integrando obtenemos:

$$A = K_2 M \quad \text{Ec. (15)}$$

Está última ecuación muestra que para un detector que responde al flujo másico, el área es proporcional a la masa total del componente eluido. Sin embargo, a diferencia del detector de concentración, el área de pico para un detector de flujo másico es independiente del flujo de acarreador. El flujo constante no es crítico para un FID como para un TCD.

Características de un Detector

Ya que los detectores cromatográficos difieren grandemente en el principio del cual operan, es difícil compararlos. Ciertas características, sin embargo, son indicativas de su utilidad como detector.

1. Selectividad.
2. Sensibilidad o Detectabilidad.
3. Respuesta.
4. Ruido o cantidad mínima detectable (CMD).
5. Intervalo Lineal.

Selectividad. La selectividad de un detector depende del principio de operación. Un detector de Conductividad Térmica responde al cambio en conductividad térmica entre la muestra y el gas acarreador. La conductividad térmica es

proporcional al peso molecular para muchos compuestos de diferente peso molecular y pueden ser usados factores de corrección.

La respuesta de un FID difiere para un éster, un éter o un hidrocarburo. Cantidades iguales de diferentes clases de compuestos no producen la misma respuesta en el detector de Ionización de Flama. Cada detector requiere de calibración para determinar los factores de corrección para el análisis cuantitativo.

Sensibilidad. Para detectores que responden a la concentración, la sensibilidad es la respuesta del detector, comúnmente en miliVolts(mV), por unidad de concentración del componente. La sensibilidad puede ser expresada como:

$$S = mV/(mg/cm^3) = (mV \cdot cm^3)/mg$$

En términos de parámetros fácilmente medibles:

$$S = (A \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3) / w \quad \text{Ec. (16)}$$

donde: S = sensibilidad del detector en $(mV \cdot cm^3) / mg$

A = área del pico en cm^2 .

c_1 = sensibilidad del registrador en mV/cm de la gráfica.

c_2 = inverso de la velocidad de la gráfica en min/cm.

c_3 = flujo del gas acarreador en ml/min.

w = peso del componente en mg.

Para detectores que responden al flujo másico: la sensibilidad viene dada por:

$$S' = mV/(mg/s) = (mV \cdot s)/mg$$

Similarmemente, la sensibilidad de un detector de flujo másico se expresa como:

$$S' = (A \cdot c_1 \cdot c_2) / w \quad \text{Ec. (17)}$$

donde: S' = sensibilidad del detector en $(mV \cdot s) / mg$

A = área del pico en cm^2 .

c_1 = sensibilidad del registrador en mV/cm de la gráfica.

c_2 = inverso de la velocidad de la grafica en s/cm .

w = peso del componente en mg .

La sensibilidad o detectabilidad ha sido definida por Hartmann mediante la división de la cantidad más pequeña detectable entre el doble del nivel de ruido por el ancho del pico en la base, en segundos. Este método toma en consideración el ancho del pico desde la línea de base. Por ejemplo, a $0.1ng$ ($1 \times 10^{-10}g$) de muestra con un pico de 60 segundos de ancho en la base presentara una sensibilidad de $1.6 \times 10^{-12} g/s$. Si la temperatura de la columna se redujera de tal forma que el ancho del pico ahora tomará 180 segundos la sensibilidad resultante sería $0.55 \times 10^{-12} g/s$.

Respuesta. La respuesta de un detector es la cantidad de una señal generada por una cantidad dada de una muestra. Hartmann definió la respuesta del detector de ionización como una medida del proceso de ionización de convertir moléculas de muestra en corriente iónica cuantificable. Esta puede ser calculada dividiendo el área del pico (expresado en ampere por segundo = Coulomb) entre el peso de una muestra en gramos.

$$\text{Respuesta} = \frac{\frac{1}{2} \text{ base} [\text{segundos}] \times \text{altura} [\text{ampere}]}{\text{gramos}} = C / g \quad \text{Ec. (18)}$$

Ruido y cantidad mínima detectable. La salida eléctrica de un detector puede ser incrementado a casi cualquier valor deseado por amplificación eléctrica. Así la sensibilidad del detector puede hacerse tan grande como se desee. Sin embargo, el ruido eléctrico inherente en el detector y los electrónicos también se amplifican y se llega a un punto en donde el nivel del ruido es lo suficientemente alto para ocultar la respuesta del detector. Por lo tanto, el nivel de ruido limita la concentración de componentes que pueden ser detectados.

La frecuencia aleatoria representa el ruido eléctrico en la señal amplificada, el valor promedio de las púas de pico a pico ha sido marcada como "N". es evidente que un componente debe dar una respuesta mas grande que N en orden para ser distinguido del ruido propio. La cantidad mínima detectable es aquella cantidad la cual da una respuesta igual al doble del nivel de ruido. Por ejemplo, si el nivel de ruido es de 4 microvolts. Entonces la concentración mínima detectable es aquella que da como respuesta del detector de 8 microvolts. Figura-2.III.

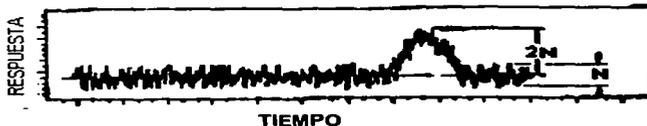


FIGURA 2.III. Cantidad mínima detectable.

Intervalo Lineal. El análisis cuantitativo correcto depende de una relación lineal entre la concentración y la respuesta del detector. Considere, por ejemplo, un detector de flujo másico ideal, como ya se menciono podemos representarlo como:

$$R = K_2 (dm/dt) \quad \text{Ec. (13)}$$

Si R se trazará contra dm/dt obtendríamos una línea recta con pendiente K_2 . Sin embargo, los Intervalos de R y dm/dt son generalmente amplios, en la práctica es más conveniente graficar la ecuación (13) en una escala logarítmica.

Tomando logaritmos de ambos lados de la ecuación, tenemos:

$$\log R = \log K_2 + \log(dm / dt) \quad \text{Ec. (19)}$$

La ecuación (19) es de la forma $y = a + bx$, donde $b = 1$. Así, una gráfica de esta ecuación en una escala logarítmica será una línea recta con pendiente igual a 1.0. La linealidad de un detector puede ser definida como la pendiente de una curva de respuesta del detector graficada en una escala log-log. Entonces, un detector perfectamente lineal tendría una pendiente de 1.0, en la práctica el detector de ionización de flama tiene linealidades en el intervalo de 0.95 a 0.99.

El intervalo lineal de un detector puede ser definido como la proporción de la concentración más grande y la más pequeña dentro de la cual el detector es lineal.

Detector de Conductividad Térmica

El detector de conductividad térmica se basa en el principio de que a un cuerpo caliente perderá calor a una velocidad constante la cual depende de la

composición del gas del entorno. Así, la velocidad de pérdida de calor puede ser utilizada como una medida de la composición del gas. Un primer aparato para determinar la pureza de la corriente de gas fue patentado en 1915 por Shakespear y se le denominó "Katharometro" (del griego "katharos", que significa *puro*). El TCD fue introducido en la cromatografía de gases por Claesson en 1946. Una celda típica de conductividad térmica consiste de un filamento metálico en espiral soportado dentro de una cavidad entre un bloque de metal⁶. Figura-2.IV.

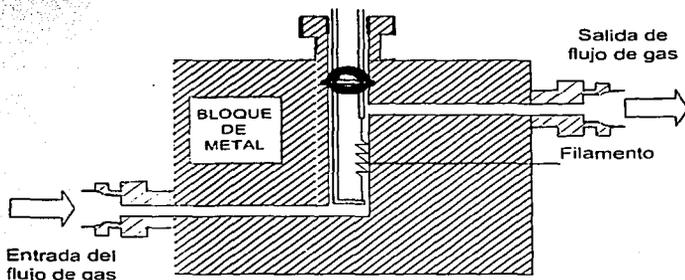


FIGURA 2.IV. Esquema típico de un Detector de conductividad térmica.

El filamento calentado puede perder calor por los siguientes procesos:

1. Conducción térmica hacia la corriente de gas.
2. Convección (libre o forzada).
3. Radiación.
4. Conducción a través del contacto entre metales.

La conducción de calor a través del filamento metálico es despreciable debido a la pequeña área de contacto. La pérdida de calor por radiación es proporcional a $(T_f^4 - T_b^4)$, donde T_f es la temperatura absoluta del filamento y T_b es la temperatura absoluta del bloque. Cálculos hechos para una temperatura típica del filamento de 400°C, temperatura del bloque de 300°C, el diámetro del filamento es de 0.001cm y la longitud total del filamento de 10cm (desenrollado), muestra que la pérdida de calores cerca de 1×10^{-6} calorías por segundo, lo cual es despreciable. La convección libre es también despreciable debido al pequeño diámetro interno de la cavidad del filamento.

Por lo tanto, la mayor pérdida de calor es debida a la conducción térmica del gas y a la convección forzada. Estos dos procesos suman el 75% o más de la pérdida total de calor del filamento. La pérdida de calor por convección forzada podría ser minimizada con una apropiada geometría de los filamentos dentro de la cavidad del bloque metálico. Sin embargo, las celdas de difusión tienen un tiempo de respuesta grande no deseable. El uso de un gas acarreador tal como el helio o hidrógeno, causará que la pérdida de calor por conducción térmica en el gas predomine.

El calor es transferido por conducción cuando las moléculas de gas choquen contra el filamento caliente y rebota con un incremento de energía cinética. Entre más grande sea el número de colisiones de moléculas con el filamento por unidad de tiempo, más grande será la velocidad de pérdida de calor. Las diferencias en

conductividad térmica de los gases son basadas en la movilidad o velocidad a la cual las moléculas de gas pueden difundirse hacia y desde el filamento caliente.

La velocidad de las moléculas es una función del peso molecular, y como resultado, entre más pequeñas sea la molécula más alta será su velocidad y más grande será su conductividad térmica. Así, el hidrogeno, y el helio los cuales son las moléculas más pequeñas tienen la más alta conductivita térmica. Tabla-2.IV.

TABLA 2.IV. Conductividades térmicas de algunos gases comunes.

| Compuesto | Unidades c. g. s. a 0°C $\lambda \times 10^5$ | Peso Molecular |
|-----------|--|----------------|
| Hidrogeno | 41.6 | 2 |
| Helio | 34.8 | 4 |
| Metano | 7.2 | 16 |
| Nitrógeno | 5.8 | 28 |
| Pentano | 3.1 | 72 |
| Hexano | 3.0 | 86 |

Elementos de sensibilidad de la conductividad térmica

Una celda de conductividad térmica consiste de un filamento en forma de espiral, soportado dentro de una cavidad en un bloque metálico. El filamento esta hecho de un material cuya resistencia eléctrica varía grandemente con la temperatura, es decir, tiene un coeficiente de alta temperatura de resistencia. Una

corriente constante se hace pasar a través del filamento causando que su temperatura aumente.

En una celda típica de conductividad térmica, con helio como gas acarreador y una corriente en el filamento de 175 miliamperes, el filamento puede alcanzar una temperatura de 100°C por encima de la temperatura del bloque. La temperatura del filamento se determina por el equilibrio entre el consumo de energía eléctrica (I^2R) y la pérdida de energía térmica debido a la conducción del calor a el gas que lo rodea. Con flujo de gas acarreador puro, la pérdida de calor es constante y así la temperatura del filamento también será constante.

Si la composición del gas cambia, es decir, cuando un pico de muestra aparece, la temperatura del filamento cambia, causando un cambio correspondiente en la resistencia eléctrica. Es este cambio de resistencia el cual es medido por el circuito de puente de Wheatstone.

Los metales para los filamentos son seleccionados en base de su coeficiente de alta temperatura de resistencia, y resistencia a la corrosión química. Los metales más comunes para los filamentos son platino, tungsteno, níquel, y aleaciones de tungsteno. Tabla-2.V.

TABLA 2.V. Características de filamentos.

| Filamento Gow-Mac | Ohms (frío) | Respuesta Relativa | Corriente Recomendada Máxima | |
|-------------------------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|--------|
| | | | N ₂ | He |
| W(Tungsteno) | 18 | 1.0 | 175 mA | 350 mA |
| WX (Tungsteno + 3% Renio) | 30 | 2.3 | 150 mA | 300 mA |
| W-2 (Tungsteno: 2 espiral) | 40 | 3.0 | 125 mA | 300 mA |

Algunas celdas de conductividad térmica usan sensores térmicos en vez de filamentos metálicos. Los sensores térmicos son mezclas de manganeso, cobalto, y óxidos de níquel, más trazas de otros elementos para dar las propiedades eléctricas deseadas. Los sensores térmicos, en forma de una pequeña cuenta, es montada sobre un alambre de platino y recubierto con vidrio para hacerlo inerte. Los sensores térmicos son muy sensibles pero trabajan en un intervalo limitado de temperatura y pobre estabilidad. Su sensibilidad disminuye con el aumento de temperatura, y son empleados a temperatura ambiente.

El circuito eléctrico

El cambio en la resistencia del filamento debe ser medido y convertido en una señal de salida. Los filamentos se encuentran alineados en un circuito de Puente de Wheatstone⁶. Figura-2.V.

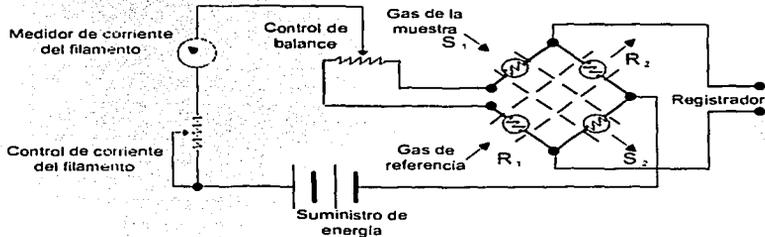


FIGURA 2.V. Circuito de Puente de Wheatstone.

Cuando los filamentos S_1 , S_2 , R_1 , y R_2 están a la misma temperatura y así tienen la misma resistencia, el puente está balanceado y hay salida cero. Sin embargo, si la resistencia del filamento S_1 y S_2 cambia debido a un cambio en la composición en el gas, un desbalance del puente ocurre y una señal de salida se genera. Muchos bloques de detectores contienen dos pares de filamentos emparejados, S_1 - R_1 y S_2 - R_2 .

El gas de referencia fluye sobre los filamentos R_1 y R_2 mientras que el gas acarreador y la muestra de la columna fluyen sobre los filamentos S_1 y S_2 . Este arreglo provee dos veces la señal de un puente de dos filamentos, así como también estabilización del puente contra las fluctuaciones de la temperatura ambiente. Los canales de los flujos de referencia y de la muestra son introducidos en un bloque de metal que tiene una capacidad calorífica alta. Esto provee estabilidad térmica.

Factores que afectan la sensibilidad

La sensibilidad de una celda de conductividad térmica puede expresarse en términos de los parámetros de la celda:

$$S = K \cdot I^2 \cdot R \left(\frac{\lambda_c - \lambda_s}{\lambda_c} \right) (T_f - T_b) \quad \text{Ec. (20)}$$

donde: S = sensibilidad.

K = constante de la celda que depende de la geometría de esta.

I = corriente del filamento.

R = Resistencia del filamento.

λ_c = conductividad térmica del gas acarreador.

λ_s = conductividad térmica del gas de muestra.

T_f = temperatura del filamento.

T_b = temperatura del boque del detector.

Examinando la ecuación anterior es apreciable ver como afectan cada una de las variables la sensibilidad del detector.

Corriente: El término I^2 muestra que un incremento en la corriente del filamento incrementará la señal de salida significativamente. Además, un incremento en la corriente del filamento corresponde a un incremento en la temperatura del filamento, y un incremento en la resistencia del filamento. El resultado neto es un incremento de 4 a 8 veces en la sensibilidad, para un incremento de dos veces en la corriente del filamento. Por supuesto, el incremento de la corriente demasiado alta produce inestabilidad en la línea de base y podría quemar el filamento.

Gas acarreador: El término $\frac{(\lambda_c - \lambda_s)}{\lambda_c}$ incrementa tanto que λ_c se incremente. Por lo tanto, escoger un gas acarreador que tenga la más alta conductividad térmica posible, es lo más recomendable. El Hidrogeno o el helio proveen la sensibilidad más alta para compuestos orgánicos.

Temperatura: El incremento de la temperatura del filamento, T_f (por incremento de la corriente, I , del filamento) incrementará la sensibilidad del detector. Sin embargo, la temperatura del bloque debe mantenerse lo más baja posible, para maximizar la diferencia ($T_f - T_b$). La temperatura del bloque debe ser lo suficientemente alta para evitar la condensación de la muestra dentro del detector. En la práctica, el incremento de sensibilidad obtenido no es muy significativo.

Para incrementar la sensibilidad del detector de conductividad térmica, se debe incrementar la corriente del filamento, disminuyendo la temperatura del bloque y escogiendo un acarreador que tenga una conductividad térmica alta, y reducir el flujo.

Otros factores que determinan la sensibilidad del TCD

Se puede postular que la conductividad térmica λ de una mezcla binaria de gases se relaciona con las conductividades térmicas de los gases puros, λ_1 y λ_2 , y la fracción mol del segundo gas, X , con la ecuación:

$$\ln \lambda = \ln \lambda_1 + X \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad \text{Ec. (21)}$$

tomando en cuenta también que para una temperatura dada, la presión total permanecerá constante y que el comportamiento del gas sea ideal³.

Para cualquier pequeña diferencia en composición dx (fracción mol, o fracción volumen) entre los gases de referencia y de análisis se dará un desequilibrio del puente de resistencia, un potencial será medido entre A y B, el cual está dado por:

$$V = k_s dx \quad \text{Ec (22)}$$

Donde k_s es la sensibilidad del detector.

Sugerencias operacionales para el uso de un detector de conductividad térmica⁶

1. Siempre asegurarse que gas acarreador este fluyendo a través del detector antes de prender la corriente del filamento. Es muy fácil quemar los filamentos a menos que una corriente de gas este presente para disipar el calor.
2. Evitar la introducción de aire mientras los filamentos están calientes debido a que son más vulnerables a oxidarse y estropearse.
3. Ruido excesivo, fluctuación de la línea de base, o inhabilidad para balancear el puente de conductividad térmica puede ser causado por corrosión de los filamentos. Si los filamentos están corroídos deben ser remplazados. Sin embargo, si la línea de base empieza a fluctuar, inmediatamente apagar la corriente de los filamentos y checar el sistema de una posible fuga. Repentinias fluctuaciones de la línea de base pueden ser causado por introducción de aire al sistema debido a una fuga, que a empezado a oxidar el filamento.
4. Ruido excesivo y fluctuación de la línea de base también puede ser causada por componentes de alto punto de ebullición que se condensan en los filamentos.
5. Muestras como HCl, cloro, flúor, haluros de alquilo, organofluorados, y otros compuestos reactivos dañaran rápidamente los filamentos. Si trabaja con tales compuestos, use un bloque del detector de níquel equipado con filamentos recubiertos de teflón. Aunque hay una pérdida de dos a tres veces en sensibilidad.

6. Los detectores de conductividad térmica son sensibles al flujo. El flujo de acarreador puede ser mantenido constante por medio de un sistema de regulación de presión. El programa de temperatura con un detector de conductividad térmica requiere de un controlador diferencial de flujo debido a la expansión del gas acarreador con el incremento de temperatura. Se debe tener una presión alta en el tanque del gas para asegurar la estabilidad de la línea de base mientras se lleva a cabo el programa.

2.4 QUIMISORCIÓN SELECTIVA DE AMONIACO

La quimisorción determina el número de sitios activos accesibles en una muestra de sólido ácido. A diferentes presiones del adsorbato se mide la capacidad de quimisorción de la muestra. Así entonces, uno puede estimar la cantidad de adsorbato necesario para formar una monocapa de gas quimisorbido (V_m). Basado en consideraciones razonables, V_m puede ser usado en el cálculo de parámetros relacionados al número de sitios activos, como el área superficial activa (ASA). Hay una serie de pasos que hay que seguir para medir la capacidad de quimisorción los cuales involucran: (a) preparación de la muestra, (b) generación de la isoterma; y (c) resta de la contribución por adsorción física.

Preparación de la muestra (o pretratamiento). Consiste en la limpieza y estabilización de la superficie antes del análisis. Esto se logra generalmente sometiendo las muestras a tratamientos a alta temperatura bajo el flujo de un gas inerte y seco. Si el gas es o contiene hidrógeno, el proceso es llamado *reducción*.

Generación de la Isoterma. Una vez que la preparación de la muestra es concluida, la muestra es enfriada a la temperatura de adsorción deseada. Entonces, una vez seleccionadas las cantidades de gas químicamente adsorbible, sigue la agregación del adsorbato a la muestra. Las isotermas "Volumen adsorbido (V) contra Presión de equilibrio (P)" son generadas de esta manera. La primera isoterma recopilada representa las contribuciones combinadas de la quimisorción y la adsorción física sobre la muestra.

Correcciones por adsorción física. Se necesitan para eliminar su contribución a la captación total de gas de la muestra. Ambos, adsorción física y química varían como una función de la temperatura de adsorción. Ambas adsorción física y química tienden a disminuir al aumentar la temperatura.

A temperaturas muy altas la quimisorción disminuye. Debido a esto es necesario elegir una temperatura que minimice la adsorción física sin suprimir la adsorción química. En el equipo disponible en el laboratorio, la quimisorción se lleva a cabo a temperaturas muy cercanas a la temperatura ambiente hasta 500°C. Entonces ahora, los cambios serán de presión y a temperatura constante, por lo tanto trabajaremos con isotermas.

Existen diferentes tipos de isotermas: Adsorción física (ó débil) **W**, Adsorción química (ó fuerte) **S**, Adsorción total (ó combinada) **C**. Figura-2.VI.⁷

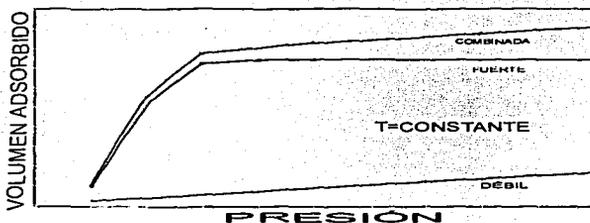


FIGURA 2.VI. Isothermas de adsorción típicas.

2.4.1 Método de Extrapolación a $P=0$

Este método implica recolectar tres o más puntos de una isoterma tipo **C**. Los puntos deben ser adquiridos a una presión bastante alta para que la región de baja pendiente de la isoterma **C** se alcance. En esta región la superficie ha sido ya saturada con quimisorbato; ahora, un incremento más allá de la presión conduce solo a una adsorción física adicional. Generalmente, esta fisisorción adicional aumenta linealmente como una función de la presión del gas. Una forma de restar esta contribución para la isoterma **C**, es asumiendo que a presión del gas cero ($P=0$), la cantidad de gas físicamente adsorbido es también igual a cero. El valor de V_m es leído de la intersección Y de la mejor línea recta (obtenida por una regresión lineal) seleccionada a través de puntos de alta presión⁷. Figura 2.VII.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

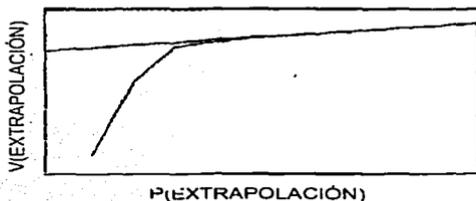


FIGURA 2.VII. Gráfica Típica de Extrapolación a $P=0$

2.4.2 Análisis de Densidad de Sitios Ácidos

El análisis de la densidad de sitios ácidos o número total de sitios ácidos al igual que el análisis de fisisorción se lleva a cabo en el equipo marca Quantachrome Modelo autosorb 1C. El que se puede adaptar para realizar este tipo de análisis. Para utilizar el autosorb-1-C para estudios de quimisorción es necesario configurar la estación de la muestra de la siguiente manera:

- El sensor de temperatura utilizado para detectar el nivel de nitrógeno líquido, es removido de la estación para análisis de quimisorción.
- La celda de P_0 es removida y esta estación debe ser sellada utilizando el tapón de acero inoxidable.
- Cuando se pasa de fisisorción a quimisorción, debe asegurarse de remover cualquier empaque que pudiera quedar en la estación de la muestra. Se deben utilizar solo empaques y ferrules requeridos para la celda de quimisorción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Procedimiento:

Una cantidad conocida del sólido ácido previamente tratado a 300 °C y vacío, se introduce a la celda de cuarzo para quimisorción, que permanecerá a temperatura constante durante el análisis (40°C) dentro del horno de calentamiento, posteriormente un volumen conocido de amoníaco (NH_3), es introducido a la celda y se toma la lectura de la presión con se realiza el cálculo de las moles adsorbidas químicamente adsorbidas, estas moles corresponden a la adsorción combinada, para obtener datos de la adsorción fuerte que es la de interés en nuestro caso, la muestra se somete a vacío con el fin de eliminar el amoníaco débilmente adsorbido, entonces se repite la operación anterior de introducir amoníaco, con lo que ahora solo existirá adsorción en los sitios que fueron evacuados anteriormente, es decir solo existirá adsorción débil.

Con la diferencia de la adsorción combinada y la adsorción débil se generará el cálculo de la adsorción fuerte. Este procedimiento se repite a diferentes presiones según se establezca en el análisis en el intervalo de 1 a 841.10 mmHg. Con los datos obtenidos de volumen de amoníaco químicamente adsorbido se genera una curva de P vs V en donde P es la Presión y V el volumen de amoníaco adsorbido, con el método de extrapolación a P=0 se realiza el cálculo de las moles de amoníaco adsorbidas fuertemente en el sólido, que corresponden en este caso en que la estequiometría es 1:1 a la cantidad de sitios ácidos presentes en el sólido.

El método de P=0 consiste en generar una grafica V ante P.⁷ (Figura 2.VIII.)

Donde este método sugiere que los primeros puntos corresponden a la adsorción física, debido a que esta aumenta como una función de la presión del gas, para eliminar esta contribución solo se consideran los puntos que se encuentran después del cambio de pendiente y con estos valores se realiza una regresión lineal extrapolada a $P=0$, este valor de volumen adsorbido corresponde a las moles de amoníaco que se adsorben químicamente a una presión cero.⁷

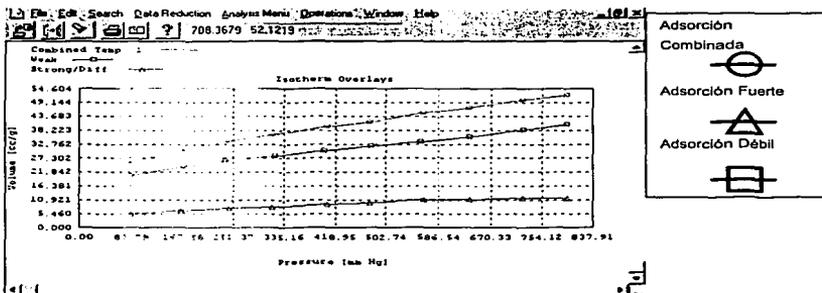


FIGURA 2.VIII. Representación Gráfica de la Curva de Adsorción a $T=40^{\circ}\text{C}$ para el catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Bibliografía:

1. Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., NEW SOLID ACIDS AND BASES, Their Catalytic Properties, Elsevier, Vol. 51, Tokyo, 1989.
2. Falconer J. L., Schwarz J. A., TEMPERATURE-PROGRAMMED DESORPTION AND REACTION: Applications to Supported Catalysts, Catal. Rev.-Sci. Eng., 25(2), 141-227 (1983).
3. Delannay F., CHARACTERIZATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS, Marcel Dekker, USA, 1984.
4. Aguilar G., ADSORCION Y CATALISIS, 1985.
5. Farrauto R.J. y Bartholomew C.H., Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 1ra Edición, Chapman and Hall, Gran Bretaña, 1997.
6. McNair, H. M., Bonelli, E. J., Basic Gas Chromatography, 5ta edición, USA, 1968.
7. Manual del Usuario del equipo Autosorb 1-C(Gas Sorption/Chemisorption System) de Quantachrome Co.

3.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL

El equipo de desorción por temperatura programada se construyó originalmente en el Laboratorio de Investigación de Procesos, E-223, del edificio E de la Facultad de Química, UNAM. (Figura 3.1) El trabajo experimental descrito en este trabajo consistió en:

Realizar pruebas con alúmina fluorada de diferentes concentraciones, con el objetivo de evaluar el desempeño del equipo. Se realizaron análisis de un sólido en particular con el equipo como se encontraba originalmente. Se observó una mala estabilización de la línea de base por lo que se buscó la forma de encontrar el origen de tal problema, diversas pruebas nos llevaron por el camino del estudio de la temperatura del detector, el flujo de helio, la etapa de pretratamiento, hasta llegar al estudio del tamaño de muestra. Estos parámetros también fueron evaluados cuando se vio la necesidad de calentar la línea de referencia, es decir cuando se resolvió que la línea de la muestra y la línea de referencia no daban una señal razonable con lo esperado. Cuando se realizaba un blanco, el termograma mostraba área de desorción siendo que el blanco consiste en, ya sea fibra colocada en la celda solamente, o muestra sin la etapa de adsorción de amoníaco, y por lo tanto para ninguno de los dos casos debe percibir señal el detector. El arreglo de doble celda calentada por el horno y con muestra en ambas celdas, permite el estudio de los parámetros de tamaño de muestra y flujo de helio, que son los parámetros que se pueden fijar de acuerdo al tipo de sólido a analizar.

Los parámetros de estudio en este trabajo incluyeron la cantidad de muestra, relación señal/ruido, temperatura del detector, arreglo de las celdas de referencia y de la muestra, flujo de Helio, y condiciones de pretratamiento.

3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

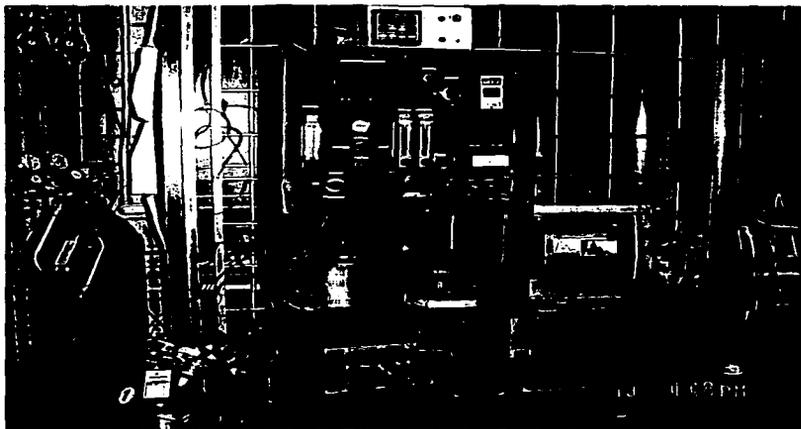


FIGURA 3.1. Fotografía del equipo de desorción por temperatura programada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El equipo tiene las siguientes características¹:

- Flujo de gas.
- Reactor de lecho fijo.
- Detector de Conductividad Térmica.

El sistema está diseñado para trabajar con flujo continuo, y las secciones principales son:

- Dosificación de Gases.
- Reacción.
- Sistema de calentamiento, horno
- Detección.
- Adquisición y procesamiento de Datos.

El equipo consta de un sistema de tuberías en dos ramales, una para hacer pasar helio sobre el reactor y otra tubería que denominamos "referencia". El reactor está constituido por un tubo de cuarzo en forma de "U"(celdas de cuarzo) (figura 3.11), en el cual se colocan las muestras por analizar.

Ambas líneas pasan a través del horno de calentamiento, y también pasan hasta el detector de conductividad térmica, que consiste en un circuito de puente de Wheatstone de 4 filamentos. El cambio en la resistencia de los filamentos debe ser medido y convertido en una señal de salida. Cuando se presenta un cambio en la composición en el gas, un desbalance del puente ocurre y se genera una señal de salida (Figura 3.11). El detector trabaja bajo una corriente eléctrica fijada con un

amperímetro, teniendo cuidado al encender el circuito, ya que previamente deberá circular Helio antes de pasar corriente por los filamentos.

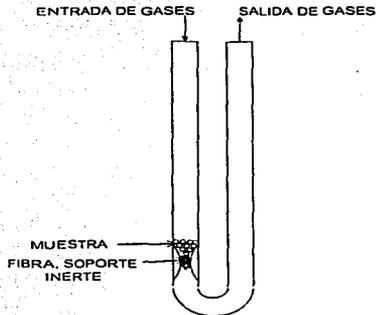


FIGURA 3.II. Celda de cuarzo para colocar la muestra de análisis

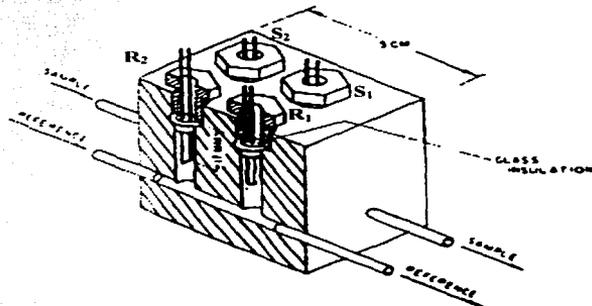


Figura 3.III Circuito del detector de Conductividad Térmica

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Su instalación permite el uso de tres tanques de diferentes adsorbatos conectados a una válvula de cinco vías. La instrumentación se constituye de un horno de calentamiento con un sensor de temperatura, una válvula on-off, válvulas de aguja, y válvulas de bola de 4 y 5 pasos, rotámetros, la temperatura del horno se especifica con un controlador electrónico, y se tiene un manómetro para medir la presión del sistema. Tanto la tubería como las conexiones y accesorios son de acero inoxidable tipo 316. (Figura 3.IV).

3.2.1 Etapas que conforman el análisis de desorción a temperatura programada

De acuerdo con la configuración del equipo, las etapas para las cuales esta construido son: administración de gas inerte durante el uso del equipo, administración de adsorbato, a una presión y velocidad controlada; y desorción de base adsorbida, químicamente, por aumento de la temperatura. Así mismo puede emplearse para realizar procesos de pretratamiento a altas temperaturas.

Una de las etapas importantes del proceso de análisis involucra la limpieza del catalizador o sólido de estudio, esto significa eliminar el exceso de agua o impurezas que se adsorba fácilmente a su superficie y que perturbe las propiedades del sólido a caracterizar. Para poder limpiar el sólido se propone utilizar condiciones de vacío y temperaturas de 200-300°C, así mismo se pueden emplear atmósferas inertes a temperaturas altas entre 350-400°C.

Después del proceso de limpieza se procede a la alimentación de la base (amoníaco), en fase gas, a una presión dada y a temperatura ambiente. El tiempo de exposición depende del flujo que se maneje, si se maneja un flujo alto, entonces el tiempo se puede proponer de 30-35 minutos cuando se establece una presión de 100kPa. Consecuentemente se procede a desorber el amoníaco adsorbido físicamente adsorbido con flujo alto en un tiempo de 90 minutos. Este procedimiento se lleva a cabo a temperatura ambiente.

Finalmente la etapa más significativa es la desorción química del amoníaco; con ayuda de una rampa de temperatura, operada con un controlador. Se establece un calentamiento constante, así mismo la presión debe ser la misma durante todo el análisis. Se utiliza un horno cilíndrico, donde se introduce la celda con la muestra, para proporcionar un buen calentamiento.

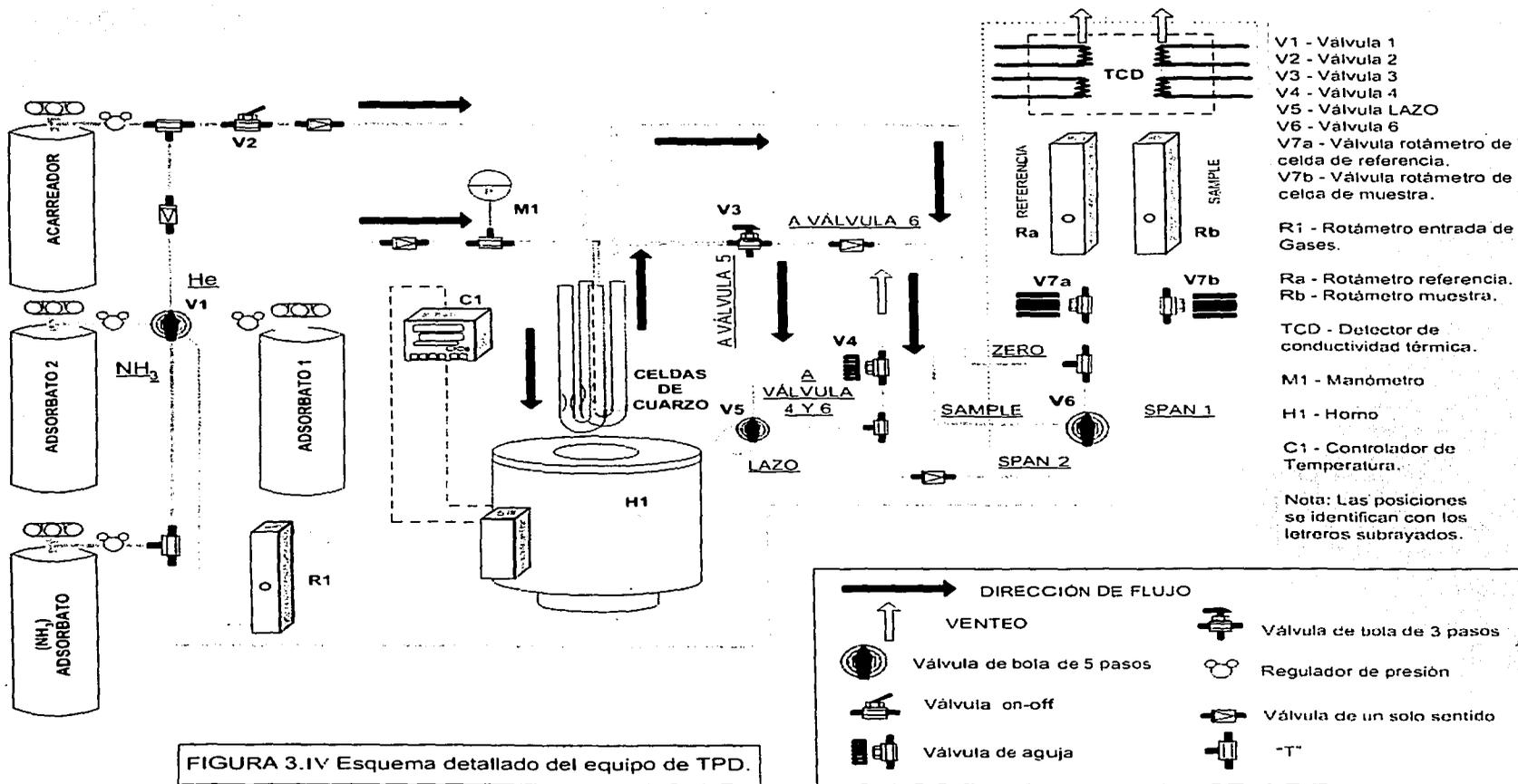


FIGURA 3.IV Esquema detallado del equipo de TPD.

3.3 PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN PARA ANÁLISIS TÍPICO

CONDICIONES PREVIAS:

- La presión del sistema debe permanecer constante durante todo el transcurso del análisis: 100kPa. Se tiene que verificar que el tanque de He tenga la capacidad para mantener esta presión. El detector de conductividad térmica es sensible al flujo.
- Debe asegurarse que este fluyendo helio a través del detector antes de pasar corriente por el filamento. Para evitar quemar los filamentos, se disipa el calor con el flujo de helio.

3.3.1 PREPARACION DE LA MUESTRA

El detector debe estar a una temperatura entre $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Las celdas de muestra deben estar limpias y secas, se coloca un soporte de fibra cerámica inerte para poder sostener el sólido.

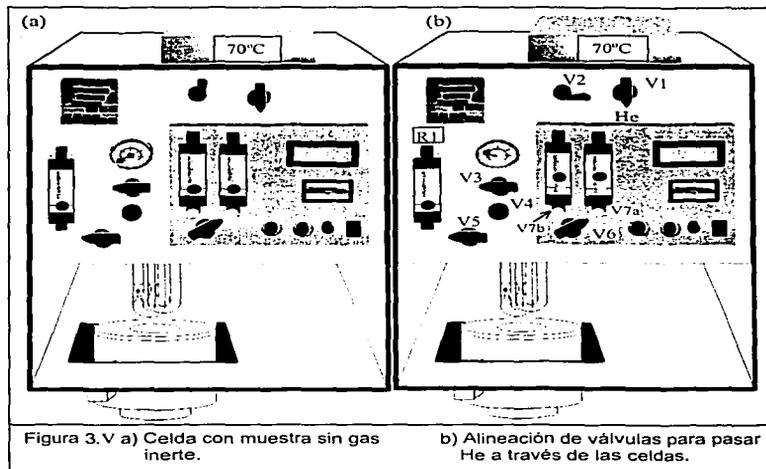
Pesar el sólido a caracterizar: 200 miligramos, en cada celda.

Colocar las celdas en forma de "U", poniendo atención en la dirección del flujo (figura 3.II, 3.IV y 3.Va).

Se posicionan las válvulas de tal forma que la celda de la muestra y la de referencia tengan flujo de gas Helio. Abriendo la válvula V2, posicionando la válvula V1 hacia la selección del gas Helio, y colocando la válvula V3 de forma que pase el flujo hacia la válvula V5 y colocar la válvula V6 en la posición ZERO.

Se debe mantener la válvula V4 cerrada y válvula de Lazo en la posición LAZO o VOLUMEN DE CALIBRACIÓN. Las válvulas V7a y V7b deben permanecer abiertas.

A continuación se abren las dos válvulas del regulador del tanque de Helio y se regula la presión del sistema a 100kPa con el regulador del tanque y las válvulas V7a y V7b. Se espera unos minutos para que la presión se establezca. (Figura 3.V). Si el rotámetro de entrada de gases no indica flujo, entonces no existe fuga en la conexión de la celda, y se procede a la siguiente etapa.



3.2.2 PRETRATAMIENTO.

Para dar un tratamiento térmico a la muestra se abre la válvula V4 de tal manera que el rotámetro R1, de entrada de gases, indique el flujo de 100mL/min y compensar la caída de presión con el regulador del tanque de Helio. Se conecta el horno al controlador que debe conectarse a la línea de voltaje. Para seleccionar la temperatura deseada se escoge el programa de temperatura que dura 90 minutos a 400°C. Durante el aumento de temperatura brusco se debe compensar la caída de presión con ayuda de la válvula V4. (Figura 3.VI).

Una vez transcurrido el tiempo de pretratamiento. Se cierra la válvula V4 y se retira el horno. (Figura 3.VII).

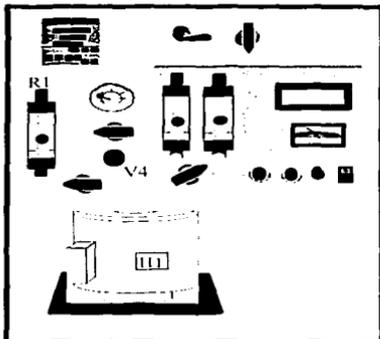


Figura 3.VI Válvulas antes del pretratamiento.

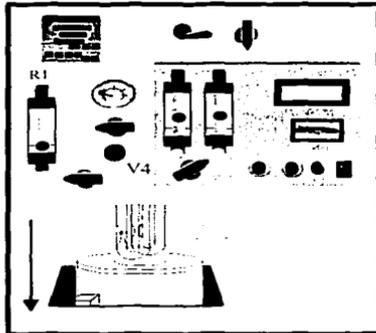


Figura 3.VII Etapa de pretratamiento.

Después de un plazo de 30 minutos para enfriar la celda y el horno se inicia la siguiente etapa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.3 ADSORCIÓN DE AMONIACO.

El sólido de estudio debe estar a temperatura del ambiente. Para suministrar el amoniaco se abren las válvulas del tanque de amoniaco, se ajusta la presión para que permanezca constante, se alinea la válvula V1 a la posición de administración de NH_3 y se abre la válvula V4 para regular el flujo de NH_3 a 100mL/min en el rotámetro R1. (Figura 3.VIII). Después del tiempo de reacción de la base, de 30 minutos. Se gira la válvula V5, del Lazo, hacia la posición A VALVULA 4 y 6 para capturar el volumen de adsorbato conocido que sirve para la calibración de la señal. Para suspender el flujo de NH_3 y establecer la corriente de He hacia la celda de muestra, regresar la válvula V1 a la posición de HELIO y se cierra la válvula V4. (Figura 3.IX).

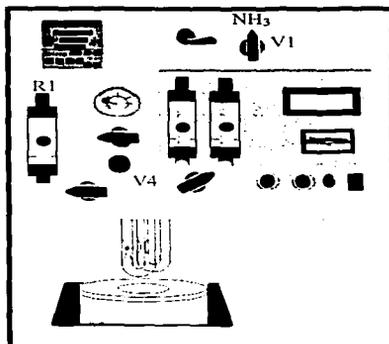
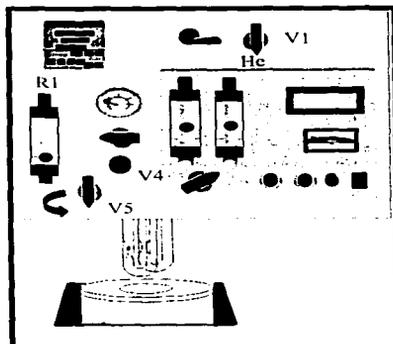


Figura 3.VIII Adsorción de amoniaco.

Figura 3.IX Fin de suministro de NH_3 y toma de muestra de calibración.

3.3.4 DESORCIÓN FÍSICA.

 Asegurar que el helio este fluyendo en el sistema, antes de pasar voltaje al Detector TCD.

Alinear la válvula V6 hacia la posición de SPAN 2; y se nivela el flujo de helio deseado con las válvulas V7a y V7b. Se enciende el interruptor del Detector de Conductividad Térmica, se ajusta la intensidad de corriente a 120 mA en el amperímetro, y se coloca en 12.0 la lectura del detector. (Figura 3.X)

Se estableció un tiempo de 90 minutos para asegurar el arrastre de las moléculas de amoníaco adsorbidas físicamente sobre la superficie del sólido. Este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente.

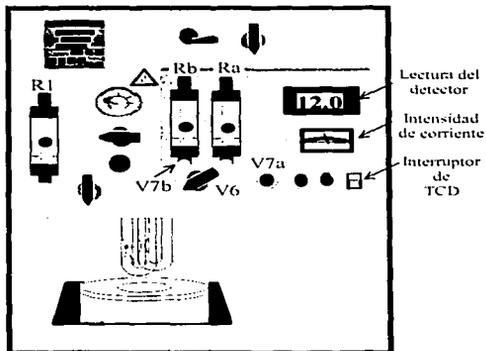


Figura 3.X Desorción de amoníaco físicamente adsorbido y puesta a punto para calibración.

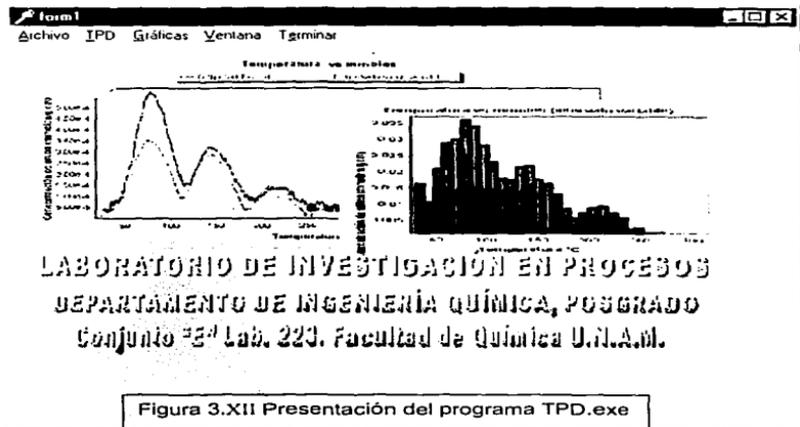
3.3.5 DETERMINACION DEL ÁREA DE CALIBRACION.

A partir de este momento se maneja también el programa de adquisición de datos, "TPD.exe".

Para esta etapa se inicializa el programa de computo "TPD.exe". (Figuras 3.XI y 3.XII).



Figura 3.XI Icono del programa TPD.exe



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para verificar la estabilidad de la línea de base, se ejecuta la opción "Línea base" dentro del submenú "TPD" de la barra de menú principal. (Figura 3.XIII).

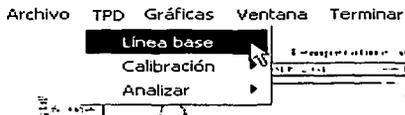


Fig. 3.XIII Hacer clic en **Línea base** y aparecerá la pantalla correspondiente

Después de verificar que la variación no es significativa se cierra la ventana de indicación de señal y temperatura. (Figura 3.XIV).

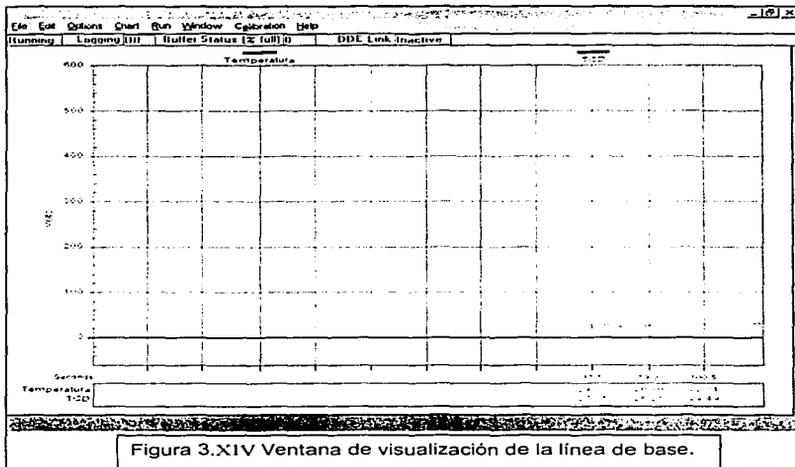


Figura 3.XIV Ventana de visualización de la línea de base.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A continuación se ejecuta la opción "Ejecutar" dentro de la opción "Calibración" del submenú "IPD". (Figura 3.XV).

Archivo TPD Gráficas Ventana Terminar



Fig. 3.XV Hacer clic en Ejecutar y aparecerá la pantalla correspondiente.

Se estima un tiempo de 3 minutos para rectificar la línea de base, anotando el valor de señal sobre el cual permanece, se gira la válvula V5 hacia la posición de LAZO para liberar el volumen de amoníaco atrapado en el LAZO. (Figuras 3.XVI y 3.XVII).

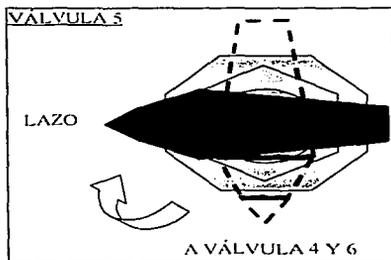


Figura 3.XVI Manipulación de la válvula de Lazo.

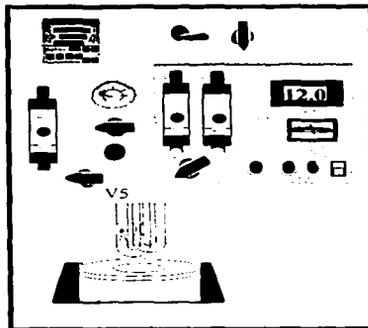


Figura 3.XVII Posición de válvulas al momento de hacer la calibración.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Después de registrar la señal proporcionada por el volumen de calibración se cierra la ventana de indicación de señal. (Figura 3.XVIII).

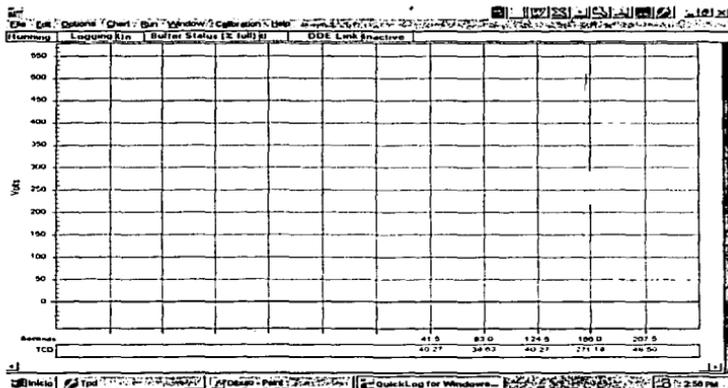


Figura.3.XVIII Señal debida a la liberación del volumen de calibración capturada en el lazo.

Para conocer el valor de área relacionado al volumen de calibración o del Lazo (3905.0 mL) se ejecuta la opción "Calcular" dentro de la opción "Calibración" del submenú "IPD". (Figuras 3.XIX y 3.XX).

Archivo TPD Gráficas Ventana Terminar



Figura.3.XIX Opción de cálculo de condiciones de calibración.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Form16 Condiciones

Nombre del archivo:
ninguno

Propiedades del software "Quick Log"

Disparo (ruido menor a)

Cero electrónico: **Área (μ volt/s)**

Figura.3.XX Cálculo del área de respuesta debida al volumen de calibración.

Abrir el archivo 'Calibrar.txt' y teclear los datos de: Disparo: 1.5 y Cero electrónico: por ejemplo 20; dando clic en el icono "calcular" devuelve el valor de área en μ volt / seg, y se guarda el valor en un archivo con la siguiente denominación como nombre de archivo: DD-MES-AA.txt; donde DD es el día de la calibración desde 01 hasta 31 según sea el caso, para MES se coloca la abreviatura de las tres primeras letras del mes, y AA es el año, un número de dos dígitos según sea el caso. Ejemplo: 30ene03.txt.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3.6 DESORCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA

Se mueven simultáneamente la válvula V3 hacia a posición V6 y la válvula V6 hacia la posición SAMPLE. (Figura 3.XX1).

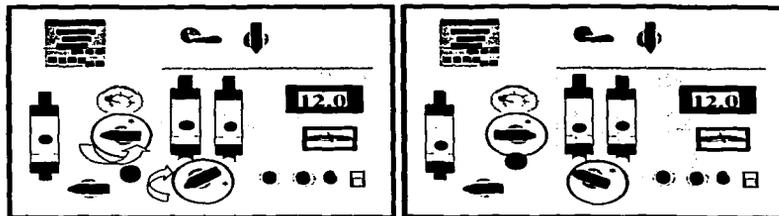


Figura.3.XX1 Cambio simultaneo de posición de válvulas V3 y V6.

Compensar el flujo que se pierde en la línea de la muestra; con ayuda de la válvula V7b, mientras que la válvula V7a se posiciona al mismo flujo en los rotámetros de gases de salida, Ra y Rb. (Figura 3.XXII).

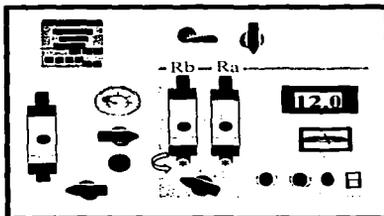


Figura.3.XXII Compensación del flujo mediante el ajuste de los rotámetros Ra y Rb.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se coloca el horno, y se conecta al controlador. Se escoge el programa que indique una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (Figura 3.XXIII).

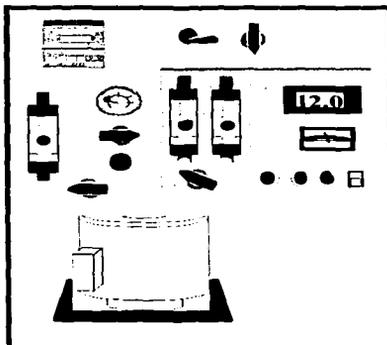


Figura 3.XXIII Posición de válvulas para la desorción por temperatura programada.

Se prepara el programa "TPD.exe" para registrar los datos del análisis durante la corrida del programa de temperatura. Seleccionando la opción Nuevo dentro de la opción Analizar del submenú IPD en el menú principal. (Figura 3.XXIV).

Archivo TPD Gráficas Ventana Terminar

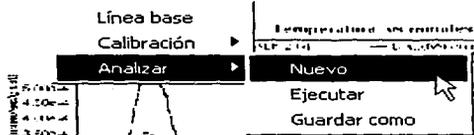


Figura.3.XXIV Hacer clic en **Nuevo** para llenar hoja de datos de condiciones de operación en el equipo de TPD.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aparece una ventana para llenar los datos del análisis. (Figuras 3.XXV y 3.XXVI).

| | | | | |
|-----------------------------|--|---|--|---|
| Fecha de síntesis | <input type="text" value="30/01/2003"/> | Nombre del catalizador | <input type="text" value="Alumina fluorada al 4%"/> | |
| Fecha del análisis | <input type="text" value="30/01/2003"/> | Masa del catalizador (g) | <input type="text" value="0.2012"/> | Área específica (m ² /g): <input type="text" value="190"/> |
| Descripción del catalizador | <input type="text" value="Alumina fluorada al 4%, Prep. GVM"/> | | | |
| | Pretratamiento | Limpieza | Impregnación del adsorbato | Limpieza2 |
| Gas | <input type="text" value="Helio"/> | <input type="text" value="Helio"/> | <input type="text" value="Amoníaco"/> | <input type="text" value="Helio"/> |
| Temperatura (°C) | <input type="text" value="400"/> | <input type="text" value="25"/> | <input type="text" value="25"/> | <input type="text" value="25"/> |
| Presión (psig) | <input type="text" value="15"/> | <input type="text" value="15"/> | <input type="text" value="15"/> | <input type="text" value="15"/> |
| Flujo (cc/min) | <input type="text" value="100"/> | <input type="text" value="100"/> | <input type="text" value="100"/> | <input type="text" value="150"/> |
| θ (min) | <input type="text" value="90"/> | <input type="text" value="30"/> | <input type="text" value="30"/> | <input type="text" value="90"/> |
| | <input checked="" type="checkbox"/> In situ | <input checked="" type="checkbox"/> In situ | <input checked="" type="checkbox"/> In situ | <input checked="" type="checkbox"/> In situ |
| | TPD análisis | | | |
| Temperatura inicial (°C) | <input type="text" value="25"/> | | | |
| Temperatura final (°C) | <input type="text" value="550"/> | | | |
| β (RAMPA: °C/min) | <input type="text" value="10"/> | | | |
| F (cc/min) | <input type="text" value="150"/> | | | |
| Gas | <input type="text" value="Helio"/> | | | |
| | <input type="text" value="Condiciones de detección"/> | | | |
| | | | Estequiometría (sitios activos/moléc.) | <input type="text" value="1"/> |
| | | | PM (g/mol) | <input type="text" value="17"/> |
| | | | Área de sección transversal Å ² /molécula | <input type="text" value="16"/> |
| | | | Vol. de calibración (μl) | <input type="text" value="3905"/> |
| | | | Área de respuesta del vol. calibración (ua) | <input type="text" value="4205.3"/> |
| | | | Buscar calibración | <input type="text" value=""/> |
| | | | Pureza (%) | <input type="text" value="4"/> |
| | | | Comentarios: | <input type="text" value=""/> |
| | | | <input type="button" value="Guardar"/> | |
| | | | <input type="button" value="Cancelar"/> | |
| | | | <input type="button" value="Imprimir"/> | |
| | | | <input checked="" type="button" value="Continuar"/> | |

Figura.3.XXV Hoja de datos acerca del catalizador y condiciones de operación del equipo.

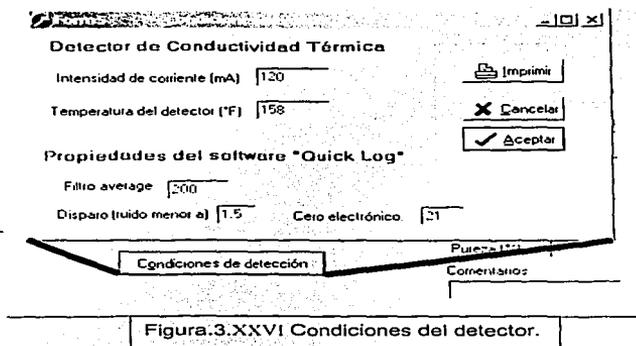
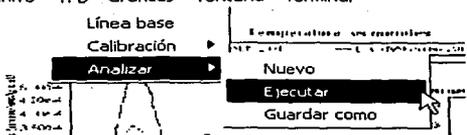


Figura.3.XXVI Condiciones del detector.

Después se elige la opción de Ejecutar dentro de la opción Analizar del submenú IPD. (Figura 3.XXVII).

Archivo TPD Gráficas Ventana Terminar

Figura.3.XXVII Hacer clic en **Ejecutar** para empezar la adquisición de datos en la etapa de desorción por temperatura programada.

Esperar unos 200 segundos para accionar el controlador y conectar el cable de suministro de energía al horno.

En esta etapa es la adquisición de los datos de señal conforme aumenta la temperatura a una velocidad de calentamiento recomendada, de 10 °C/min.

3.3.7 ADQUISICIÓN DE DATOS.

Una vez que el horno llegue a la temperatura límite establecida previamente se cierra la ventana de adquisición de datos, y se guarda con un nombre determinado por las iniciales del sólido caracterizado y que ocupe una longitud no mayor de 8 caracteres, ejemplo: "tpdtemp1.txt". Se disminuye la corriente y se apaga el detector. Se cierra el tanque de Helio y se regresan todas las válvulas a su posición original. Y tener cuidado de no presurizar el sistema. (Figura 3.XXXVIII).

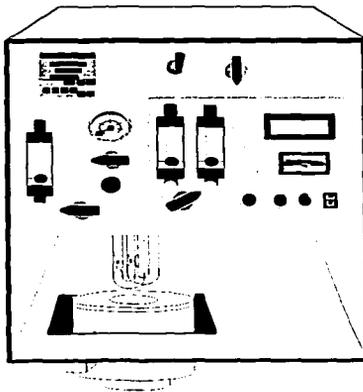


Figura.3.XXXVIII
Posición final de las
válvulas del equipo."
El análisis a
concluido"

Los datos obtenidos son de temperatura a cada tiempo de la corrida y para cada dato de temperatura corresponde un valor de señal. Los datos son recopilados cada medio segundo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Para identificación y nomenclatura de válvulas, rotámetros y accesorios, hacer referencia al diagrama del sistema. Figura 3.IV.

La descripción del Programa TPD se encuentra en el **apéndice A** de este trabajo.

Una guía rápida del procedimiento de operación del equipo se adjunta en este trabajo en el **apéndice B**.

3.4 SÓLIDOS DE ESTUDIO.

Para el estudio del efecto de las variables y establecer el procedimiento de operación del equipo se utilizaron sólidos preparados en el laboratorio:

ALÚMINAS FLUORADAS; CARBON IMPREGNADO CON PENTAFLORURO DE ANTIMONIO, Y ZEOLITAS.

Se caracterizaron alúminas fluoradas de concentraciones de 0%, 0.25%, 0.5%, 1.0%, 4.0% y 7.5%. El procedimiento consistió en preparar las soluciones de fluoruro de amonio requeridas para cada una de las concentraciones sobre el sólido. Se mantiene en un proceso de agitación con ayuda de un baño sónico durante una hora, para después agitar aproximadamente durante 14 horas. Se filtra el exceso de solución y se recupera el sólido. El siguiente paso consiste en

secar este a 100°C y someter el sólido a calcinación (450°C) para obtener el catalizador.

Esta serie de alúminas es la que permitió establecer las condiciones para la operación del equipo. De acuerdo con los parámetros de estudio descritos en el siguiente apartado.

Bibliografía.

1. Tesis de Licenciatura. "Diseño y construcción de un equipo de desorción por temperatura programada (TPD) para la caracterización de catalizadores ácidos". Alberto Rosas Aburto, UNAM, México, D.F., 1997.

4.1 PARÁMETROS DE ESTUDIO

La estabilidad de línea de base, y establecer la relación señal/ruido son los puntos claves en la mejora del equipo.

La pérdida de estabilidad de la línea de base conforme se desarrolla el análisis es debida al cambio de temperatura. La velocidad del acarreador no era la adecuada, ya que a causa del aumento de temperatura por el horno, la velocidad se abatía aproximadamente en un 40%. También la transferencia de calor del gas hacia las vecindades afecta la temperatura de la caja del detector.

Los parámetros de estudio en este trabajo incluyeron la cantidad de muestra, relación señal/ruido, temperatura del detector, arreglo de las celdas de referencia y de la muestra, flujo de Helio, y condiciones de pretratamiento.

Temperatura del detector.

El intervalo de temperatura en el cual se calentó el detector fue $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Corriente eléctrica en el detector.

Aunque 120 mA es la intensidad de corriente manejada en el equipo, se intentaron realizar experimentos a diferentes intensidades de corriente, con el propósito de aumentar la sensibilidad del detector.

Flujo de helio durante la etapa de desorción.

- Los flujos de helio utilizados fueron 25, 75, 150 ml/min; para desorber el amoníaco adsorbido tanto física como químicamente. Se debe mantener una estabilidad térmica dentro de la cámara del equipo, ya que el cambio de temperatura afecta la estabilidad del Detector de Conductividad Térmica. El flujo alto de helio permite tener una buena estabilidad de la temperatura del detector.

Tamaño de cama (cantidad de muestra).

- La cantidad de muestra se probó desde 50mg, hasta 250mg. Para definir correctamente la relación señal /ruido igual o mayor de 10, con respecto a la línea de base.
- La cama de muestra colocada en la celda de muestra provoca la pérdida de flujo y por lo tanto de presión. Este efecto también se presenta en la línea de referencia. Es así que se planea colocar una celda para la línea de referencia. Al colocar muestra en ambas líneas y así compensar el puente por ambos lados y permitir que el adsorbato desorbido sea el único efluente detectado por el detector.

Modificación de adaptar la línea de referencia para que sea calentada.

- Compensar la caída de flujo por aumento de la temperatura, ya que la línea de referencia no es afectada por el cambio de temperatura. Se propuso arreglar la tubería de tal forma que la línea de referencia se calentara de la misma forma que la línea de muestra.

Incluir un sistema de celdas de igual volumen para compensar la caída de presión.

- Debido al efecto por el cambio de viscosidad del gas durante el calentamiento se presenta inestabilidad en el puente del detector. Es así que se plantea colocar una celda para la línea de referencia dentro del horno y calentarlo a la par que la celda de muestra. Al colocar muestra en ambas líneas se compensa el puente por ambos lados, lo que permite que el adsorbato desorbido sea el único efluente detectado por el detector.

4.2 INTERPRETACIÓN DE GRÁFICAS OBTENIDAS

Las gráficas que es capaz de visualizar el programa son de área contra temperatura o contra tiempo, y temperatura contra tiempo. Además el programa de computo puede generar diferentes gráficas a partir de los datos de los análisis, tales como regresión de temperatura contra tiempo, sitios ácidos (mmol/g Cat.) contra temperatura o tiempo (de línea o de barras).

La gráfica de temperatura contra tiempo, indica el desempeño del sistema horno-control de temperatura asociado al programa de adquisición de datos. Figura 4.1. En esta misma pantalla se puede verificar la pendiente de la gráfica, presionando el botón Temp vs temp. teórica. Se muestra una gráfica con tres líneas la teórica, la línea del análisis y su correspondiente regresión lineal. Figura 4.11.

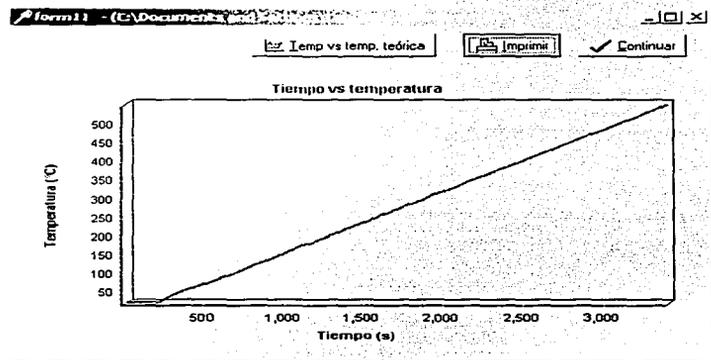


FIGURA 4. 1 Gráfica de Temperatura ante tiempo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

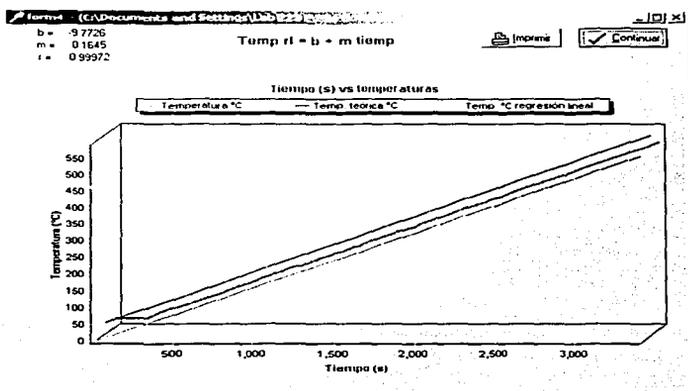


FIGURA 4.II Gráfica de regresión lineal de temperatura ante tiempo.

La gráfica de señal de TCD ante temperatura, permite establecer si la relación señal / ruido es la necesaria para poder considerar que los datos del termograma son consistentes con la cantidad de muestra analizada. Figura 4.III.

La gráfica área ante tiempo proporciona una idea de en que tiempo se desorbió la cantidad de adsorbato específica o de interés. Figura 4.IV.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

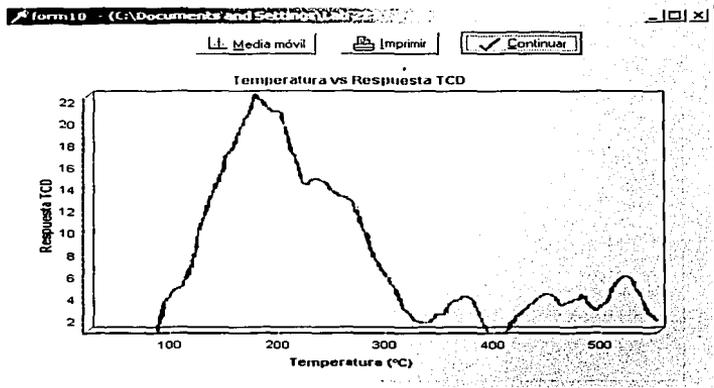


FIGURA 4.III Gráfica de Respuesta de TCD ante temperatura.

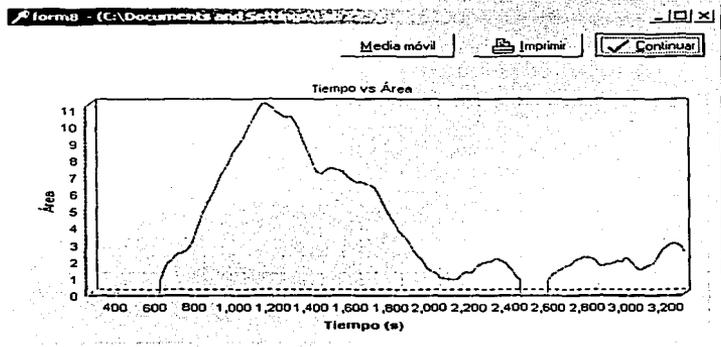


FIGURA 4.IV Gráfica de área ante tiempo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La gráfica que proporciona la información acerca de la cantidad de sitios ácidos presentes a cada temperatura es la gráfica Gas Ads (mmol/g de Cat.) ante temperatura. Esta gráfica permite observar las zonas de estudio en unidades de milimoles de sitios ácidos por gramo de catalizador, desde temperatura ambiente hasta 200°C, de ahí hasta 400°C, y la última zona hasta alcanzar los 550 °C o más. Figuras 4.V y 4.VI.

Se pueden ver dos diferentes gráficas con las opciones:

Gráf. línea Gráf. barra Ambas gráf.

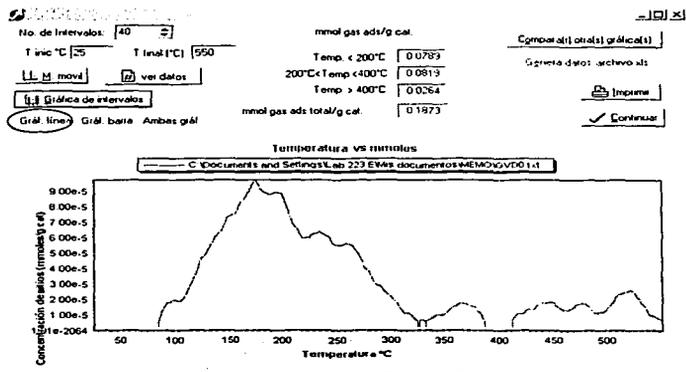


FIGURA 4.V Gráfica de línea

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

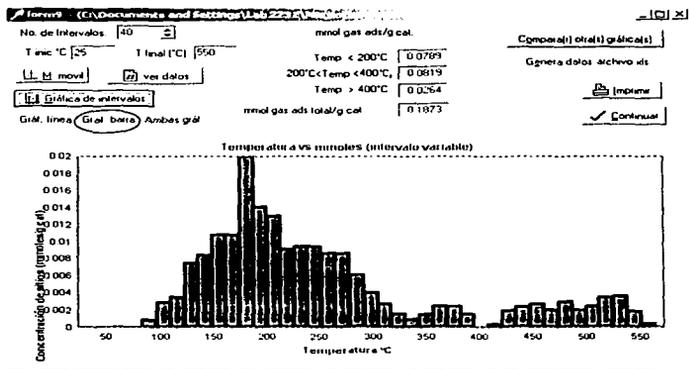


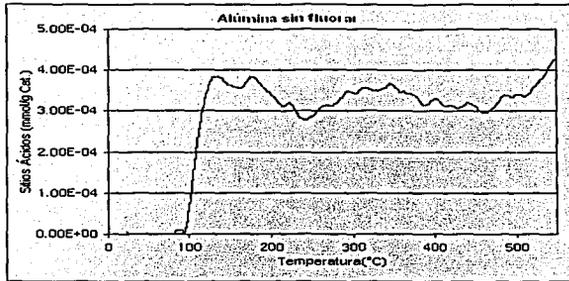
FIGURA 4.VI Gráfica de Barras

4.3 EVALUACIÓN DE LOS PARAMETROS

La modificación física del equipo surgió de los análisis realizados para una serie de γ -alúmina calcinada a 550°C de diferentes concentraciones de flúor.

La gráfica 4.I indica que la cantidad de sitios ácidos manifiesta su presencia desde los 100°C aproximadamente y que no tiene una tendencia a disminuir, ya que a 550°C se tiene la señal más alta de presencia de amoníaco desorbido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



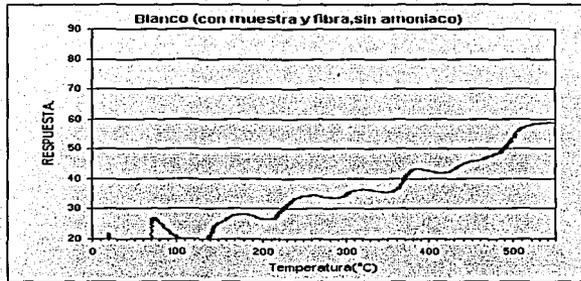
Gráfica 4.1. Termográmico de Alúmina sin fluorar

No existe consistencia en la cuantificación del número de sitios ácidos. Esta tendencia permanece presente en la serie de sólidos estudiados.

El análisis de un blanco con muestra y fibra en la celda, sin suministro de amoníaco permitió saber que el equipo no estaba detectando solo amoníaco, si no que se desequilibraba por otras razones. Como cambio de presión o presencia de impurezas. Gráfica 4.II.

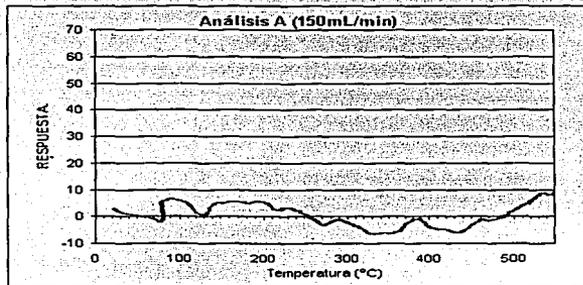
Después de las evaluaciones pertinentes, para el mejoramiento del equipo, se observa una señal coherente en los análisis de blancos, a diferencia de la gráfica 4.II, la gráfica 4.III muestra mejor estabilidad la línea de base.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



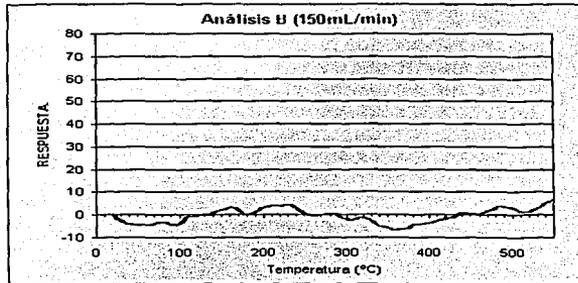
Gráfica 4.II. Análisis Blanco de alúmina sin fluorar, 150 mL/min de flujo de Helio.

Claramente se observa la permanencia de la línea de base desde 25°C hasta 500°C y sin grandes saltos de señal, ± 5 unidades de RESPUESTA, en este rango de temperatura. (Gráfica 4.III).



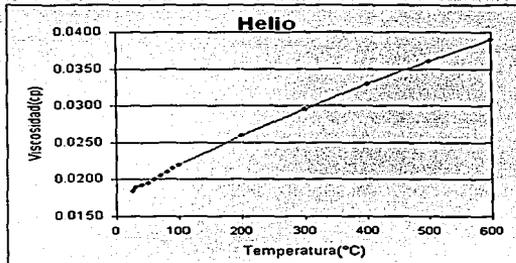
Gráfica 4.III. Análisis A de alúmina sin fluorar, 150 mL/min de flujo de desorción.

El análisis **B** es una replica del análisis **A**, esto viene a confirmar la competencia del uso de un flujo mayor del que se utilizaba anteriormente, Gráfica 4.IV.



Gráfica 4.IV. Análisis **B** de alúmina sin fluorar, 150 mL/min de flujo de desorción.

El aumento de temperatura implica aumento de la viscosidad del gas, en este caso del helio.



Gráfica 4.V. Dependencia de la viscosidad con respecto a la temperatura del Helio.

El aumento de viscosidad repercute en la velocidad del acarreador. Por lo tanto el aumento de temperatura trae consigo la disminución del flujo de gas, y debemos recordar que el detector de conductividad térmica, en su modelamiento, debe mantener el flujo constante.

Al manejar un flujo mayor 150 mL/min no se observa disminución significativa, se pudo verificar que esta disminución representaba el 5% del flujo total manejado.

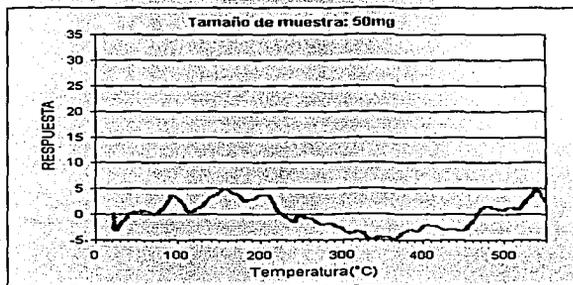
Una velocidad más alta no permite una buena transferencia de calor del horno hacia el helio que fluye a través de las celdas. Por lo tanto el calentamiento del Helio es menor y los efectos de calentamiento del detector y de la caída de flujo no son significantes.

Modificación del tamaño de muestra

Hasta estas modificaciones el equipo cuenta con la capacidad de distinguir entre señal debida a la contribución de la desorción de amoniaco de un sólido ácido y el efecto térmico que repercutia sobre la estabilidad de la temperatura del detector. Ahora el efecto se ve contrarrestado por el calentamiento de las dos celdas (la de referencia y la de la muestra).

Para diferenciar la señal del ruido se realizaron análisis en un rango de 50 mg, hasta 200mg. Las demás condiciones permanecieron idénticas. Se utilizó γ -alúmina sin fluorar calcinada a 450°C.

El utilizar una cantidad de muestra de 50 mg se obtiene una mala relación señal-ruido en el análisis de TPD. Cuando se analizan 0.05g de muestra la señal se confunde con el ruido, ya que si utilizamos 0.05g de muestra la señal es del orden de la Cantidad Mínima Detectable. (Gráfica 4.VI).

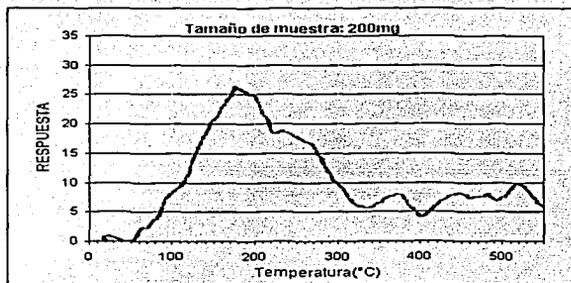


Gráfica 4.VI. Alúmina sin fluorar, tamaño de muestra 50 mg.

Cuando se tiene una relación señal-ruido igual a 10, es un valor recomendado. El valor de $S/R^a = 10$, es preferible a un valor de 2 o de 3, ya que los valores bajos no nos dan ninguna confianza de que el amoníaco desorbido no sea confundido entre el ruido de la línea de base.

^a $S/R = \text{Señal/Ruido}$

La definición de señal se ve favorecida por el uso de 200mg de muestra. Por lo tanto se recomienda utilizar 200 mg de muestra cuando se utilicen sólidos con un intervalo moderado de número de sitios ácidos; 0.1 mmol/g –0.3 mmol/g, ya que la señal que proporciona se diferencia del ruido y se definen los picos. (Gráfica 4.VII).



Gráfica 4.VII. Alúmina sin fluorar, tamaño de muestra 200 mg.

Después de las modificaciones el equipo es capaz de realizar análisis de diferentes sólidos ácidos.

4.4 CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL EQUIPO

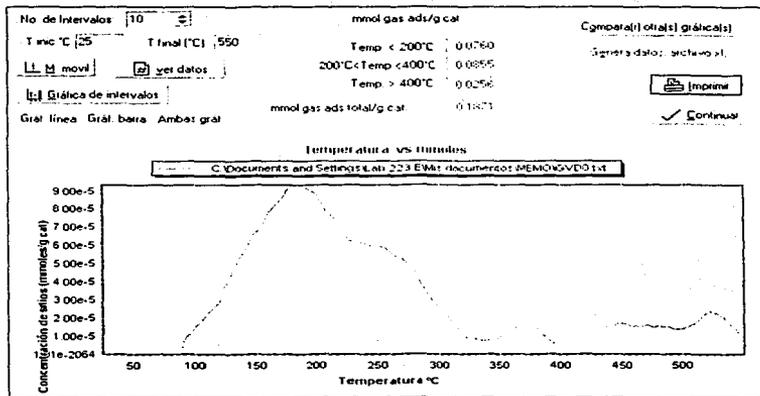
Para esta sección se presentan los valores de los parámetros que se proponen utilizar para el manejo del equipo.

Las condiciones para cada una de las etapas de operación del equipo deben ser las siguientes (temperatura, presión y flujo): Para la etapa de pretratamiento se somete el sólido a 400°C con flujo de acarreador de 100 mL/min a una presión de 100 kPa. La fase de adsorción de amoníaco se lleva a cabo a temperatura ambiente, con flujo de amoníaco (al 4% mol en helio) de 100 mL/min a 100 kPa. La siguiente etapa consiste en hacer pasar un flujo de 150 mL/min de acarreador, medidos en el Rotámetro R1, para desorber lo físicamente adsorbido, a temperatura ambiente y a la misma presión de 100 kPa. En la última etapa se programa una rampa de temperatura desde temperatura ambiente hasta 550°C, mientras se hace pasar gas acarreador a un flujo de 150 mL/min a 100 kPa de presión.

4.5 ANÁLISIS DE TERMOGRÁMAS REALIZADOS A DIFERENTES SÓLIDOS ÁCIDOS

La siguiente serie de sólidos fue realizada con las condiciones actuales del equipo: alúmina sin fluorar, alúmina fluorada al 0.25%, 0.5%, 1.0%, 4.0%, y 7.5%.

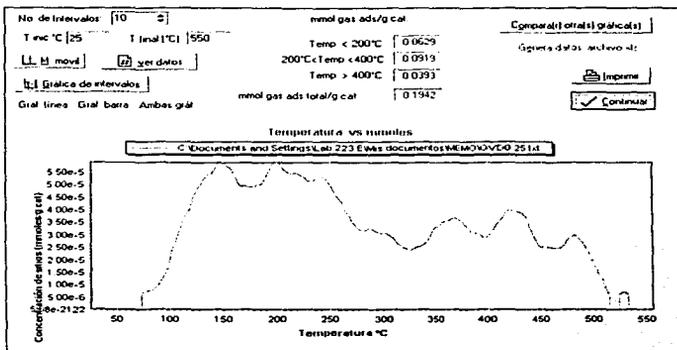
El programa de TPD.exe tiene una subrutina para calcular el número total de sitios ácidos (NTSA) presentes, tomando en cuenta la información sobre el tipo de adsorbato, y son presentados en la pantalla "Presentación de resultados y gráficas".



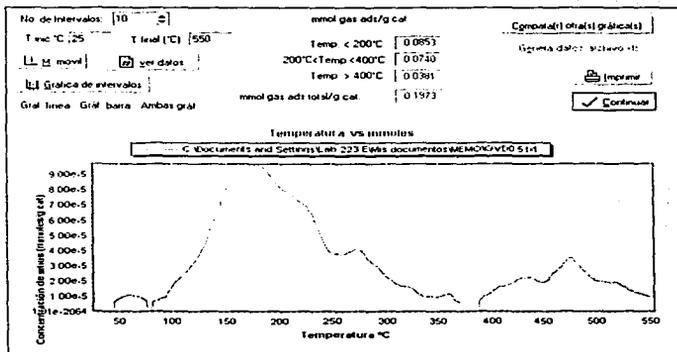
Gráfica 4.VIII. Alúmina sin fluorar.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

A continuación se presentan los resultados del análisis TPD de los diferentes catalizadores preparados en el laboratorio.

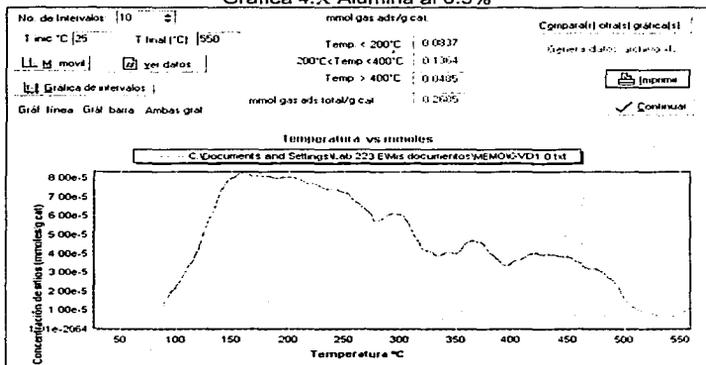


Gráfica 4.1X Alúmina al 0.25%

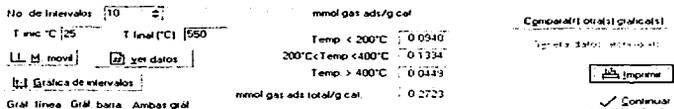


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Gráfica 4.X Alúmina al 0.5%

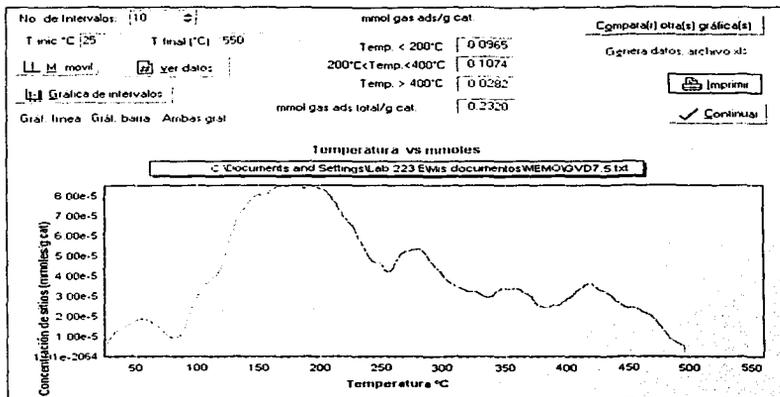


Gráfica 4.XI Alúmina al 1.0%



Gráfica 4.XII Alúmina al 4.0%

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 4.XIII Alúmina al 7.5%

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.6 ANÁLISIS DE ZONAS DE ACIDEZ

Los resultados son reproducibles y efectivos. Las pruebas de reproducibilidad resultaron exitosas desde su puesta en operación. La efectividad de los resultados dependen de la cantidad de muestra utilizada con las consideraciones mencionadas.

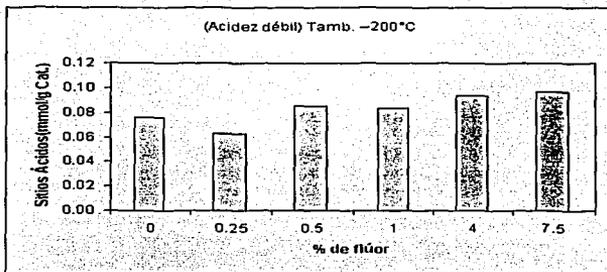
Con ayuda del programa de cómputo es fácil obtener las proporciones correspondientes a las tres zonas de interés. Para poder validar los datos obtenidos del equipo de TPD se pueden comparar tales resultados con los de otras técnicas, o con instrumentos similares que determinen la misma propiedad de acidez.

Se resume la información necesaria para tratar de explicar el origen de la actividad de los catalizadores de alúmina. Tabla 4.1.

Tabla. 4.1. Cantidad de sitios ácidos por zonas de temperaturas para la familia de sólidos fluorados.

| | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | | |
| 0.0 | 0.0760 | 0.0855 | 0.0256 | 0.1871 | 0.2194 |
| 0.25 | 0.0629 | 0.0919 | 0.0393 | 0.1942 | 0.2432 |
| 0.5 | 0.0853 | 0.0740 | 0.0381 | 0.1973 | 0.2846 |
| 1.0 | 0.0837 | 0.1364 | 0.0485 | 0.2685 | 0.2990 |
| 4.0 | 0.0940 | 0.1334 | 0.0449 | 0.2723 | 0.2595 |
| 7.5 | 0.0965 | 0.1074 | 0.0282 | 0.2320 | 0.2920 |

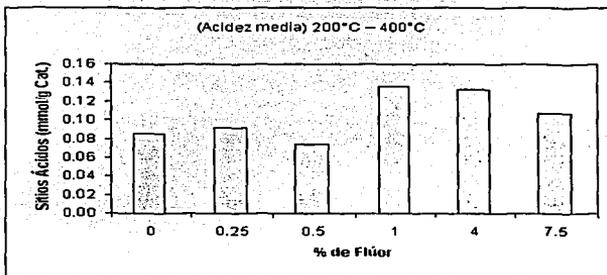
El número de sitios ácidos de fuerza débil muestra una tendencia a subir, es casi constante en los dos últimos análisis. Gráfica 4.XIV.



Gráfica 4.XIV Sitios ácidos débiles en función del porcentaje de flúor sobre alúmina

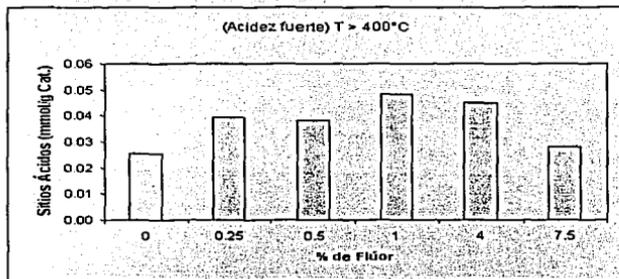
Para el caso de acidez media es muy irregular, sin embargo la alúmina fluorada al 1% presenta la densidad de sitios, de fuerza media, más grande.

Gráfica 4.XV.



Gráfica 4.XV Sitios ácidos medios en función del porcentaje de flúor sobre alúmina

Para el caso de alúmina fluorada al 1% la contribución de sitios ácidos es la mayor para la región de fuerza fuerte. Gráfica 4.XVI.



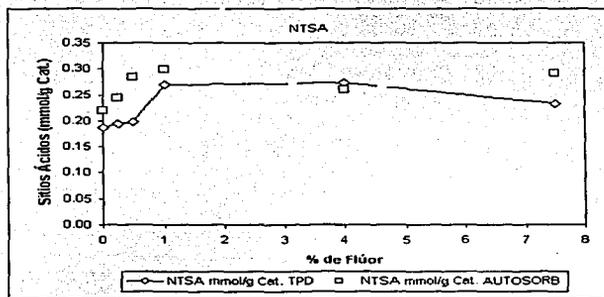
Gráfica 4.XVI Sitios ácidos fuertes en función del porcentaje de flúor sobre alúmina

Se muestra una tendencia clara en el número total de sitios ácidos, para ambos casos, usando el equipo de TPD del laboratorio y el equipo AUTOSORB. Gráficas 4.XVII.

Ambas determinaciones coinciden en que el sólido con mayor número de sitios ácidos es el de porcentaje de flúor al 1%. Aunque el análisis de TPD para alúmina al 4% es el mayor, este valor no está lejos del obtenido con el AUTOSORB.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

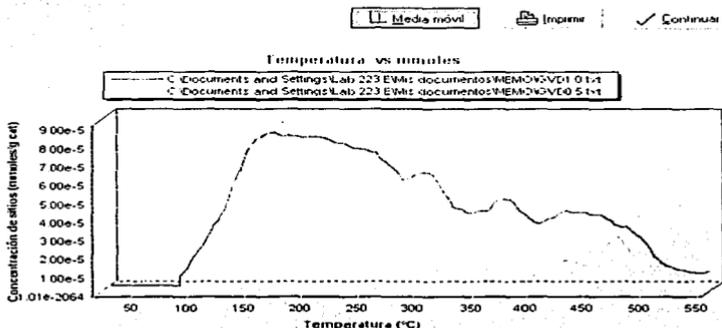
Aunque las dos técnicas utilizan diferentes principios para el cálculo del número total de sitios ácidos (NTSA), ambas muestran una tendencia a incrementar su concentración de sitios ácidos desde 0% hasta 1%; a partir de 1% de contenido de flúor, la acidez se mantiene constante.



Gráfica 4.XVII Número total de sitios ácidos en función del porcentaje de flúor determinados con el equipo de TPD.y con el equipo AUTOSORB.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al comparar el sólido con 1% de flúor con otro de la misma familia pero conteniendo la mitad, es decir al 0.5% de flúor, se observa una diferencia en la zona de acidez media y fuerte. Gráfica 4.XIX.



Gráfica 4.XIX Comparación de los termogramas de alúmina al 1% y 0.5%

4.6.1 Área superficial

El área superficial de la serie de sólidos es consistente con los valores esperados para alúmina sin tratamiento alguno, es decir, el área se ve afectada pero esta propiedad se mantiene alta debido a que es ventaja que el área no se vea reducida drásticamente para aprovechar el área de contacto con los reactivos. Tabla 4.II

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla 4.II. Área superficial por unidad de gramo para la serie de alúmina, datos adquiridos con el equipo Autosorb.

| | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Área Superficial (m ² /g) | 196.36 | 214.00 | 208.74 | 207.03 | 194.85 | 213.93 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

En este tipo de tablas podemos complementar la información de otra técnica de tipo química, especialmente donde se mide la misma propiedad, la acidez. Podemos relacionar la propiedad física de área superficial del catalizador con el número de sitios ácidos presentes en tal área. Cuando tenemos un tal número de sitios ácidos por metro cuadrado puede servir para dimensionar del tamaño del sitio ácido con respecto a la molécula que van a reaccionar con este.

5.1 CONCLUSIONES

La visión actual del desempeño del equipo es:

- Se mantiene una estabilidad térmica dentro de la cámara del equipo, ya que el cambio de temperatura ya no afecta la estabilidad de la señal.
- Es despreciable la caída de flujo debida al aumento de la temperatura, ya que la celda de referencia y la celda de la muestra son afectadas simultáneamente por el cambio de temperatura.
- Se asegura que el área que resulta de la gráfica señal ante tiempo en los análisis es esencialmente debida a la presencia de amoniaco desorbido conforme aumenta la temperatura, al emplear un esquema de doble celda, con muestra en ambas celdas, donde solamente interactúa la celda de la muestra con el amoniaco.
- Se emplea un programa de computo capaz de mostrar los datos adquiridos por el detector de conductividad térmica y guardarlos en un archivo de datos, para poder analizarlos cuidadosamente con ayuda de las diferentes presentaciones de resultados.
- La etapa de pretratamiento es de gran importancia al realizar los análisis, para no tener dudas de la homogeneidad de la superficie del catalizador en cuanto contenido de agua o impurezas.

Otra consecuencia del trabajo realizado es la verificación de los tiempos y condiciones de operación del equipo. Al final del trabajo se tiene un manual de operación rápida.

El uso de un flujo de 150 mL/min ayuda a mantener una estabilidad en la señal y por lo tanto de la temperatura del detector.

El valor de $S/R^a = 10$, es preferible a un valor de 2 o de 3, ya que los valores bajos no nos dan ninguna confianza de que el amoniaco desorbido no sea confundido entre el ruido de la línea de base.

La definición de señal se ve favorecida por el uso de 200 mg de muestra. Por lo tanto se recomienda utilizar 200 mg de muestra cuando se utilicen sólidos con un rango moderado de número de sitios ácidos; 0.1 mmol/g – 0.3 mmol/g, ya que la señal que proporciona se diferencia del ruido y se definen los picos.

Las condiciones de operación del equipo son las siguientes (temperatura, flujo y presión):

PRETRATAMIENTO

400°C, 100 kPa, 100ml/min

ADSORCION DE AMONIACO

25°C, 100 kPa, 100ml/min

DESORCION FISICA

25°C, 100 kPa, 150ml/min

DESORCIÓN QUIMICA

Rampa de 10°C/min (desde 25°C hasta 550°C), 100 kPa, 150ml/min

^a S/R = Señal/Ruido

El equipo de TPD puede analizar diferentes tipos de sólidos ácidos, tales como zeolitas, zirconias, aluminosilicatos, además de otros sólidos con carácter ácido.

Una recomendación que salta a la vista es la adaptación de un sistema de control automático, ya que esto facilitaría el ahorro de tiempo.

DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA "TPD.EXE"

En la pantalla principal de la computadora se ejecuta el Programa TPD.exe haciendo clic sobre el icono TPD.

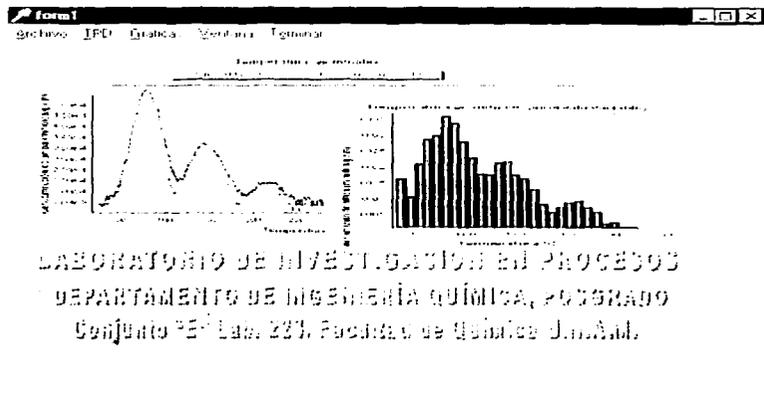


FIGURA I. Presentación principal de Programa.



FIGURA II. El Menú principal contiene los submenús: Archivo, TPD, Gráficas, Ventana, y Terminar.

El menú Archivo presenta las siguientes opciones:(Figura III)

Abrir. Abrir un archivo con extensión txt.

Guardar Como.... Guardar un archivo .txt

Cerrar. Cerrar un archivo .txt previamente abierto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Salir. Salir del programa TPD.

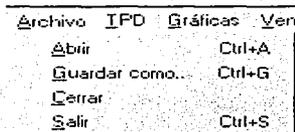


FIGURA III. Menú Archivo.

El menú **TPD** presenta las siguientes opciones:(Figura IV)

Línea Base. Abre una ventana como la figura IX, mostrando la señal del detector y la temperatura que se tienen en ese momento.

Calibración. Ejecuta y guarda la señal de calibración generada por un volumen de gas contenido en una válvula de Lazo.

Analizar. Crea una plantilla de datos, ejecuta el análisis de captura de datos de tiempo, señal y temperatura, y así mismo los guarda.

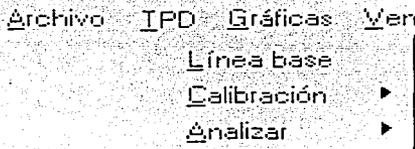


FIGURA IV. Menú TPD.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El menú **Gráficas** presenta las siguientes opciones: (Figura V)

Condiciones de operación: Presenta un resumen de datos acerca de la muestra y del tratamiento al que es sometido por el equipo de desorción por temperatura programada. (Figura X1)

Filtro: Indica la temperatura del detector y la corriente eléctrica manejada en el mismo. También podemos modificar las propiedades de los datos cuando se grafican: Disparo, Filtro average y cero electrónico. (Figura X)

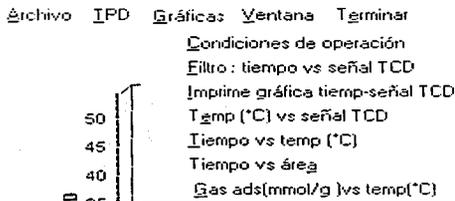
Imprime gráfica tiempo-síñal TCD: Imprime una gráfica de síñal TCD contra tiempo, con un breve resumen de las características del sólido caracterizado.

Temp(°C) vs síñal TCD: Muestra una gráfica de síñal TCD contra Temperatura.

Tiempo vs temp(°C): Muestra una gráfica de Temperatura contra Tiempo.

Tiempo vs área: Muestra una gráfica de área contra Tiempo.

Gas ads(mmol/g) vs temperatura: Muestra dos gráficas, ambas de moles de sitios ácidos / gramo de catalizador; la primera es de línea y la segunda es de barras.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA V. Menú Gráficas.

El menú **V**entana presenta las siguientes opciones:(Figura VI)

Acerca: Indica la denominación y origen del programa de computo.



FIGURA VI. Menú Ventana.

El menú **T**erminar presenta las siguientes opciones:(Figura VII)

Si: Pregunta si desea salir del programa, con la opciones **si** y **no**.

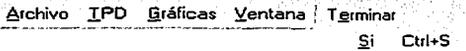


FIGURA VII. Menú Terminar.

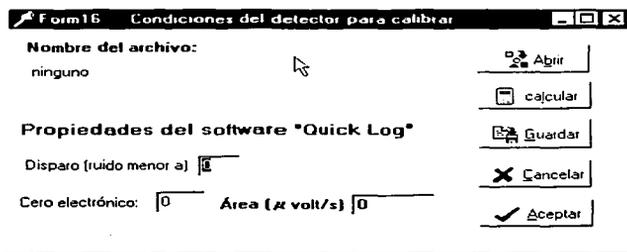


FIGURA VIII. Ventana que se despliega al ejecutar 'calcular' del submenú calibración.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

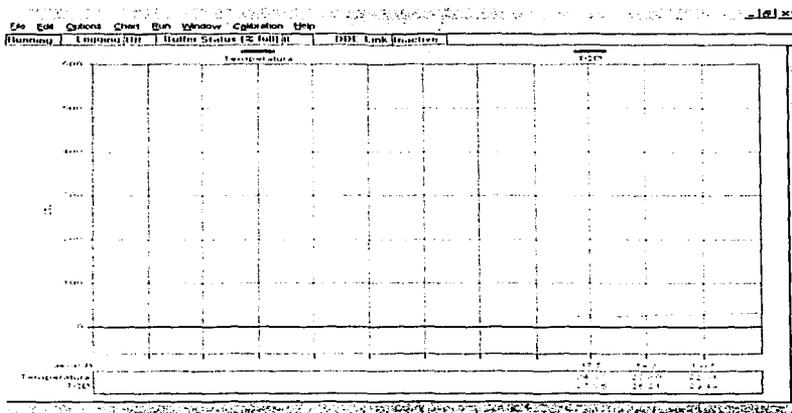


FIGURA IX. Ventana de indicación de la señal de TCD y de Temperatura con respecto al tiempo.

Form5 Condiciones del detector

Detector de Conductividad Térmica

Intensidad de corriente (mA)

Temperatura del detector (°F)

Propiedades del software "Quick Log"

Filtro average

Disparo (ruido menor a) Cero electrónico:

FIGURA X. Ventana de presentación de condiciones del detector (también conocido como "condiciones de detección").

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

| Form Datos | | | |
|--|---|--|-----------------------------------|
| Fecha de síntesis | <input type="text" value="dd/mm/aaaa"/> | Nombre del catalizador | <input type="text" value="Edi4"/> |
| Fecha del análisis | <input type="text" value="dd/mm/aaaa"/> | Masa del catalizador [g] | <input type="text" value="0"/> |
| Descripción del catalizador | | Área específica [m ² /g] | |
| <input type="text" value="Edi29"/> | | <input type="text" value="0"/> | |
| Pretratamiento | | Limpieza | |
| Gas | <input type="text" value="(ninguno)"/> | <input type="text" value="(ninguno)"/> | |
| Temperatura (°C) | <input type="text" value="0"/> | <input type="text" value="0"/> | |
| Presión (psig) | <input type="text" value="0"/> | <input type="text" value="0"/> | |
| Flujo (cc/min) | <input type="text" value="0"/> | <input type="text" value="0"/> | |
| θ (min) | <input type="text" value="0"/> | <input type="text" value="0"/> | |
| <input type="checkbox"/> In situ | | <input type="checkbox"/> In situ | |
| Impregnación del adsorbato | | | |
| Gas | | | |
| Temperatura (°C) | | | |
| Presión (psig) | | | |
| Flujo (cc/min) | | | |
| θ (min) | | | |
| <input type="checkbox"/> In situ | | | |
| Estequiometría [sitios activos/moléc.],..... | | | |
| <input type="text" value="0"/> | | | |
| PM (g/mol) | | | |
| <input type="text" value="0"/> | | | |
| Área de sección transversal Å ² /molécula | | | |
| <input type="text" value="0"/> | | | |
| Vol. de calibración (μl) | | | |
| <input type="text" value="0"/> | | | |
| Área de respuesta del vol. calibración (ua) | | | |
| <input type="text" value="0"/> | | | |
| Buscar calibración | | | |
| Pureza (%) | | | |
| <input type="text" value="0"/> | | | |
| Comentarios: | | | |
| <input type="text" value="Edi33"/> | | | |
| TPD análisis | | | |
| Temperatura inicial (°C) | <input type="text" value="0"/> | | |
| Temperatura final (°C) | <input type="text" value="0"/> | | |
| β (RAMPA °C/min) | <input type="text" value="0"/> | | |
| F (cc/min) | <input type="text" value="0"/> | | |
| Gas | <input type="text" value="(ninguno)"/> | | |
| Condiciones de detección | | | |
| <input type="text" value=""/> | | | |
| <input type="button" value="Cancelar"/> <input type="button" value="Imprimi"/> <input checked="" type="button" value="Continuar"/> | | | |

FIGURA XI. Hoja de datos del análisis a realizarse.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

No. de intervalos:

T inic °C T final (°C)

M. movil ver datos

Gráfica de intervalos

Gráf. línea Gráf. barra Ambas gráf

mmol gas ads/g cat.

| | |
|---------------------------|--------|
| Temp. < 200°C | 0.7819 |
| 200°C < Temp. < 400°C | 1.7639 |
| Temp. > 400°C | 0.0477 |
| mmol gas ads total/g cat. | 2.5934 |

Compara (l) otra(s) gráfica(s)

Genera datos: archivo.xls

Continuar

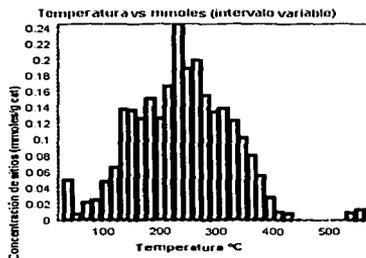
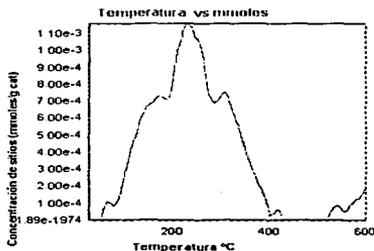


FIGURA XII. Presentación de resultados y graficas, una de línea y otra de barras.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

**PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN DEL EQUIPO DE
DESORCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA**

| | | |
|--|--|---|
| <p>ETAPA DE PREPARACION DE LA MUESTRA</p> | <p>Se prepara el sólido de estudio, se verifica la limpieza de las celdas. Posteriormente se coloca la fibra cerámica para soportar la muestra, y pesar la cantidad de 200mg en cada celda. Se colocan las celdas al equipo.</p> | <p>V1 en posición <u>He</u> V2 abierta V3 en posición <u>A VALVULA 5</u> V4 cerrada V5 en posición <u>LAZO</u> V6 en posición <u>ZERO</u> (Abrir tanque de He) V7a y V7b abiertas a un flujo de 100mL/min y una presión de 100kPa.</p> |
| <p>VERIFICAR FUGAS</p> | <p>Si el rotámetro de entrada de gases indique flujo, entonces hay fuga en la conexión de las celdas.</p> | <p>En caso de indicar fuga se cierran las válvulas del tanque y se disminuye la presión del sistema para poder acomodar las celdas nuevamente.</p> |
| <p>ETAPA DE PRETRATAMIENTO</p> | <p>Después de verificar posibles fugas, encender el controlador electrónico con el programa correspondiente y colocar el horno para un pretratamiento a 400°C.</p> | <p>La válvula V4 es la única que se abre para fijar un flujo de helio de 100mL/min y presión de 100kPa. Compensar la caída de flujo por el aumento de temperatura. Después de 90 minutos se cierra la válvula V4 y se retira el horno.</p> |
| <p>ETAPA DE ENFRIAMIENTO</p> | <p>Enfriar horno hasta la temperatura ambiente, y así mismo esperar a que las celdas alcancen la temperatura ambiente. 30 minutos.</p> | |

| | | |
|---|---|--|
| <p>ETAPA DE ADMINISTRACION DE LA BASE.</p> | <p>El tiempo de exposición al adsorbato depende del flujo y concentración del gas. Para NH₃ al 4% en He se recomienda 30 minutos.</p> | <p>(Abrir tanque de NH₃) V1 en posición <u>NH₃</u> V4 abierta en el flujo de 100mL/min y presión de 100kPa. Después de 30 minutos V5 en la posición <u>A VALVULA V4 y V6</u> (para atrapar el volumen de calibración). V1 en posición <u>He</u> V4 se cierra (Cerrar tanque de NH₃)</p> |
| <p>ETAPA DE DESORCION FISICA.</p> | <p>Verificar flujo y presión constante. Se enciende el interruptor del Detector de Conductividad térmica, así también se ajusta a 120 mA el amperímetro, y se ajusta a 12 la lectura del detector. Tiempo de proceso: 90 min.</p> | <p>V6 en posición <u>SPAN 2</u> Válvulas V7a y V7b abiertas: Rolímetros Ba y Rb en 150mL/min, y Rolímetro R1 en 150mL/min. La presión debe permanecer constante en 100kPa.</p> |
| <p>ETAPA DE DETERMINACION DEL VOLUMEN DE CALIBRACION</p> | <p>Ejecutar la opción Ejecutar dentro de la opción <u>Calibración</u> del submenú <u>TPD</u>. "Programa TPD.exe"</p> | <p>Válvula V5 en posición <u>LAZO</u> durante la ejecución del programa. Para obtener la señal correspondiente a un volumen conocido de adsorbato.</p> |

APÉNDICE B

| | | |
|---|--|---|
| <p>ETAPA DE DESORCIÓN QUIMICA POR TEMPERATURA PROGRAMADA</p> | <p>Controlador de temperatura: seleccionar un programa de calentamiento a 10°C/min. Se ejecuta el programa TPD.exe</p> | <p>Antes de la iniciar la etapa de análisis: Se mueven simultáneamente la válvula V3 hacia la posición <u>V6</u> y la válvula V6 hacia la posición <u>SAMPLE</u> (y compensar el flujo con las válvulas V7a y V7b para flujo de 150mL/min y presión de 100kPa.).</p> |
| <p>ETAPA DE ANALISIS</p> | <p>(1).Crear Hoja de Datos del análisis (2).Ejecutar la opción <u>Ejecutar</u> dentro de la opción <u>Analizar</u> del submenu <u>TPD</u> del programa TPD.exe</p> | |
| <p>ETAPA FINAL</p> | <p>Después de adquiridos y guardados los datos, se retira el horno cuidadosamente, y además se apaga el controlador de temperatura. Se baja la corriente del amperímetro. Se apaga el detector de conductividad térmica.</p> | <p>Colocar válvulas en la posición inicial: V1 en posición <u>He</u> V2 cerrada V3 en posición <u>A VALVULA 5</u> V4 cerrada V5 en posición <u>LAZO</u> V6 en posición <u>ZERO</u> (Cerrar tanque de He).</p> |