

“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES
SÓLIDOS”

“TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES SÓLIDOS”

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



CATALIZADOR

“Sustancias químicas que cambian la composición de una mezcla, permaneciendo inalterables”

(J. Berzelius, 1835)

“Sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada en el proceso global”

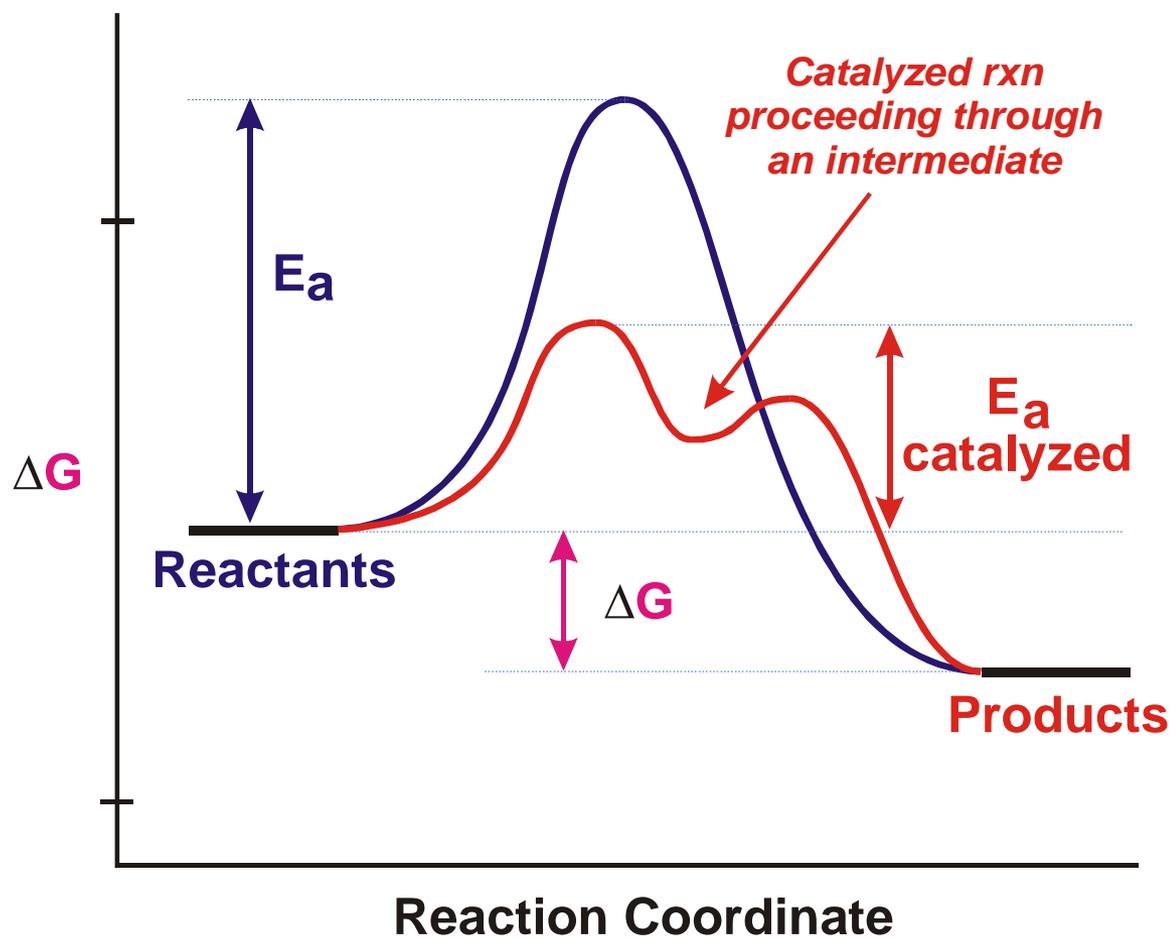
(W. Ostwald, 1902)

CONDICIONES
DE
OPERACIÓN

SELECTIVIDAD

MECANISMO
DE REACCIÓN

CATALIZADOR



CATALIZADOR

CATÁLISIS
HOMOGÉNEA

- ✓ BAJA ACTIVIDAD (NÚMERO DE CENTROS POR UNIDAD DE VOLUMEN)
- ✓ OPERACIÓN A TEMPERATURAS MEDIAS PARA PRESERVAR LA FUNCIÓN DEL CATALIZADOR
- ✓ DIFICULTADES DE SEPARACIÓN DEL MEDIO DE REACCIÓN

CATÁLISIS
HETEROGÉNEA

- ✓ ELEVADA ACTIVIDAD (NÚMERO DE CENTROS POR UNIDAD DE VOLUMEN)
- ✓ TEMPERATURA DE REACCIÓN NO LIMITADA POR LAS CARACTERÍSTICAS DEL DISOLVENTE.
- ✓ FACILIDAD DE SEPARACIÓN DE PRODUCTOS Y CATALIZADOR

Más del 90 % de los procesos químicos catalíticos usan catalizadores heterogéneos.

CATALIZADOR SÓLIDO

COMPONENTES

1) Componentes Activos – Fases Activas: Responsables de las principales reacciones del proceso.

2) Soportes – Compuestos cuantitativamente mayoritarios. Varias funciones: dar una alta área superficial a los componentes activos, resistencia mecánica, estabilidad.

Materiales convencionales: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Carbón Activo, Arcillas, etc.

3) Promotores (físicos y químicos) – Tercer componente, pequeña cantidad. Modificación selectividad, estabilidad, ..

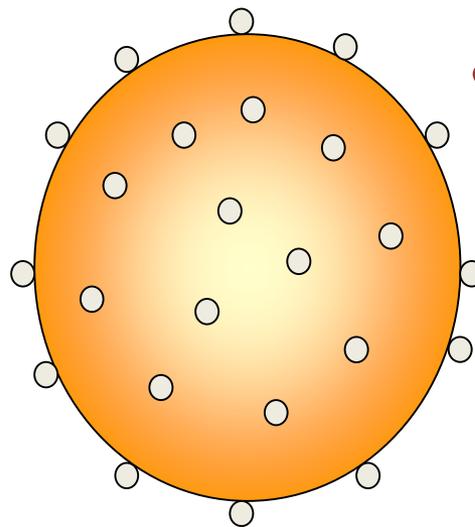
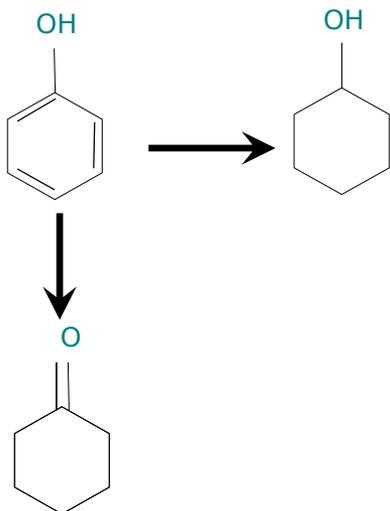
CATALIZADOR SÓLIDO

COMPONENTES

Proceso: Hidrogenación catalítica de fenol

Interés: Producción de ciclohexanona (precursor de ϵ -caprolactama)

Catalizador: $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Adición de Ca en la preparación para incrementar la selectividad a ciclohexanona.



¿Soporte?

¿Fase activa?

¿Promotor?

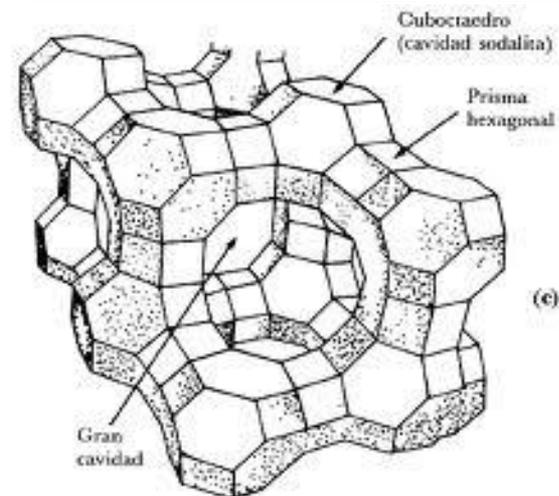


CATALIZADOR SÓLIDO

ÓXIDOS METÁLICOS: Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2



ZEOLITA



CATALIZADOR SÓLIDO

CARBÓN ACTIVO

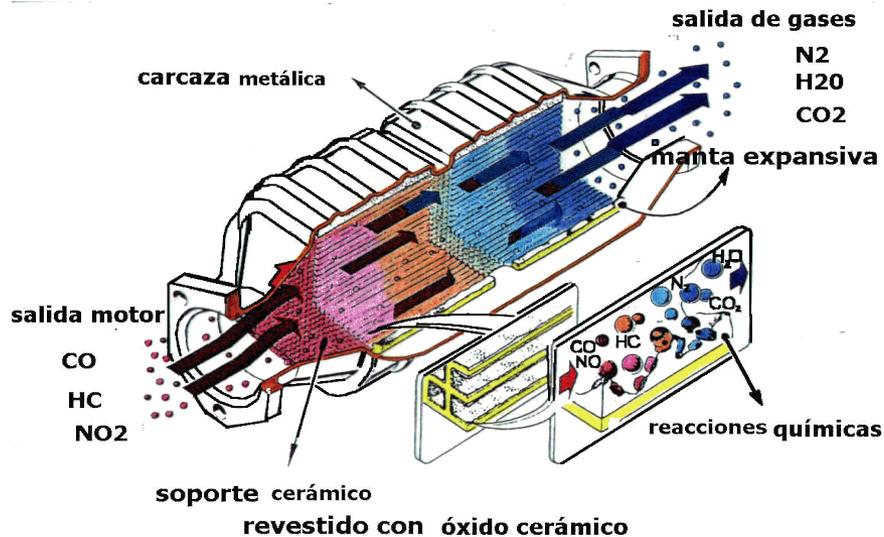
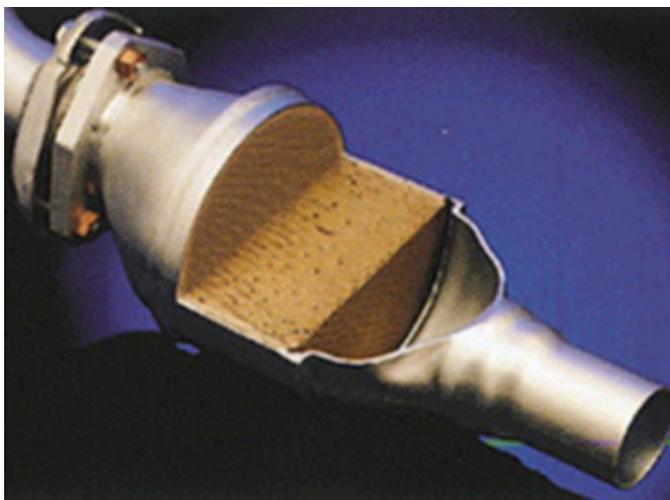
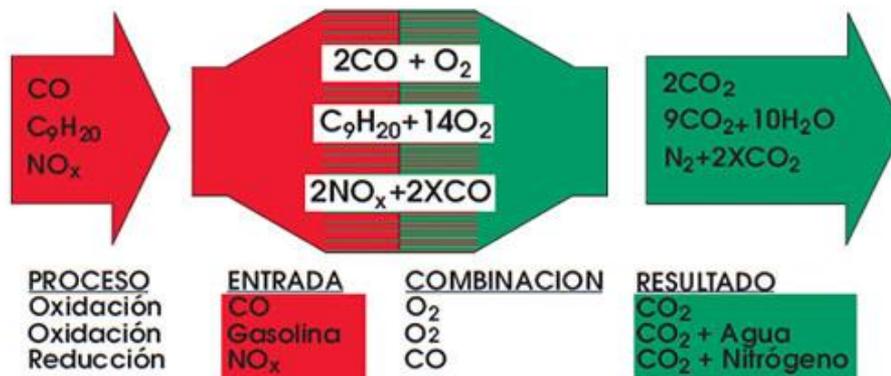
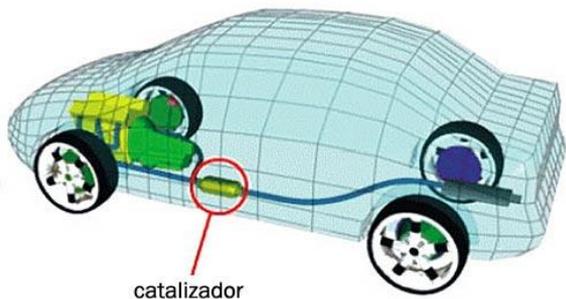


CATALIZADOR MONOLÍTICO



CATALIZADOR SÓLIDO

CATALIZADOR COCHE



PROPIEDADES DESEABLES EN UN CATALIZADOR

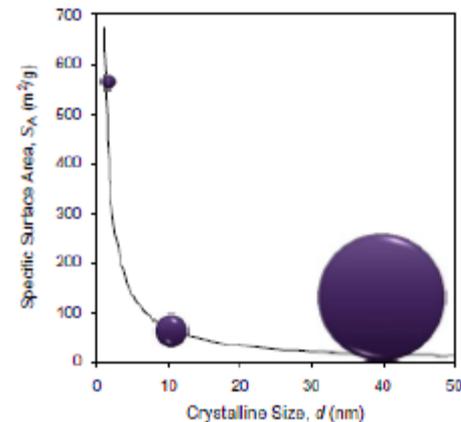
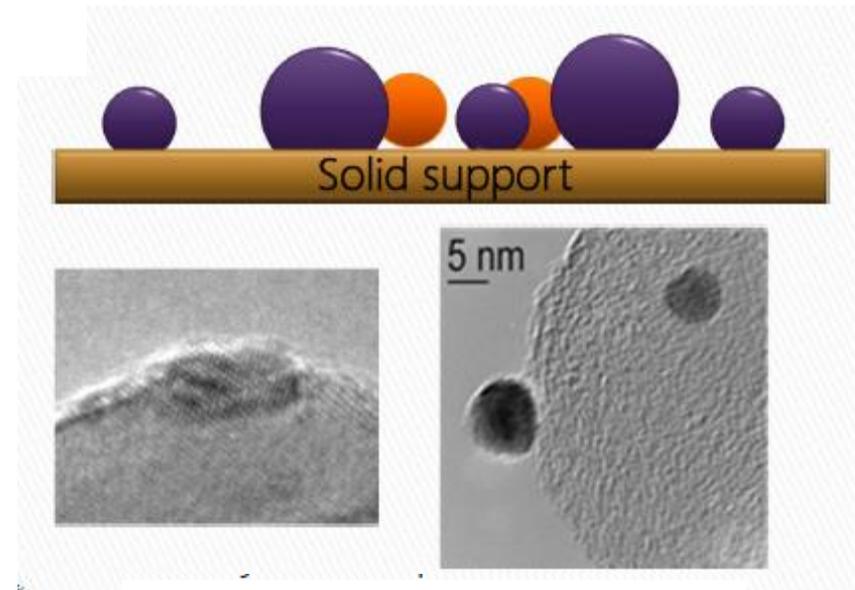
Alta actividad, selectividad y larga vida



MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS

Operaciones unitarias en la preparación de catalizadores:

- ✓ Precipitación
- ✓ Impregnación
- ✓ Decantación
- ✓ Filtración
- ✓ Lavado
- ✓ Secado
- ✓ Calcinación
- ✓ Moldeado (pelletización)
- ✓ Molienda
- ✓ Tamizado
- ✓ Mezclado
- ✓ Activación



MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

DISEÑO
✓ Concentración especie activa
✓ Promotor
✓ Soporte
✓ Forma
✓ Tamaño
✓ Volumen y Distribución de poros
✓ Área Superficial

PRECURSOR

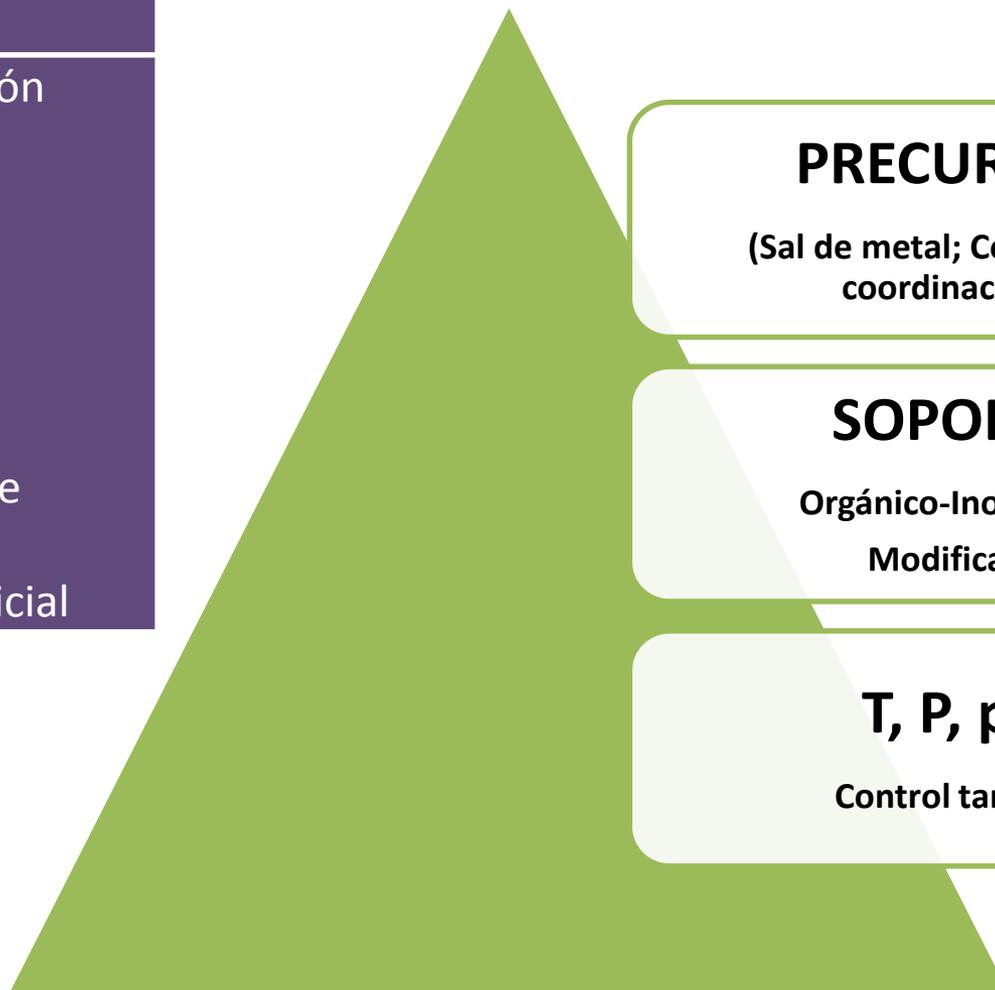
(Sal de metal; Complejo de coordinación)

SOPORTE

Orgánico-Inorgánico
Modificado

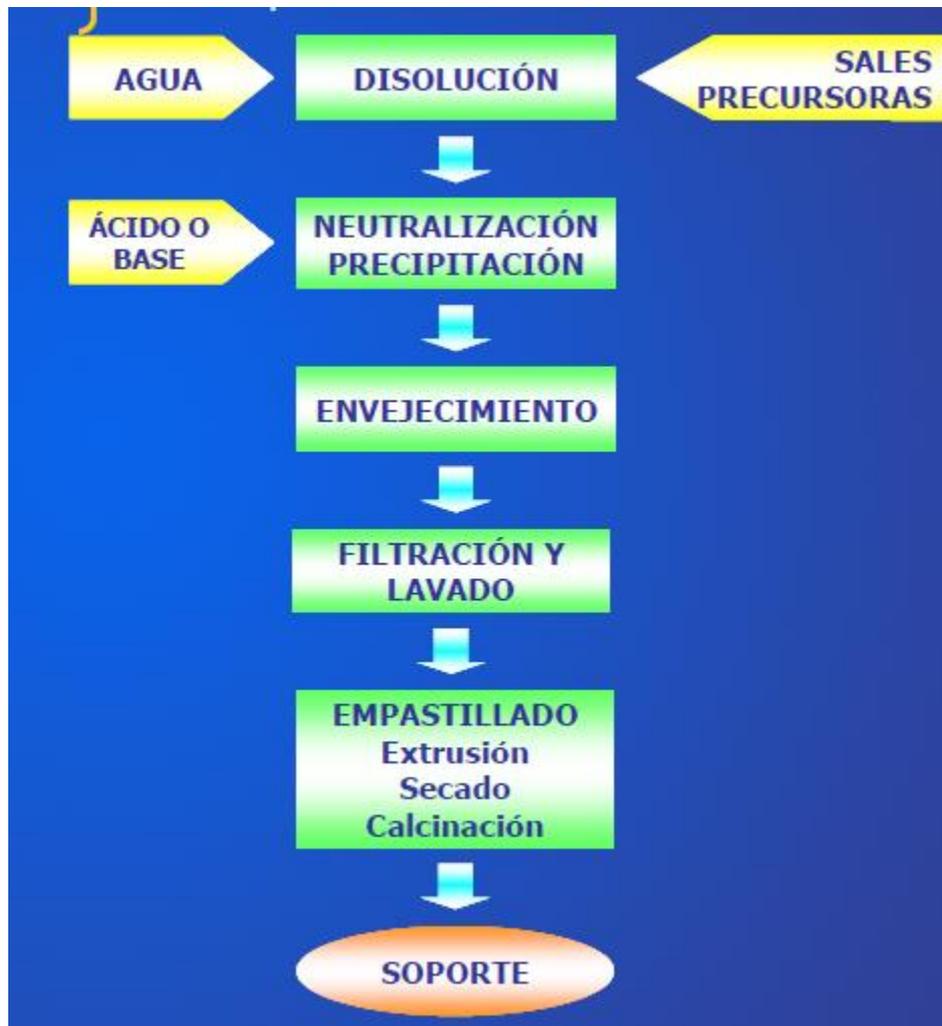
T, P, pH

Control tamaño



MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

PREPARACIÓN DE SOPORTES



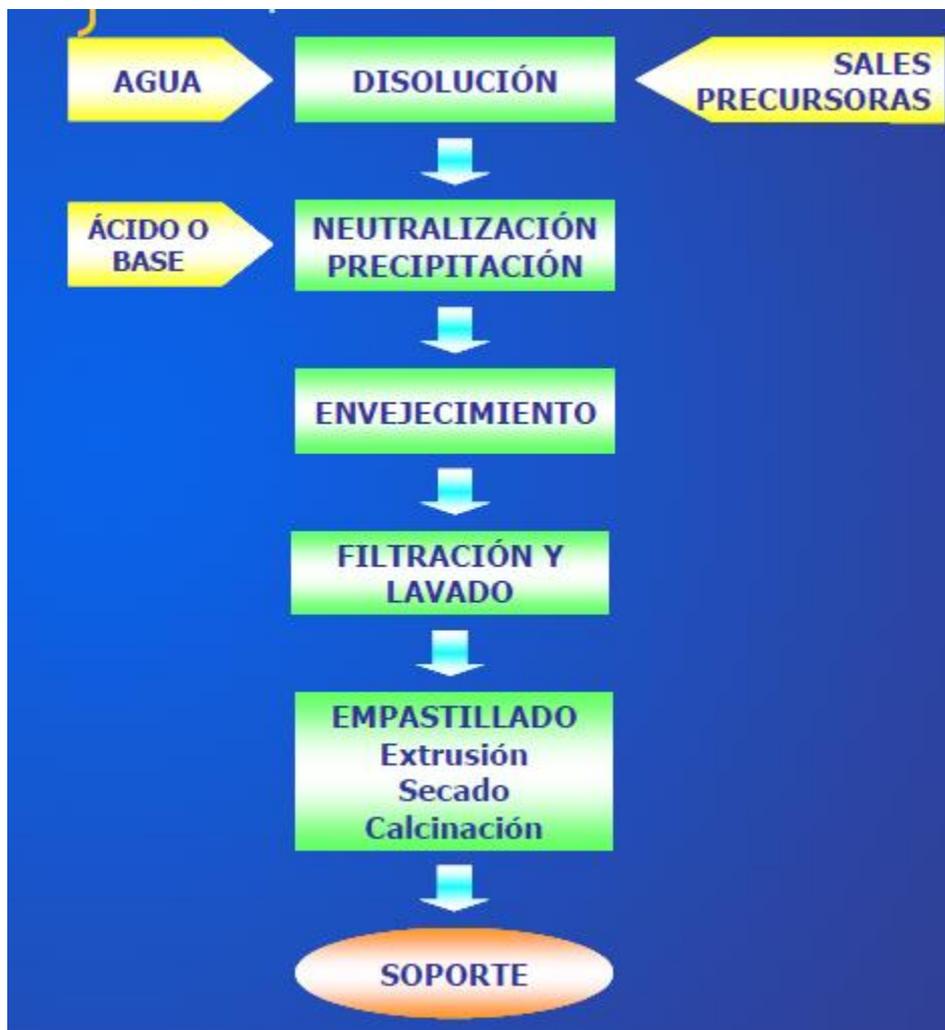
ÓXIDOS MIXTOS
 Al_2O_3 ZrO_2 SiO_2

CARACTERÍSTICAS

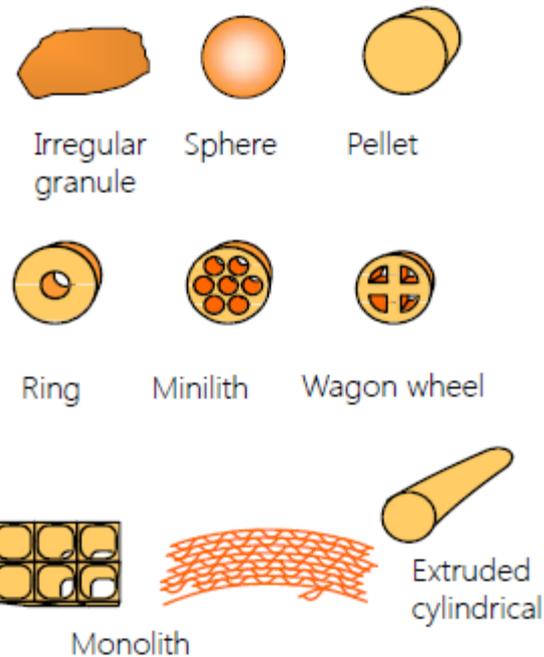
- ✓ Inerte
- ✓ Resistencia
- ✓ Dureza
- ✓ Estabilidad
- ✓ Área superficial
- ✓ Porosidad
- ✓ Bajo coste

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

PREPARACIÓN DE SOPORTES



ÓXIDOS MIXTOS



MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR: FASE ACTIVA



MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

MÉTODO DE PREPARACIÓN

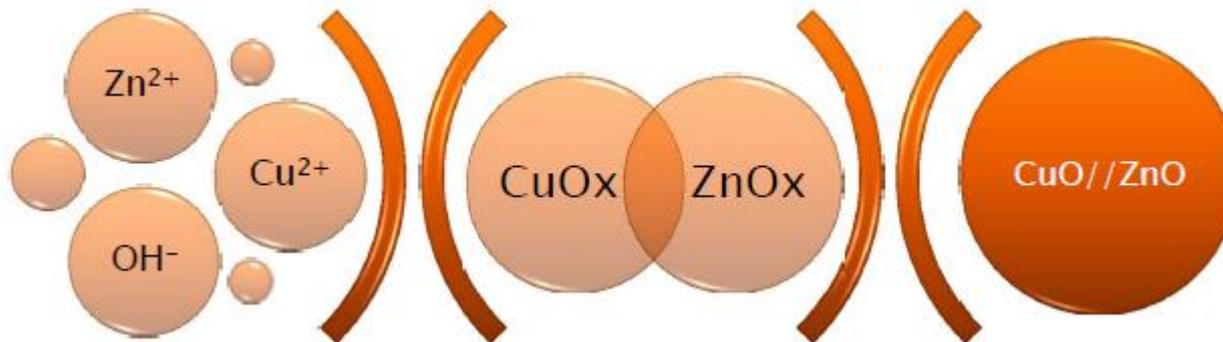
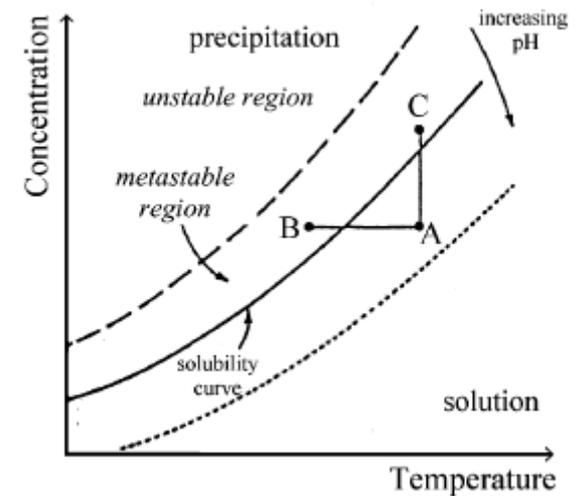


MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

MÉTODO DE PRECIPITACIÓN

Deposición de un hidróxido mediante la precipitación de una sal soluble del metal sobre el soporte.

La precipitación se realiza principalmente por modificación del pH de la disolución.



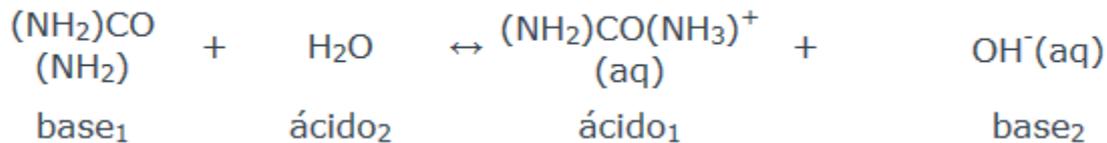
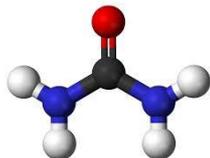
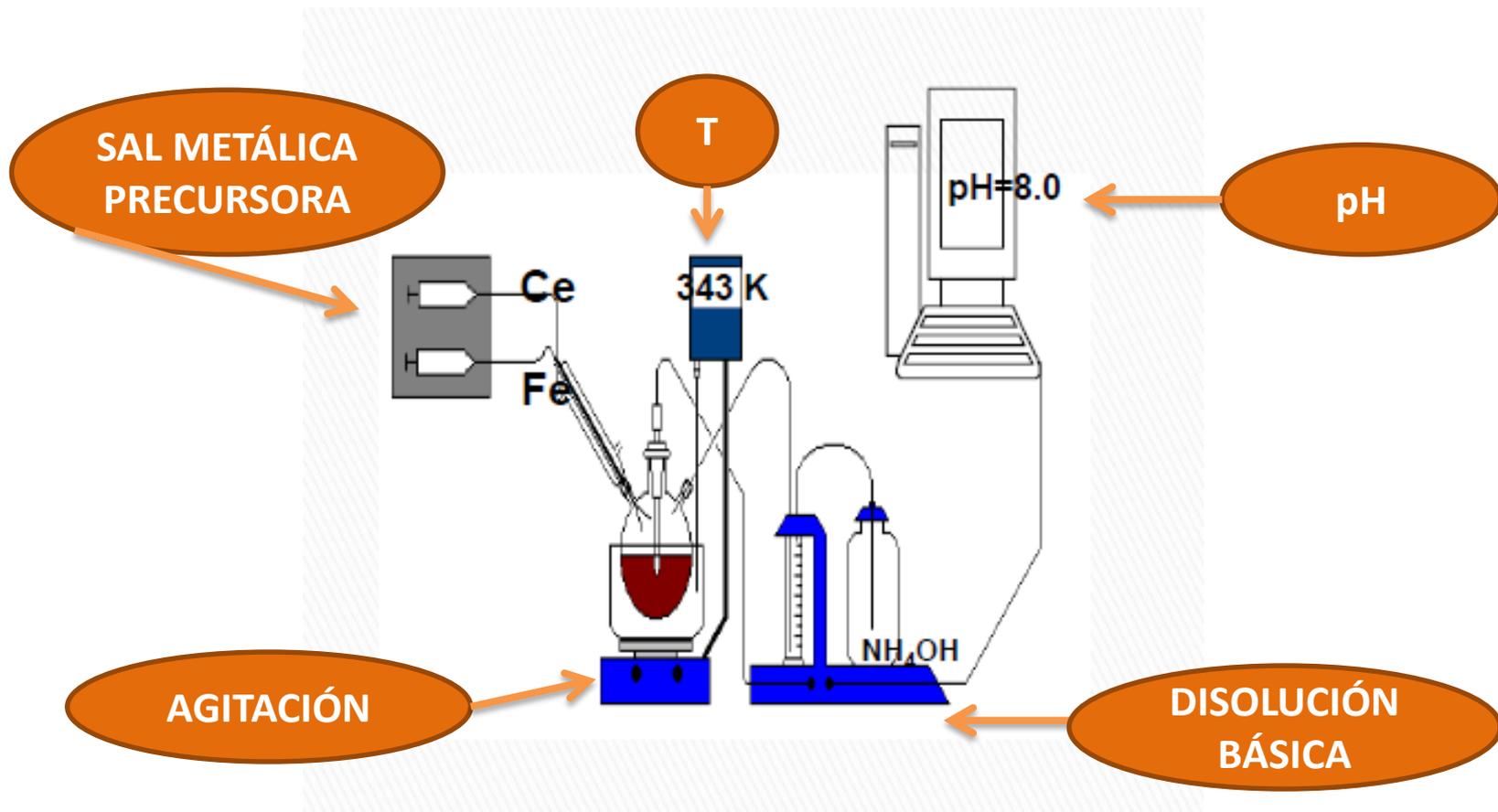
SUPERSATURACIÓN

NUCLEACIÓN

CRISTALIZACIÓN

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

MÉTODO DE PRECIPITACIÓN

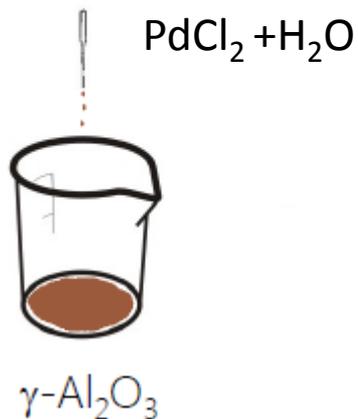


MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

Adición al soporte de una disolución con el contenido de la fase activa deseado, y eliminación del disolvente por evaporación.

Incipient wetness
impregnation



Impregnación a humedad incipiente:

Volumen solución = Volumen de poros.
Disolución embebida por los poros del soporte debido a fuerzas capilares



Uniforme



Cáscara de huevo



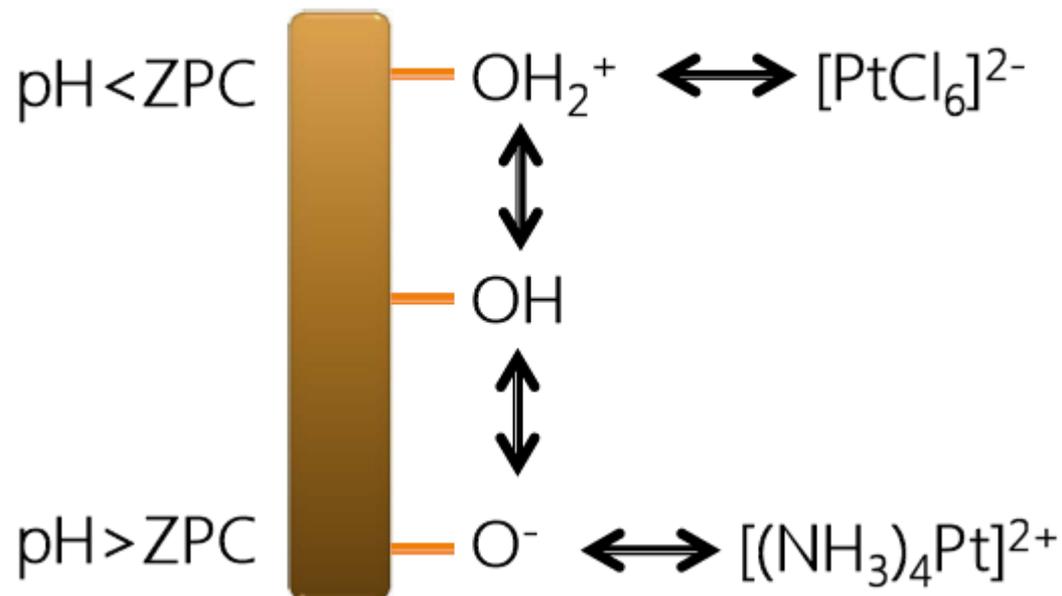
Yema de huevo

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

MÉTODO DE ADSORCIÓN

Suspensión del soporte en una disolución con la fase activa a ser adsorbida.

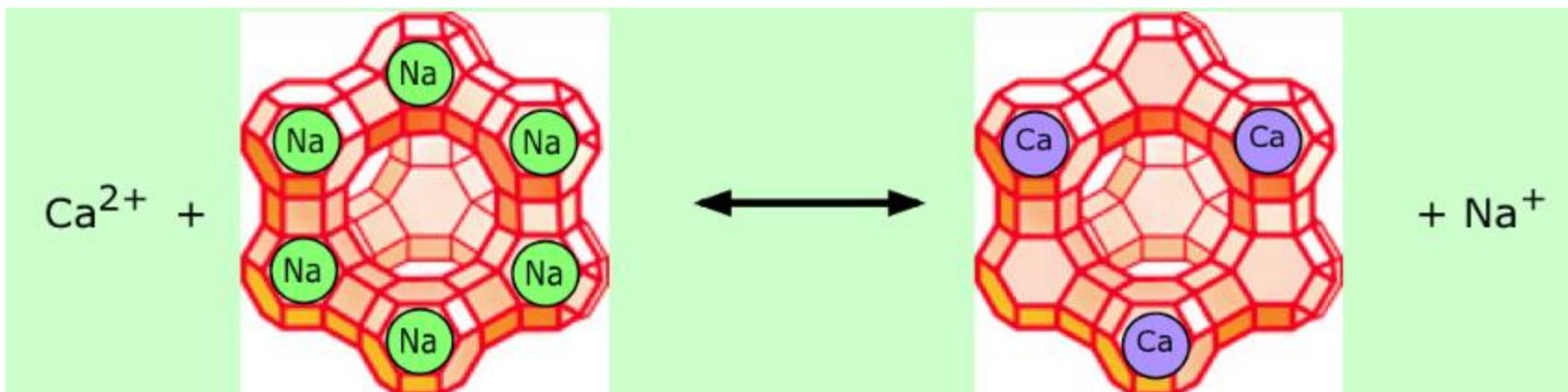
Las especies iónicas de la solución acuosa presentan atracción electrostática por la superficie del sólido.



MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

MÉTODO DE INTERCAMBIO IÓNICO

Intercambio de los iones que interaccionan con el soporte por otros.



MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS



CENTRIFUGACIÓN

FILTRACIÓN

DECANTACIÓN

LAVADO CON AGUA

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

ELIMINACIÓN DEL SOLVENTE

- 80-200 °C
- TIEMPO
- ATMÓSFERA (AIRE, N₂)



DESCOMPOSICIÓN DEL PRECURSOR METÁLICO PARA LA FORMACIÓN DEL ÓXIDO

ESTABILIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS

T > ≈ TEMPERATURA DE REACCIÓN
ATMÓSFERA (AIRE)

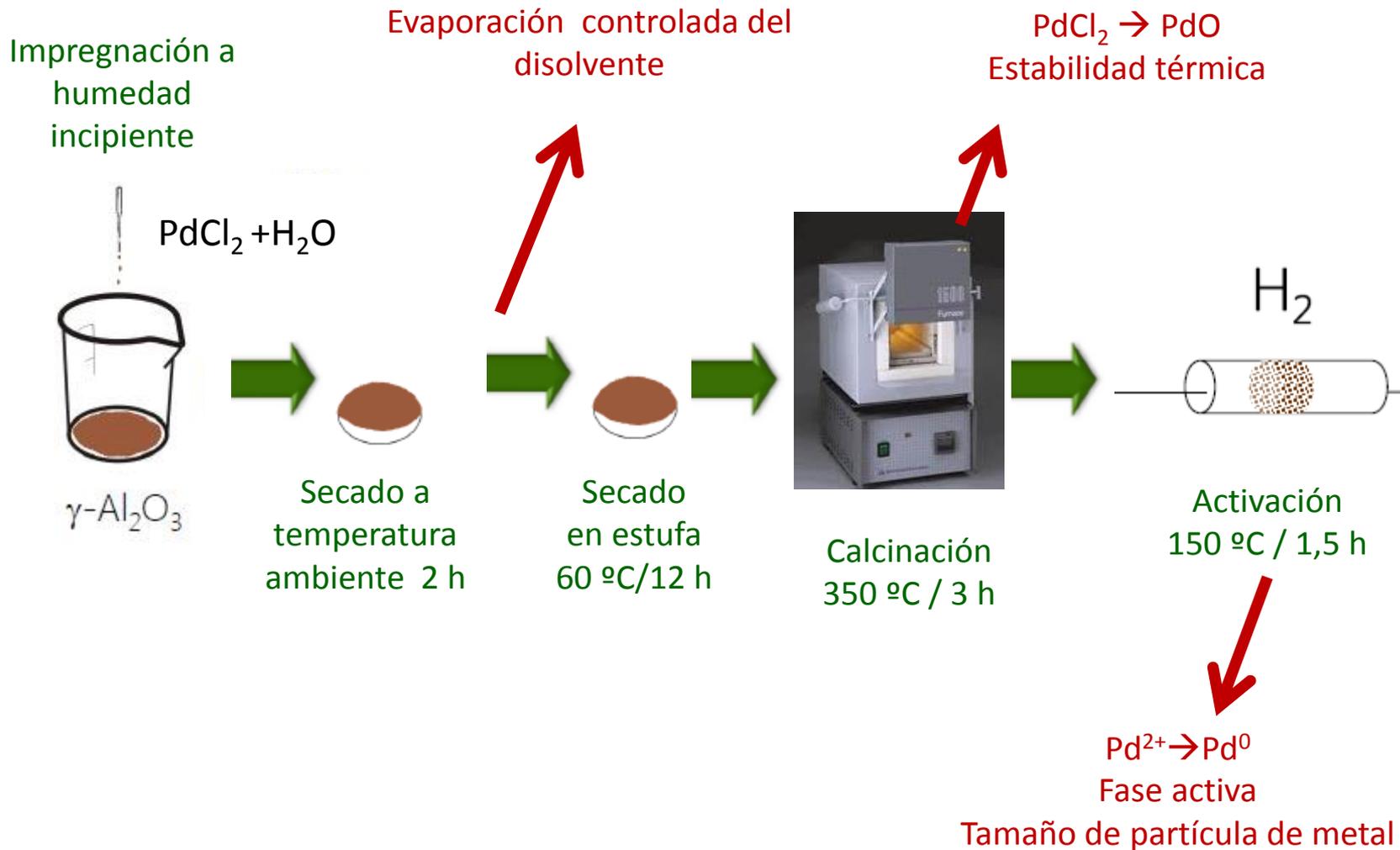
FASE ACTIVA METÁLICA:

-REDUCCIÓN H₂



MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

CATALIZADOR DE Pd/Al₂O₃ PARA REACCIONES DE HIDROGENACIÓN



TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

“CONOCIMIENTO DE LOS ATRIBUTOS PECULIARES DE UN MATERIAL DE MODO QUE PERMITA DISTINGUIRLO DE LOS DEMÁS”



TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

“CONOCIMIENTO DE LOS ATRIBUTOS PECULIARES DE UN MATERIAL DE MODO QUE PERMITA DISTINGUIRLO DE LOS DEMÁS”

TEXTURA

- ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES
- POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO

ESTRUCTURA

- MICROSCOPIA DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN
- DIFRACCIÓN DE RAYOS X
- ANÁLISIS TÉRMICO (TG, DSC)

COMPOSICIÓN

- ICP
- TXRF
- ANÁLISIS ELEMENTAL

COMPOSICIÓN SUPERFICIAL

- XPS
- QUIMISORCIÓN (TPD, TPR, TPO)

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

*“ADSORCIÓN: condensación de gases en una superficie”
(Kayser, 1881)*

SOPORTE	SUPERFICIE ESPECÍFICA, m ² g ⁻¹	VOLUMEN DE POROS, cm ³ g ⁻¹	TAMAÑO DE POROS, nm
Kieselguhr	4,2	1,14	2.200
Alúmina	100-300	0,4-0,5	6-40
Silice	200-600	0,4	3-20
Zeolitas	500-1000	0,5-0,8	0,4-1,8
Carbón activo	500-1500	0,6-0,8	0,6-2

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

*“ADSORCIÓN: condensación de gases en una superficie”
(Kayser, 1881)*

FUNDAMENTOS

- ✓ FENÓMENOS DE ADSORCIÓN DE GASES Y LÍQUIDOS EN LA INTERFASE ENTRE EL SÓLIDO OBJETO DEL ESTUDIO (ADSORBENTE) Y EL FLUIDO QUE SE ADSORBE (ADSORBATO).
- ✓ EL FLUIDO SE DEPOSITA SOBRE EL SÓLIDO COMO UNA MONOCAPA CUYO GROSOR SE VA INCREMENTANDO CON LOS SUCESIVOS AUMENTOS DE PRESIÓN DE EQUILIBRIO HACIA LA PRESIÓN DE SATURACIÓN DEL FLUIDO.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES



✓ PREPARACIÓN DE LA MUESTRA: DESGASIFICACIÓN

[ISOTERMA-QUANTACHROME](#)

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

*“ADSORCIÓN: condensación de gases en una superficie”
(Kayser, 1881)*

APLICACIONES

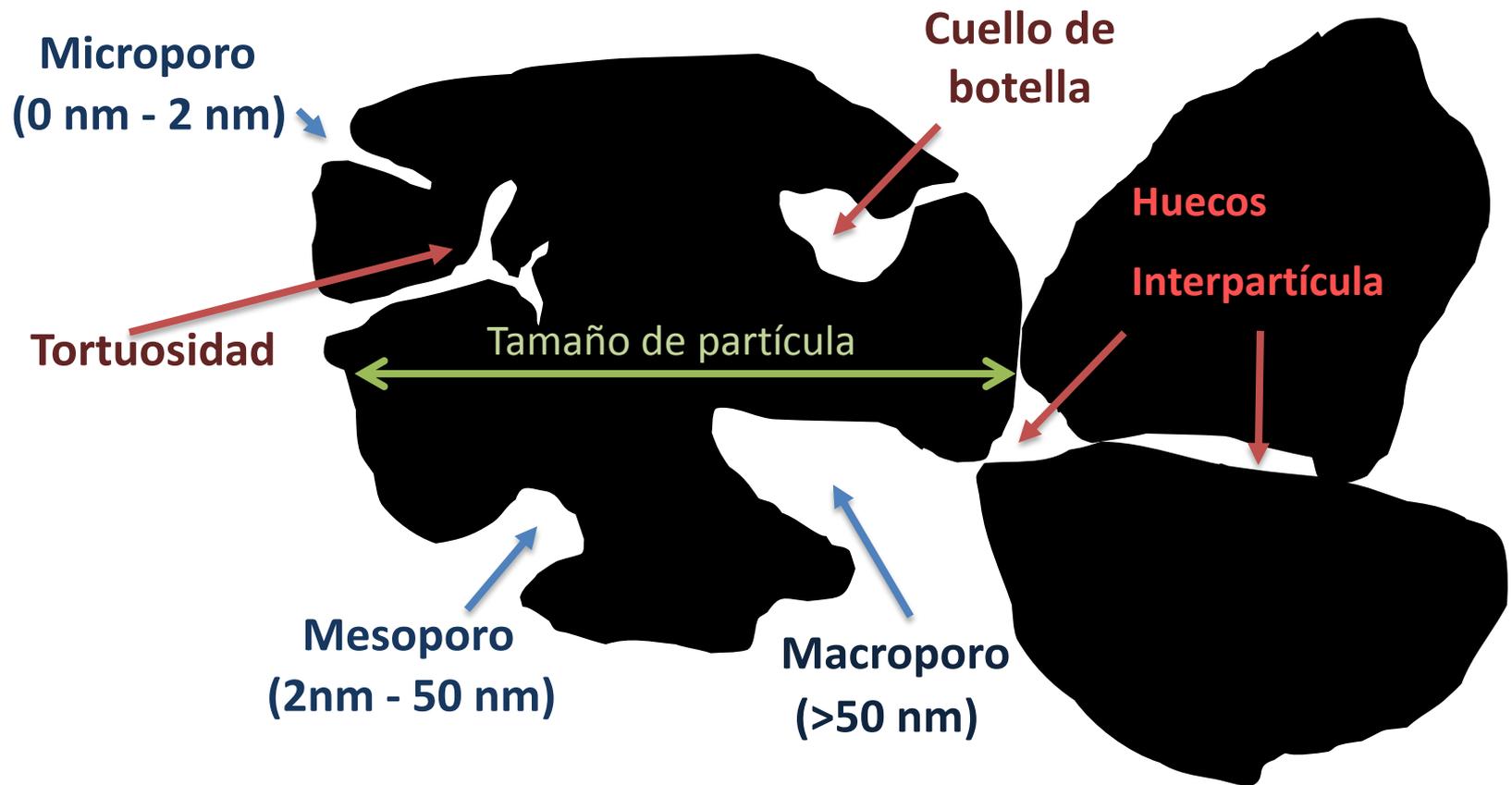
- ✓ **ÁREA SUPERFICIAL**
- ✓ **VOLUMEN DE MICROPORO**
- ✓ **VOLUMEN DE MESOPORO**
- ✓ **TAMAÑO MEDIO DE PORO**
- ✓ **DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO**

P/Po	V (cm ³ /g)
1,61E-02	21,491
2,82E-02	23,258
5,02E-02	25,4532
7,75E-02	27,5298
1,06E-01	29,3808
1,52E-01	32,0994
2,03E-01	35,0000
2,53E-01	37,9998
3,03E-01	41,1613
3,51E-01	44,6996
4,00E-01	48,5706
4,97E-01	58,6722
5,95E-01	74,5262
7,02E-01	101,1891
7,98E-01	115,2819
9,05E-01	128,7814
9,88E-01	156,5665

CATÁLISIS



TAMAÑO DE POROS

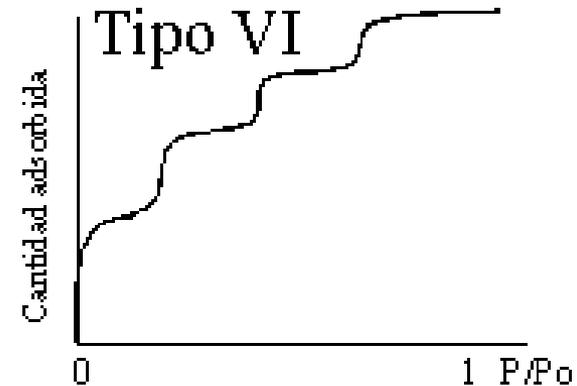
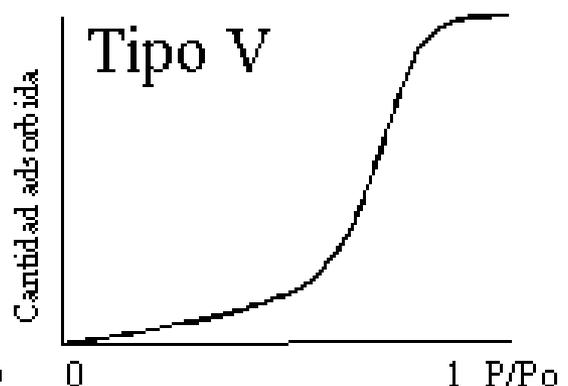
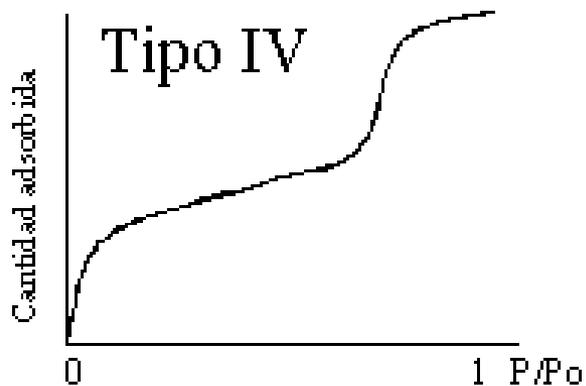
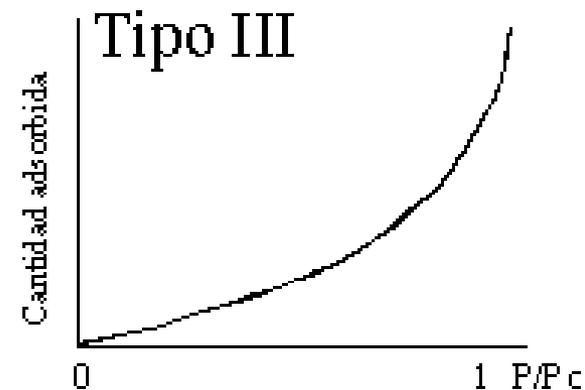
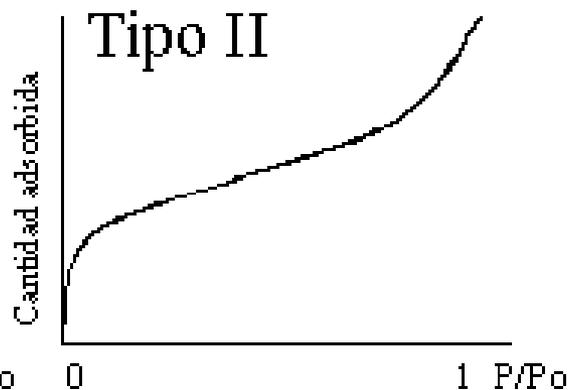
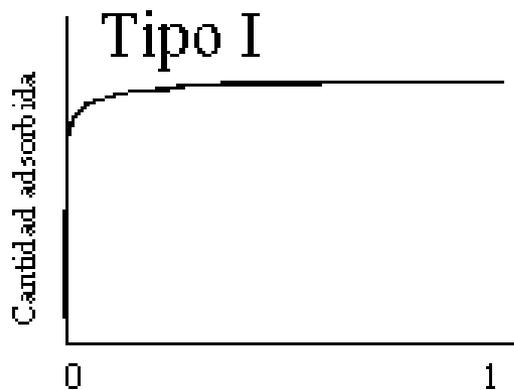


ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

SÓLIDOS
MICROPOROSOS

SÓLIDOS MACROPOROSOS
NO POROSOS

INTERACCIONES DÉBILES
GAS/SÓLIDO



SÓLIDOS
MESOPOROSOS

SÓLIDOS MESOPOROSOS
INTERACCIONES DÉBILES

SÓLIDOS NO POROSOS



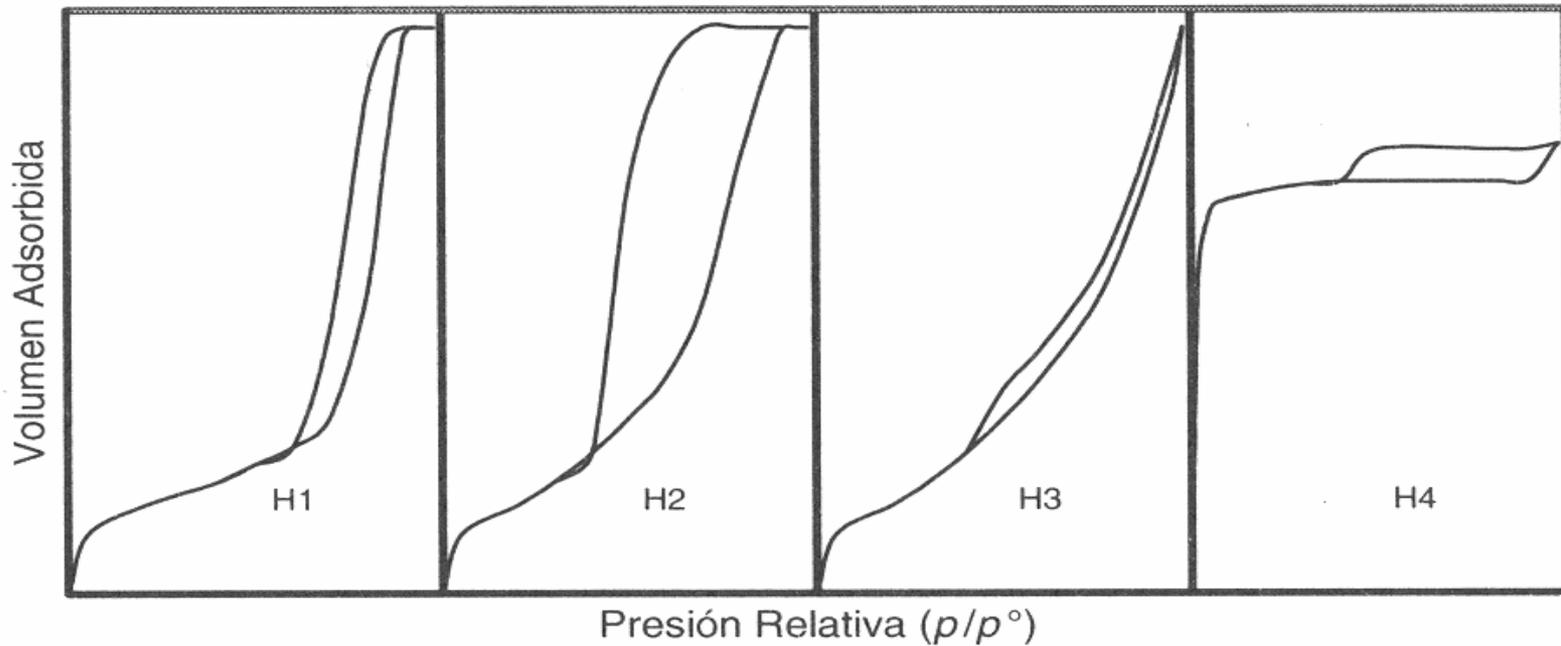
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

MATERIALES
POROSOS CON
DISTRIBUCIÓN
DE POROS
ESTRECHA

POROS DE
ACCESO
ESTRECHO Y
CUERPO DE
POROS ANCHOS

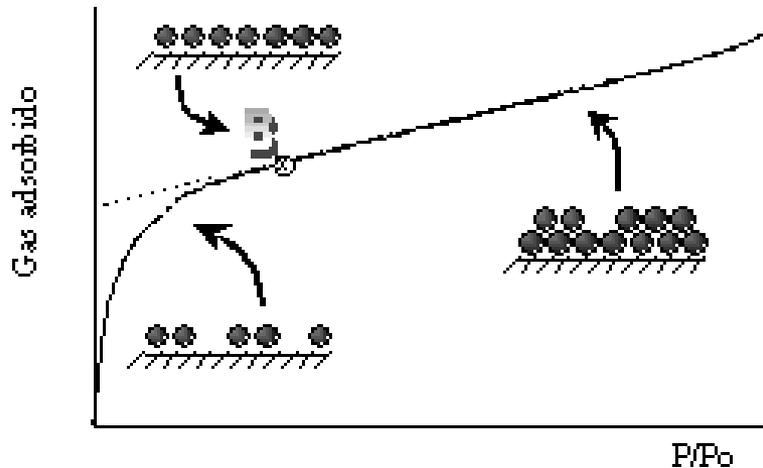
SIN ADSORCIÓN
LIMITADA A P
ALTAS.
MACROPOROS

MICRO-
POROSIDAD
JUNTO CON
POROS
LAMINARES



ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN N₂ A 77 K

ÁREA SUPERFICIAL



SUPOSICIONES DEL MÉTODO

ESTIMACIÓN DEL ÁREA DE UN SÓLIDO SI SE CONOCE:

1. LA CANTIDAD DE GAS ADSORBIDA PARA FORMAR LA MONOCAPA ($P/P_0 = 0,03-0,3$)
2. EL ÁREA QUE OCUPA CADA UNA DE ESTAS MOLÉCULAS.

ECUACIÓN BET

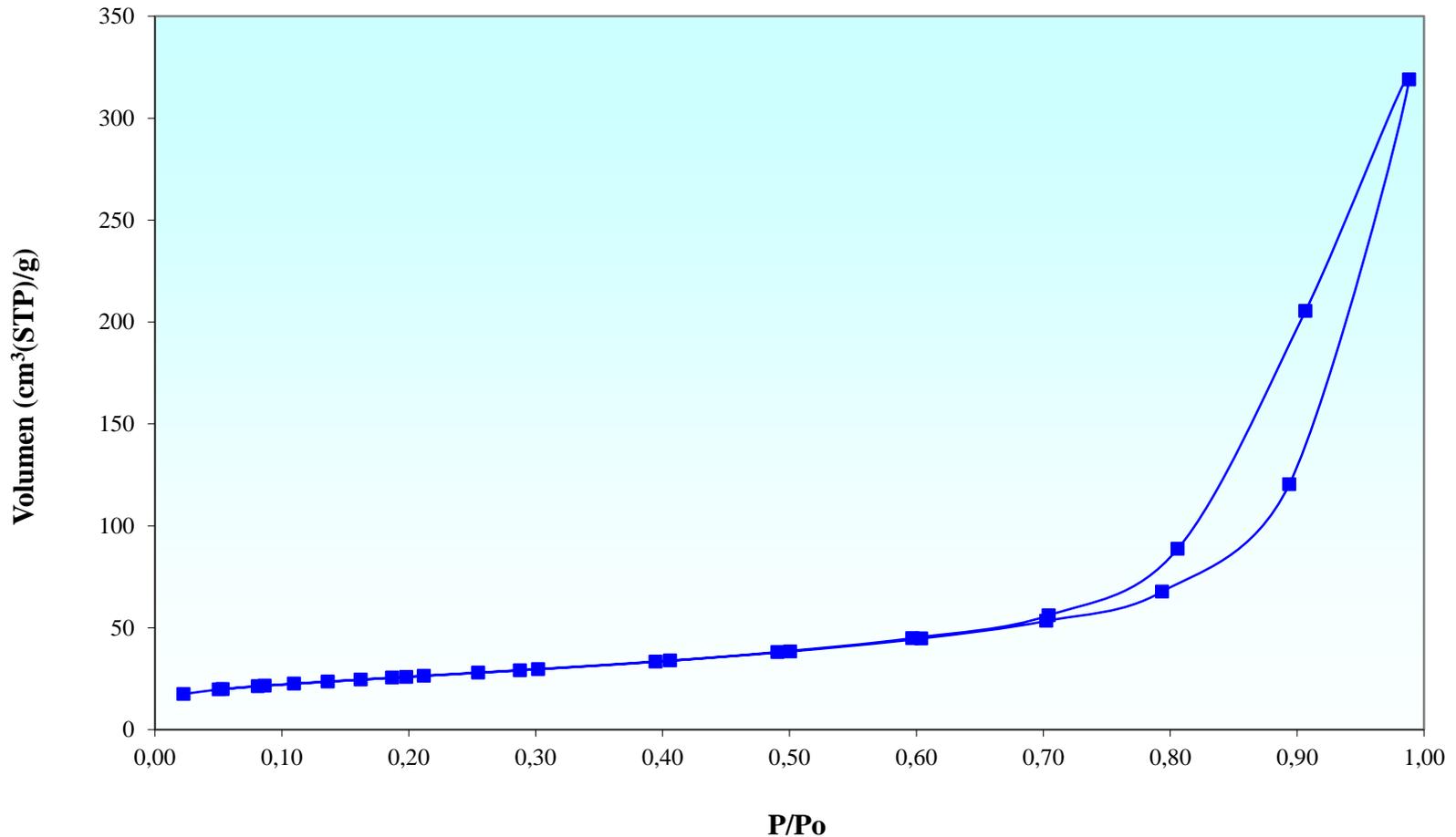
$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

P_0 : Presión de vapor de N₂ a la T de medida.

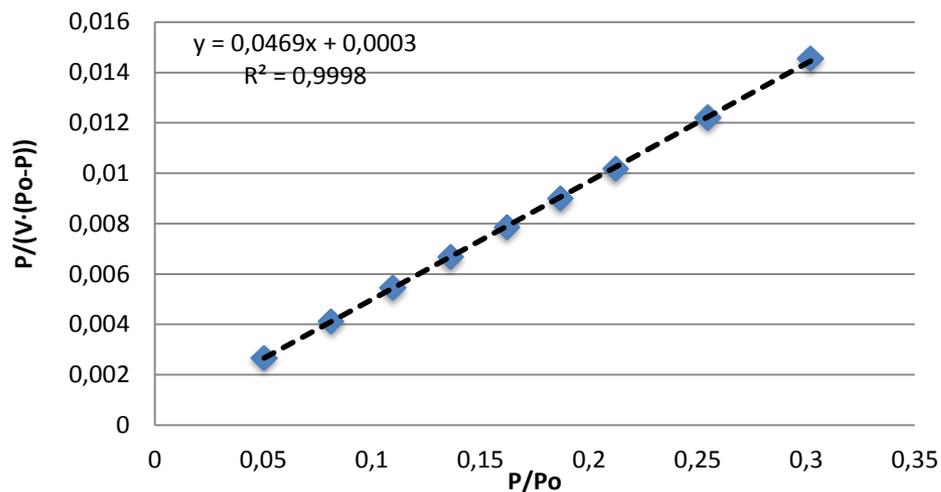
V : Volumen de N₂ adsorbido.

V_m : Volumen requerido para cubrir la superficie de una monocapa de adsorbato

C : Término asociado con el calor de adsorción de la primera monocapa.

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN N₂ A 77 KCATALIZADOR Pt/Al₂O₃

ISOTERMA TIPO V CON CICLO DE HISTÉRESIS H1: MATERIAL MESOPOROSO CON DISTRIBUCIÓN ESTRECHA DE POROS

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN N₂ A 77 KÁREA BET CATALIZADOR Pt/Al₂O₃

$$\frac{P/P_0}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

$$C: 157,33$$

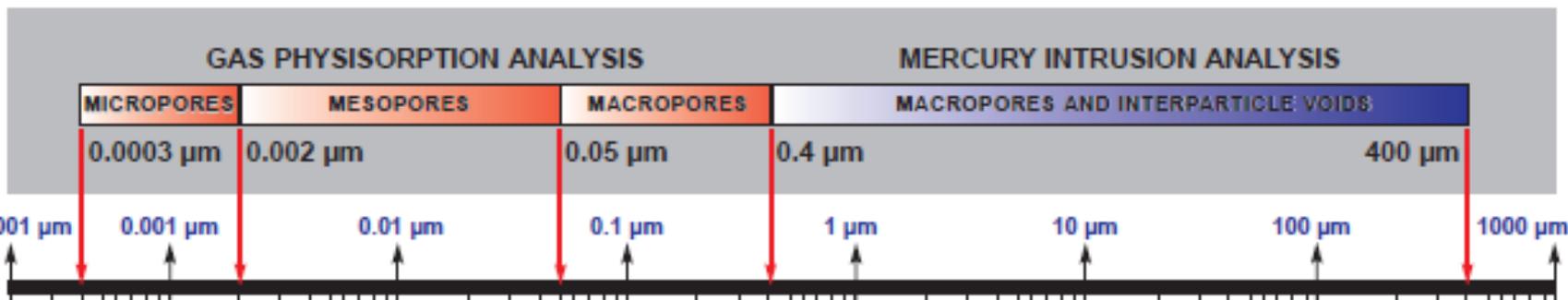
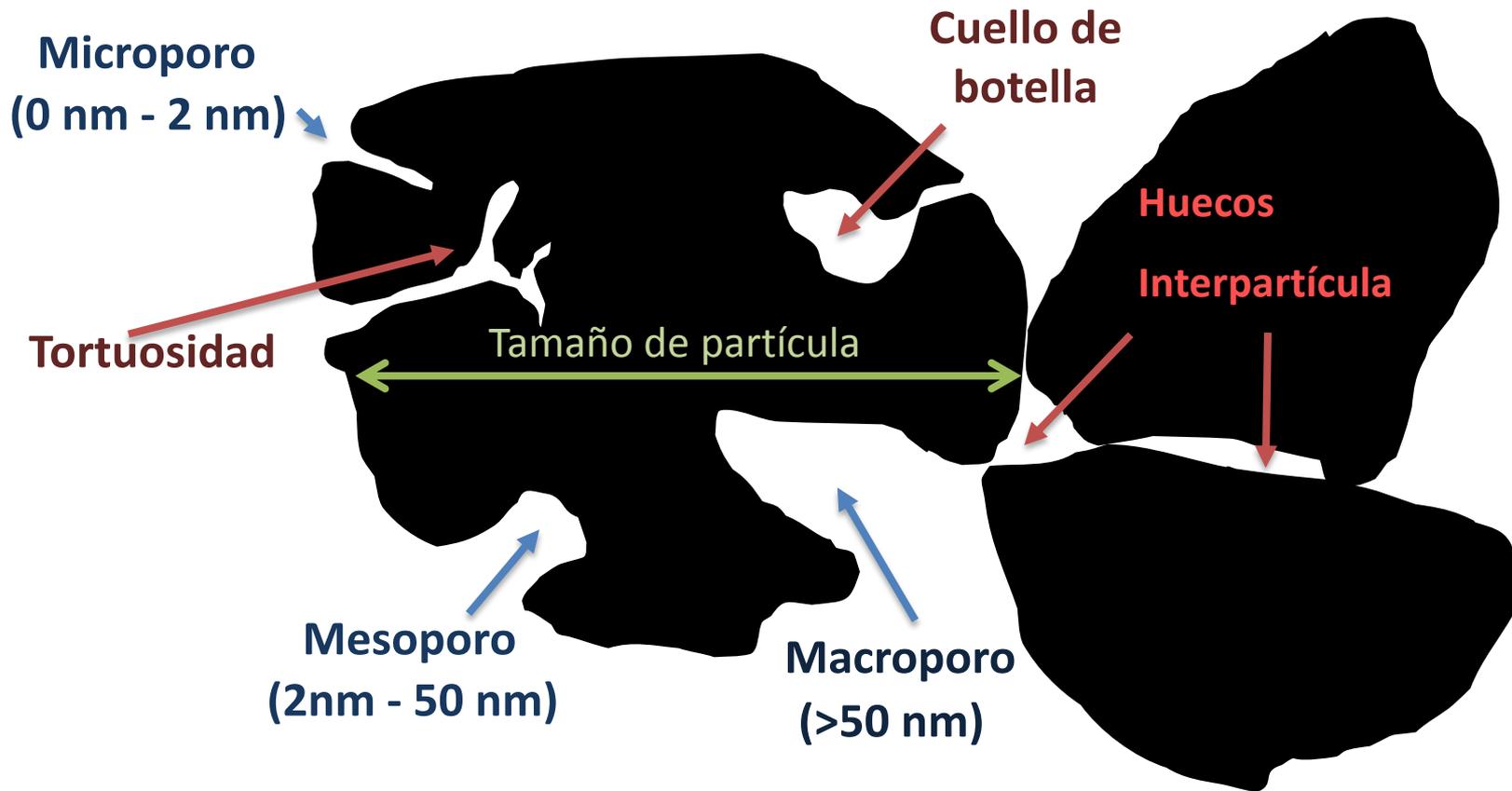
$$V_m: 21,18 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$S_{BET} = V_m \cdot \frac{N}{V_{N_2}} \cdot A$$

$$= 21,18 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}}{22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol}} \cdot 0,162 \frac{\text{nm}^2}{\text{molécula N}_2} \cdot \left(\frac{1\text{m}}{10^9 \text{ nm}} \right)^2$$

$$= 92,26 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

DISTRIBUCIÓN DE POROS



ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

*“ADSORCIÓN: condensación de gases en una superficie”
(Kayser, 1881)*

FUNDAMENTOS

- ✓ FENÓMENOS DE ADSORCIÓN DE GASES Y LÍQUIDOS EN LA INTERFASE ENTRE EL SÓLIDO OBJETO DEL ESTUDIO (ADSORBENTE) Y EL FLUIDO QUE SE ADSORBE (ADSORBATO).
- ✓ DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE POROS TENIENDO EN CUENTA QUE EL LLENADO DE LOS POROS CON EL GAS CONDENSADO SE PRODUCE A PRESIONES MÁS ELEVADAS QUE EL LLENADO DE LA MONOCAPA.



ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

*“ADSORCIÓN: condensación de gases en una superficie”
(Kayser, 1881)*

ADSORBATOS COMUNES

ADSORBATO	T (K)	P ₀ (mm Hg)	A (nm ² /molécula)
N ₂	77	760	0,162
CO ₂	273	26142	0,187
Ar	77	223,6	0,147
H ₂ O	298	2,4	0,125

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES

VOLUMEN DE POROS

ISOTERMA N₂ A 77K

LA ECUACIÓN DE KELVIN SUPONIENDO POROS CILINDRICOS:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot \sigma_{N_2} \cdot V_{N_2}}{r_K \cdot R \cdot T}$$

$$r_K = \frac{-9,53}{\ln \frac{P}{P_0}}$$

V_{N_2} : Volumen molar de N₂ adsorbido.

σ_{N_2} : Tensión superficial del líquido

r_K : radio de poro Kelvin

ISOTERMA CO₂ A 273 K: SÓLIDOS MICROPOROSOS (SE FAVORECE EL PROCESO DE DIFUSIÓN)

DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS (PORO CILINDRICO):

$$\bar{r} = \frac{2 \cdot \Delta V_p}{\Delta S} = \frac{N \cdot 2 \cdot (\pi \cdot r^2 \cdot L)}{N \cdot (2 \cdot \pi \cdot r \cdot L)}$$

ΔS : Área superficial diferencial asociada con un radio poro promedio

ΔV_p : Volumen de poro determinado sobre un intervalo estrecho de la isoterma.

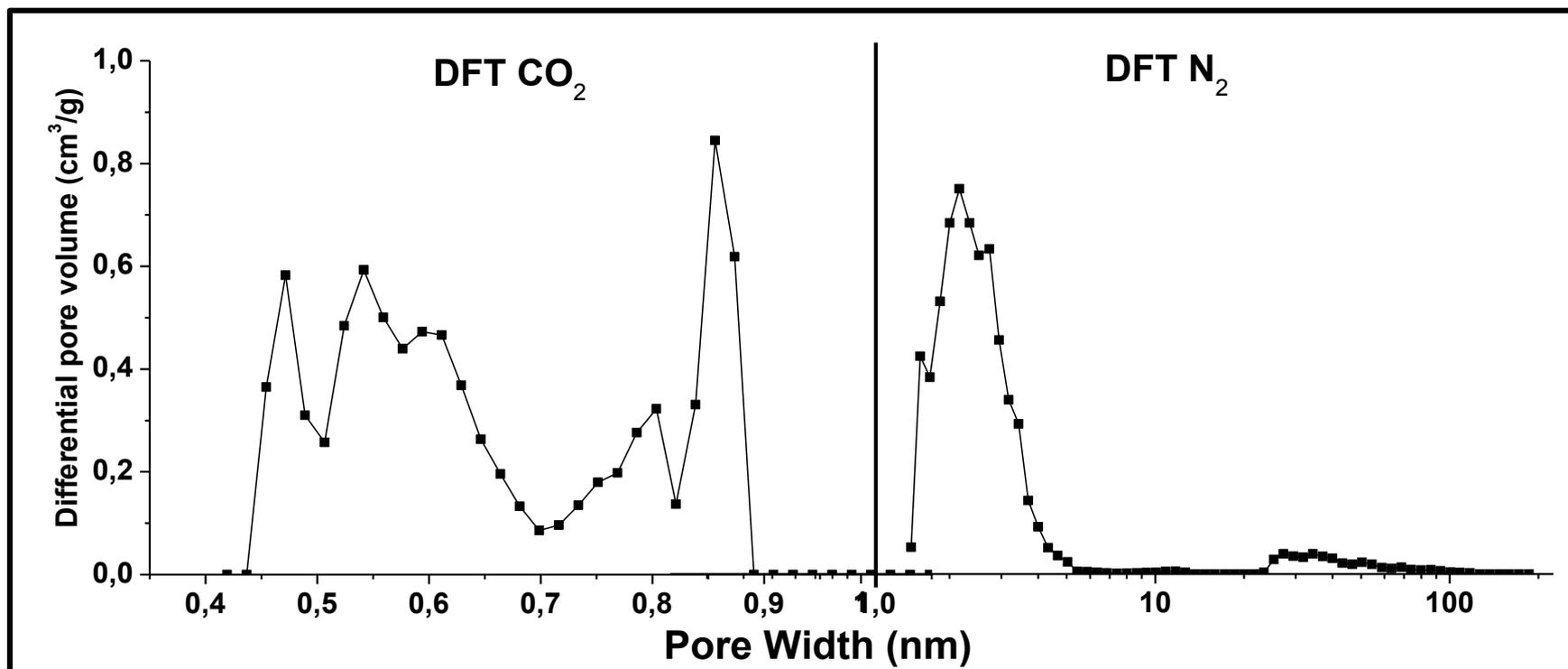
r : radio de poro Kelvin

N : número de poros/g sólido



ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE GASES

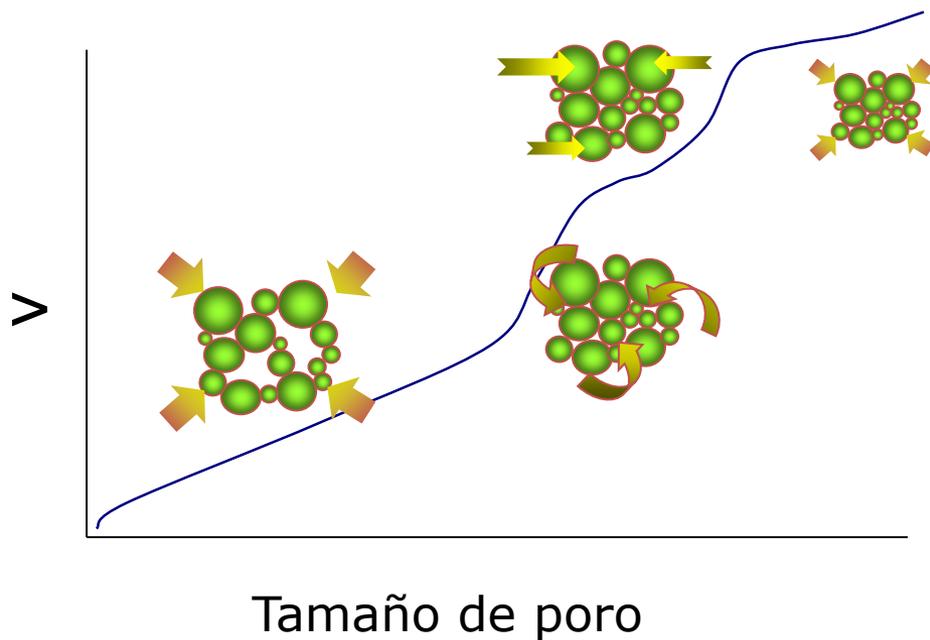
MICROPOROSIDAD CARBÓN ACTIVADO (SOPORTE CATALÍTICO)



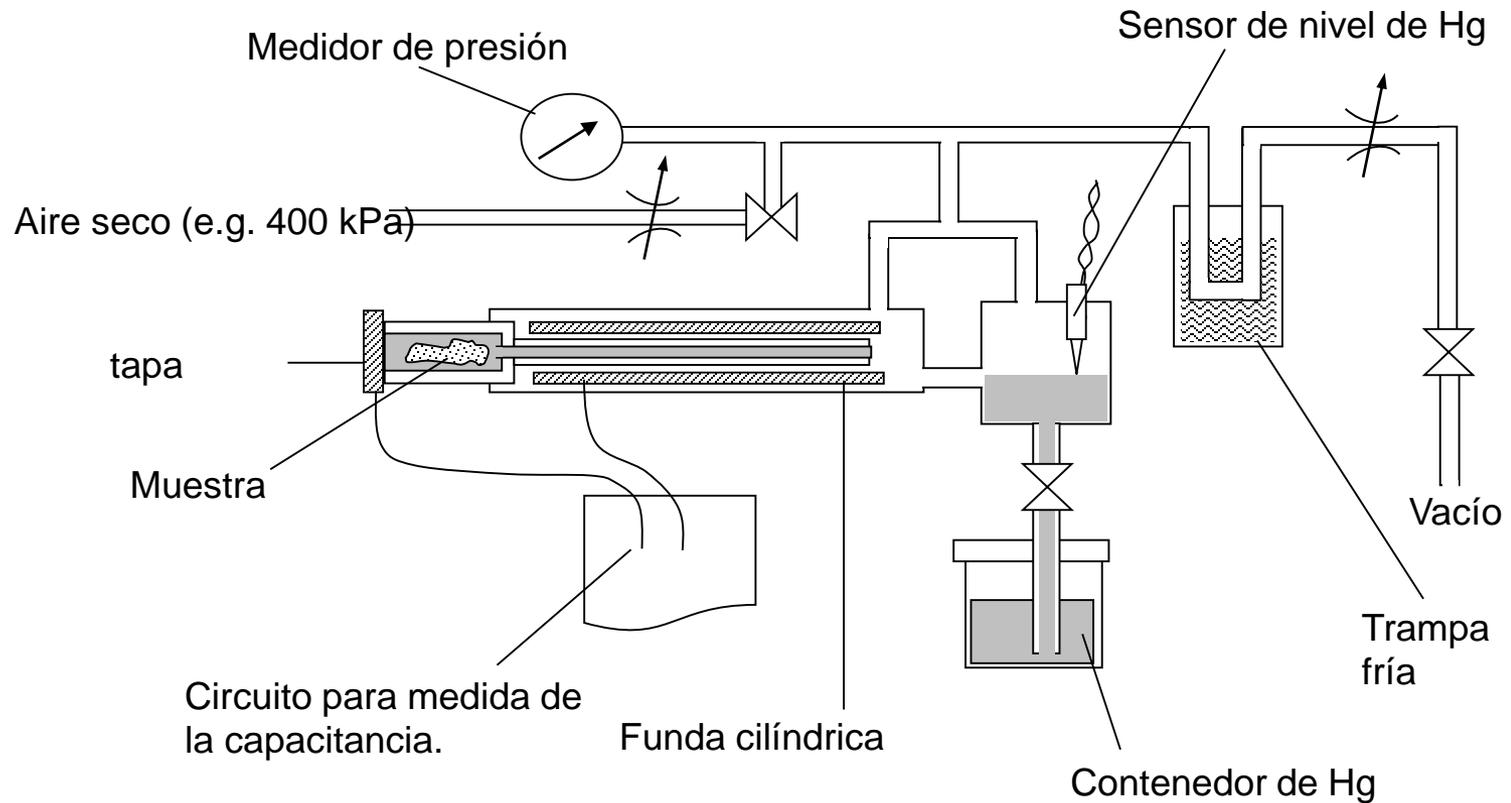
POROSIMETRIA DE MERCURIO

FUNDAMENTOS

✓ INTRUSIÓN FORZADA DE MERCURIO LÍQUIDO ENTRE LAS PARTÍCULAS Y EN LOS POROS PARA CARACTERIZAR LOS MATERIALES SÓLIDOS.



POROSIMETRIA DE MERCURIO



POROSIMETRIA DE MERCURIO

APLICACIONES

- ✓ DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA
- ✓ VOLUMEN DE MACROPOROS
- ✓ DISTRIBUCIÓN TAMAÑOS DE MACROPOROS
- ✓ POROSIDAD

ECUACIÓN DE WASHBURN

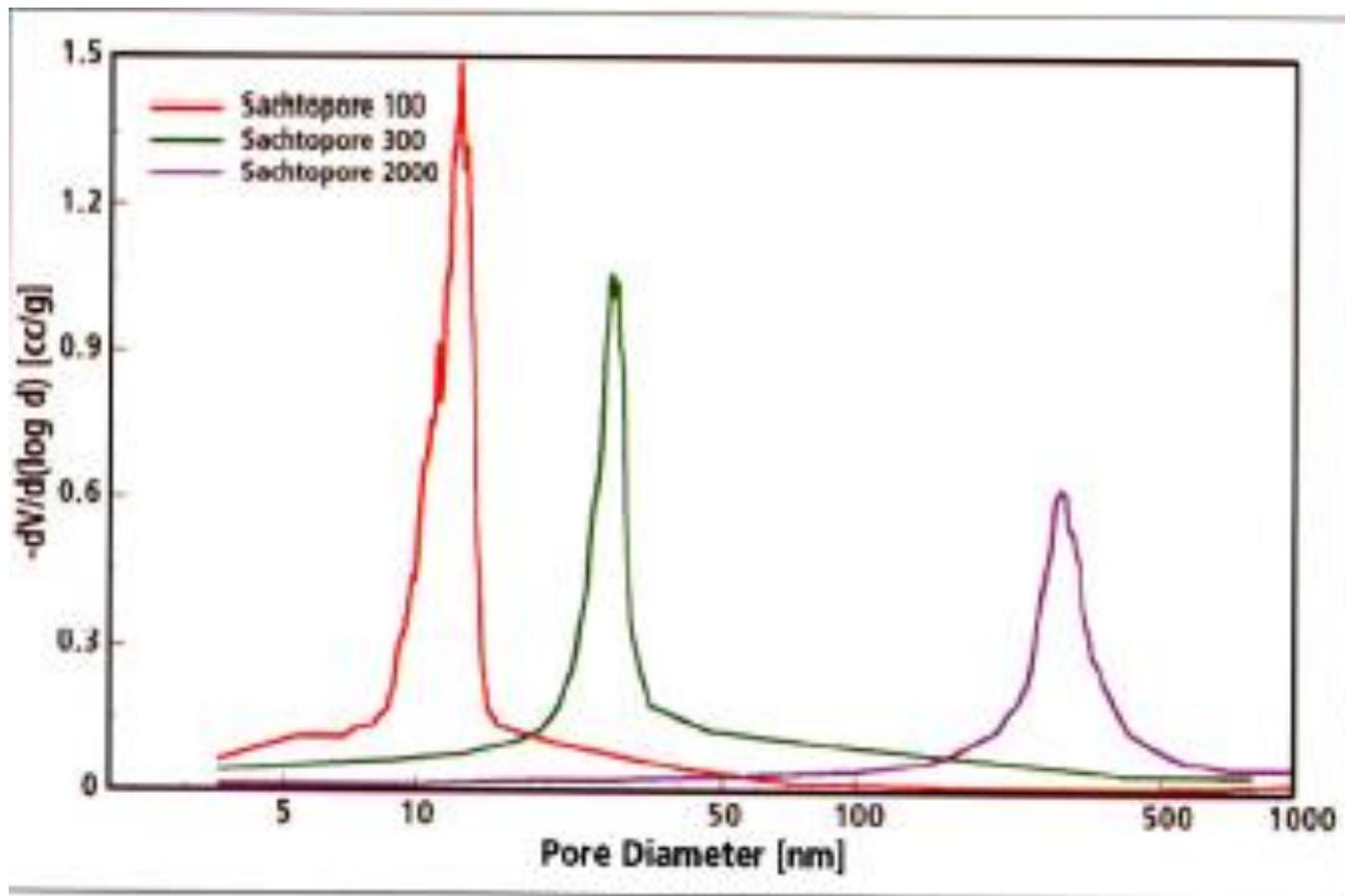
$$r = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P}$$

- P:** Presión aplicada (MPa) **r:** radio de poro (μm)
 γ : tensión superficial de Hg líquido (480 N/m)
 θ : ángulo de contacto entre el Hg y la muestra a medir (140°)



POROSIMETRIA DE MERCURIO

ÓXIDO DE TITANIO



TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

“CONOCIMIENTO DE LOS ATRIBUTOS PECULIARES DE UN MATERIAL DE MODO QUE PERMITA DISTINGUIRLO DE LOS DEMÁS”

TEXTURA

- ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES
- POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO

ESTRUCTURA

- MICROSCOPIA DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN
- DIFRACCIÓN DE RAYOS X
- ANÁLISIS TÉRMICO (TG, DSC)

COMPOSICIÓN

- ICP
- TXRF
- ANÁLISIS ELEMENTAL

COMPOSICIÓN SUPERFICIAL

- XPS
- QUIMISORCIÓN (TPD, TPR, TPO)

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM y TEM

“Permite obtener información local del espécimen estudiado”

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

- ✓ RESOLUCIÓN: INFORMACIÓN DE ÁREAS DE TAMAÑO INFERIOR A 10 nm.
- ✓ SUPERFICIE DE OBJETOS MASIVOS
- ✓ GRAN PROFUNDIDAD DE CAMPO
- ✓ CANTIDAD DE MUESTRA $< 10^{-16}$ g
- ✓ XDES: ANÁLISIS QUÍMICO

APLICACIONES

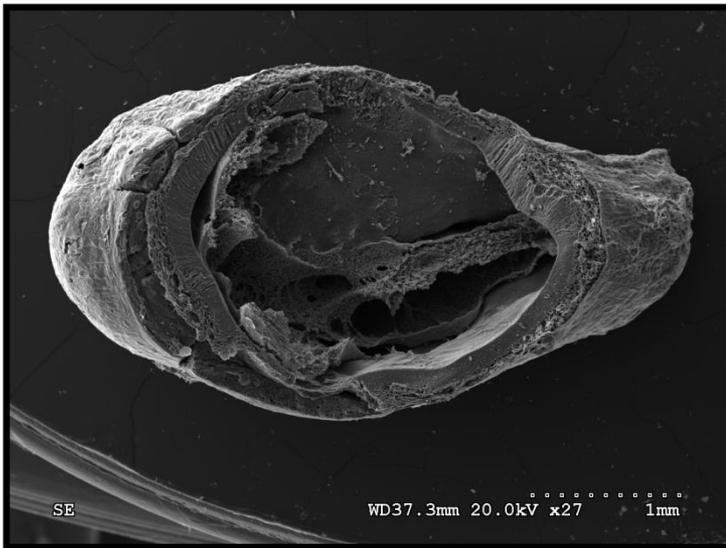
- ✓ ESTUDIO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL



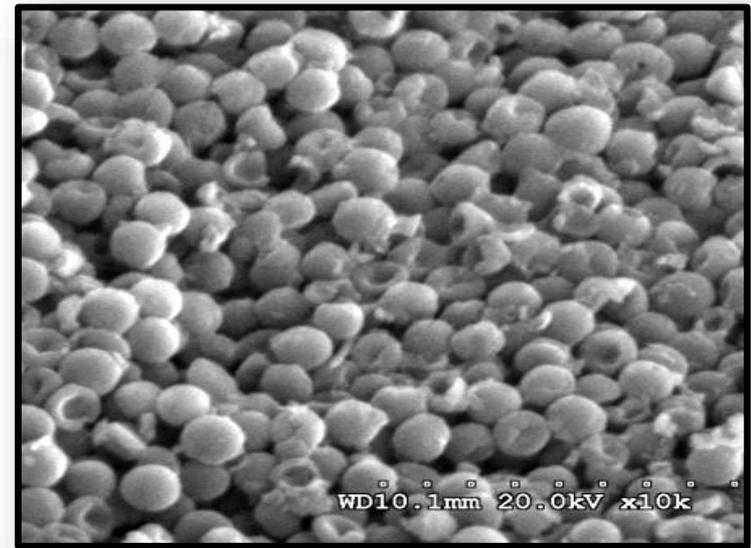
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

**SOPORTE CATALÍTICO A
PARTIR DE PEPITAS DE UVA**



**MICROESFERAS DE
CARBONO**



MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

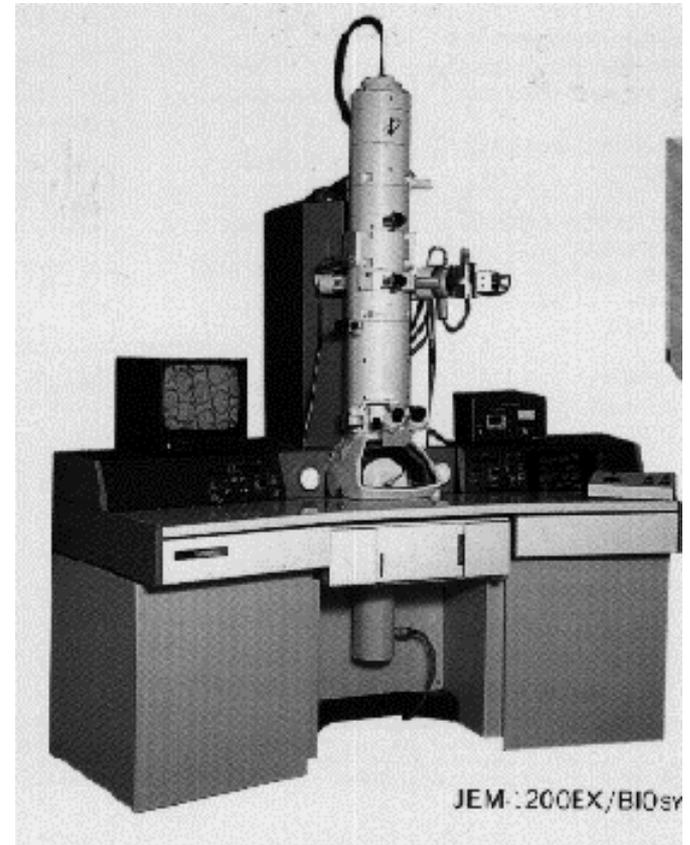
“Permite obtener información local del espécimen estudiado”

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

- ✓ RESOLUCIÓN : INFORMACIÓN DE ÁREAS DE TAMAÑO INFERIOR A 1 nm.
- ✓ PELÍCULAS DELGADAS
- ✓ CANTIDAD DE MUESTRA $< 10^{-16}$ g
- ✓ XDES: ANÁLISIS QUÍMICO

APLICACIONES

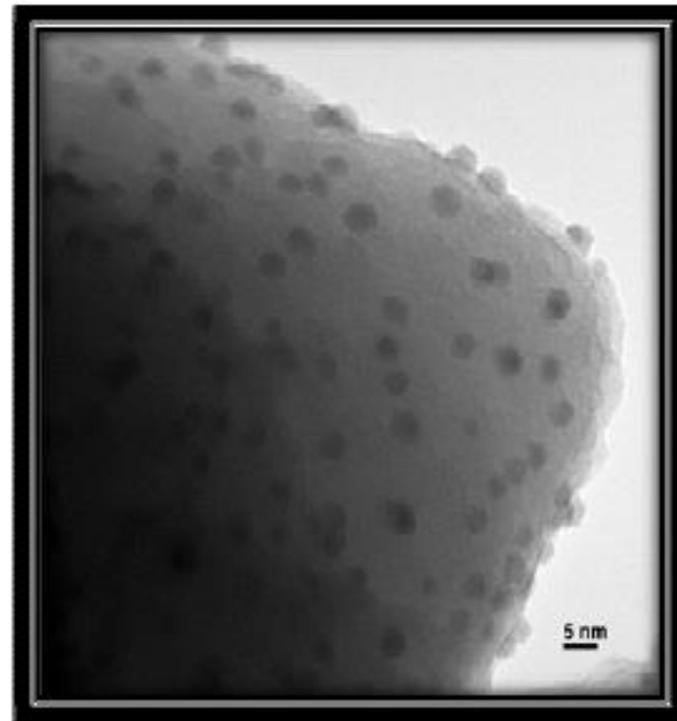
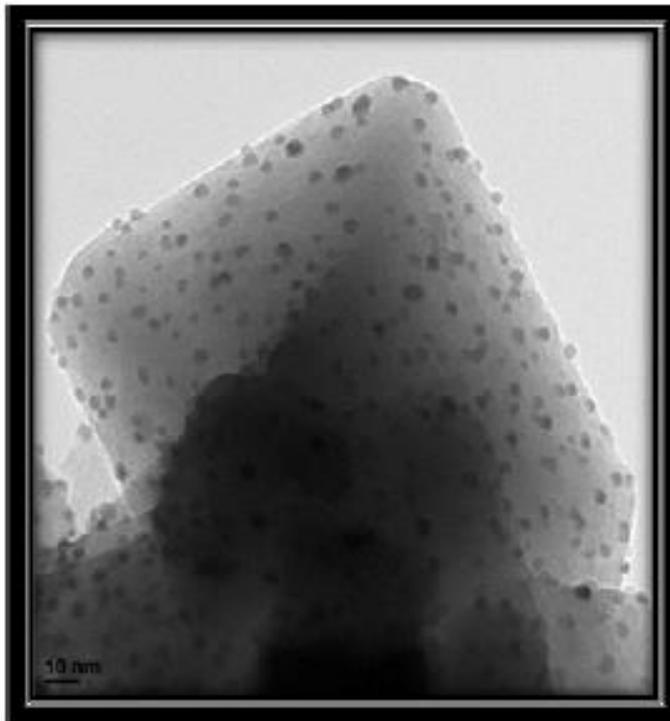
- ✓ TAMAÑOS DE PARTÍCULA
- ✓ ORIENTACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE CRISTALES



MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

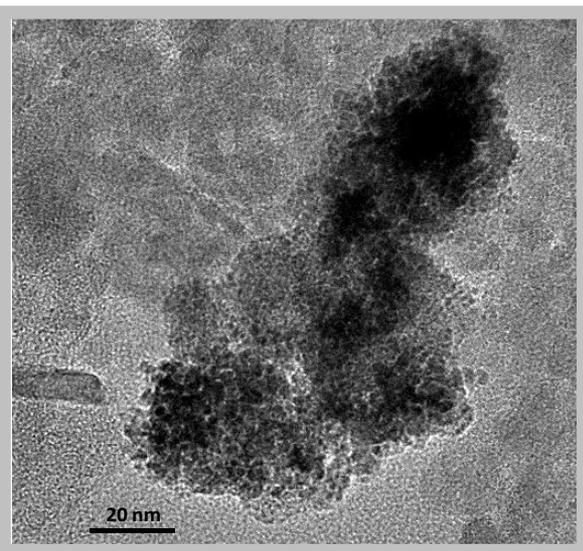
$\text{Au}_2\text{O}_3/\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$



MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

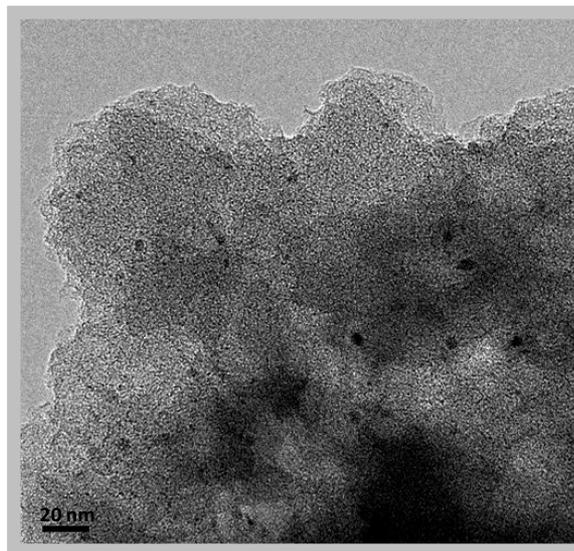
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

CATALIZADOR Rh/CA

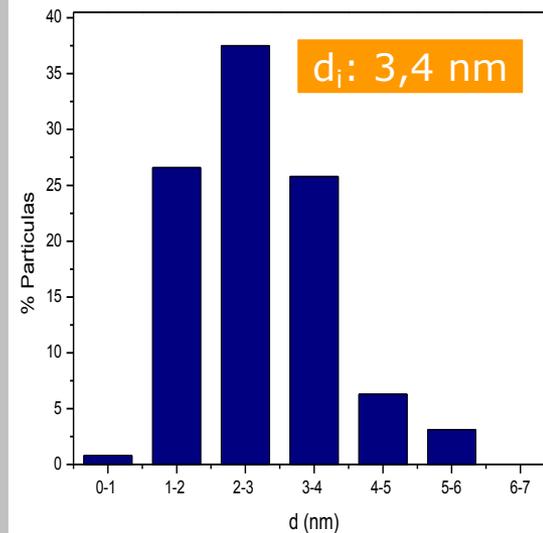


**AGLOMERACIÓN DE
PARTÍCULAS**

CATALIZADOR Pd/CA



TAMAÑO DE PARTÍCULA (> 200)

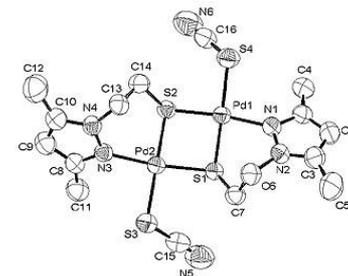


$$\bar{d}_i = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}$$

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

FUNDAMENTOS

- ✓ **TÉCNICA BASADA EN LAS INTERFERENCIAS CONSTRUCTIVAS QUE SE DETECTAN CUANDO SE HACE INCIDIR UN HAZ DE RAYOS X DE UNA CIERTA LONGITUD DE ONDA (DEL ORDEN DE LAS DISTANCIAS INTERATÓMICAS DEL SÓLIDO QUE SE QUIERE ESTUDIAR).**
- ✓ **LOS ÁNGULOS DE DESVIACIÓN ÍNTIMAMENTE RELACIONADOS CON LA DISTANCIA ENTRE PLANOS DE LAS REDES CRISTALINAS.**
- ✓ **EL DIAGRAMA DE DIFRACCIÓN (DIFRACTOGRAMA) ES CARACTERÍSTICO DE LA DISPOSICIÓN U ORDENAMIENTO DE LOS ÁTOMOS QUE COMPONEN UNA SUSTANCIA.**



DIFRACCIÓN DE RAYOS X

APLICACIONES

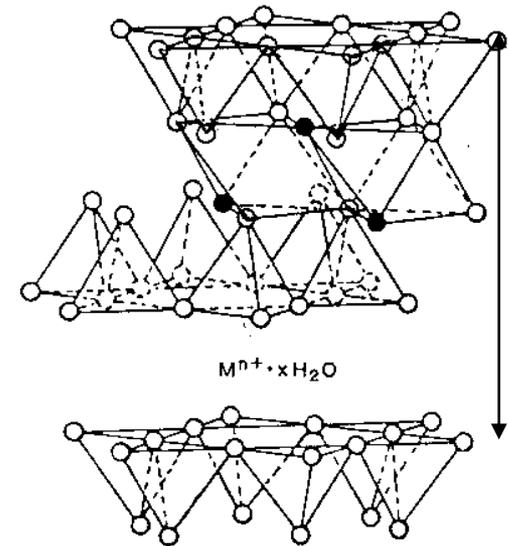
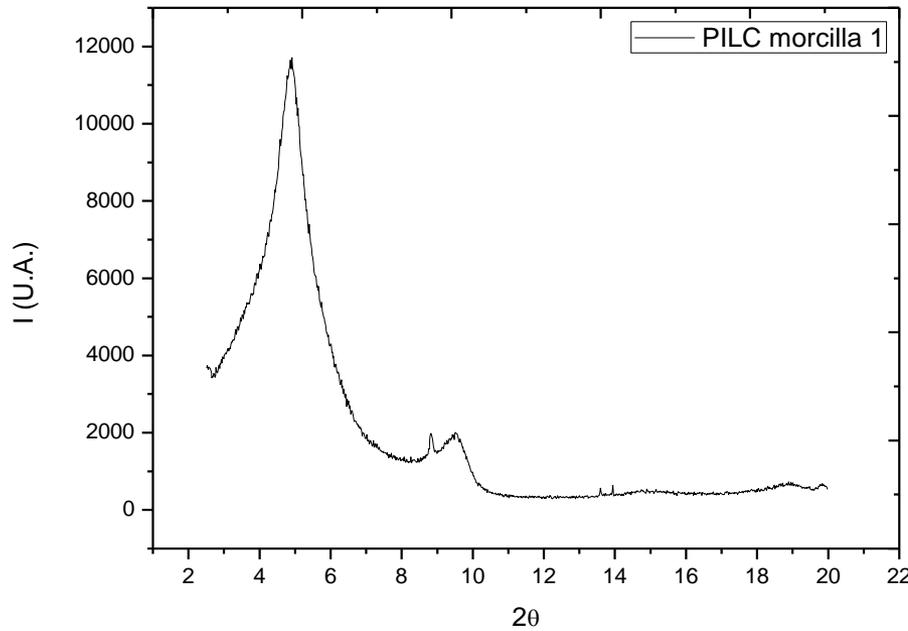
✓ ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE UNA MUESTRA CRISTALINA:

- SEÑAL DE DIFRACCIÓN EMITIDA POR UN SÓLIDO CRISTALINO ES LA HUELLA DE SU ESTRUCTURA (IDENTIFICACIÓN CUALITATIVA DE COMPUESTOS CRISTALINOS).
- LA INTENSIDAD DE LAS LÍNEAS DE DIFRACCIÓN ES FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS DIFERENTES FASES CRISTALINAS.
- ORDENACIÓN Y ESPACIADO DE LOS ÁTOMOS (PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MATERIALES)
- TAMAÑO DE CRISTAL.

CATÁLISIS

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

SOPORTE CATALÍTICO: ARCILLA PILAREADA

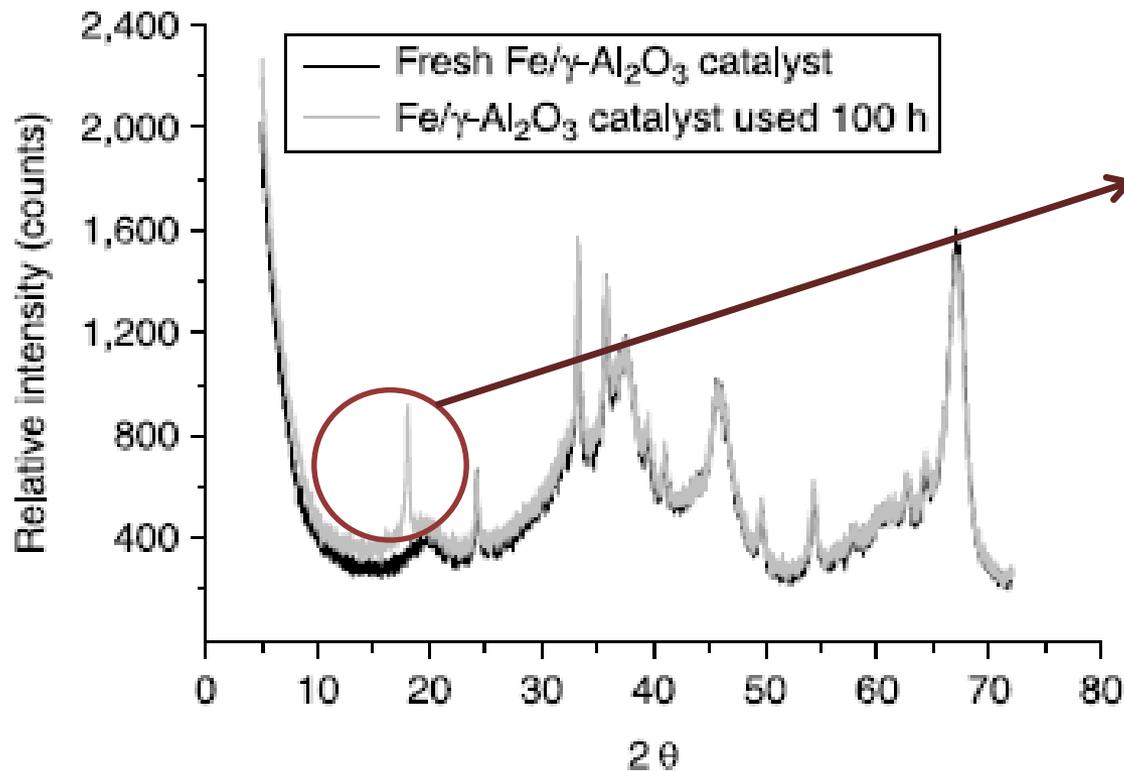


LEY DE BRAGG $d_{001}(\text{Å}) = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)}$

- ✓ ESPACIADO INTERLAMINAR
- ✓ ESPESOR CAPA DE ARCILLA



DIFRACCIÓN DE RAYOS X

CATALIZADORES Fe/Al₂O₃

SE DETECTAN CAMBIOS EN
LA ESTRUCTURA:
DEPOSICIÓN DE MATERIAL
CARBONOSO

ANÁLISIS TÉRMICO

“Grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y /o de sus productos de reacción en función de la variación de temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado”

- ✓ LA TÉCNICA DEBE MEDIR UNA PROPIEDAD FÍSICA.
- ✓ LA MEDIDA TIENE QUE VENIR EXPRESADA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.
- ✓ LA MEDIDA DEBE HACERSE EMPLEANDO UN PROGRAMA CONTROLADO DE TEMPERATURA.

TGA

DSC

TPR

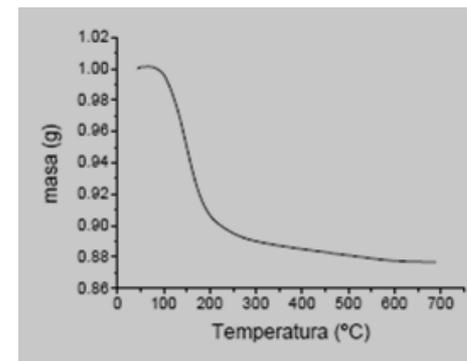
TPD

TPO

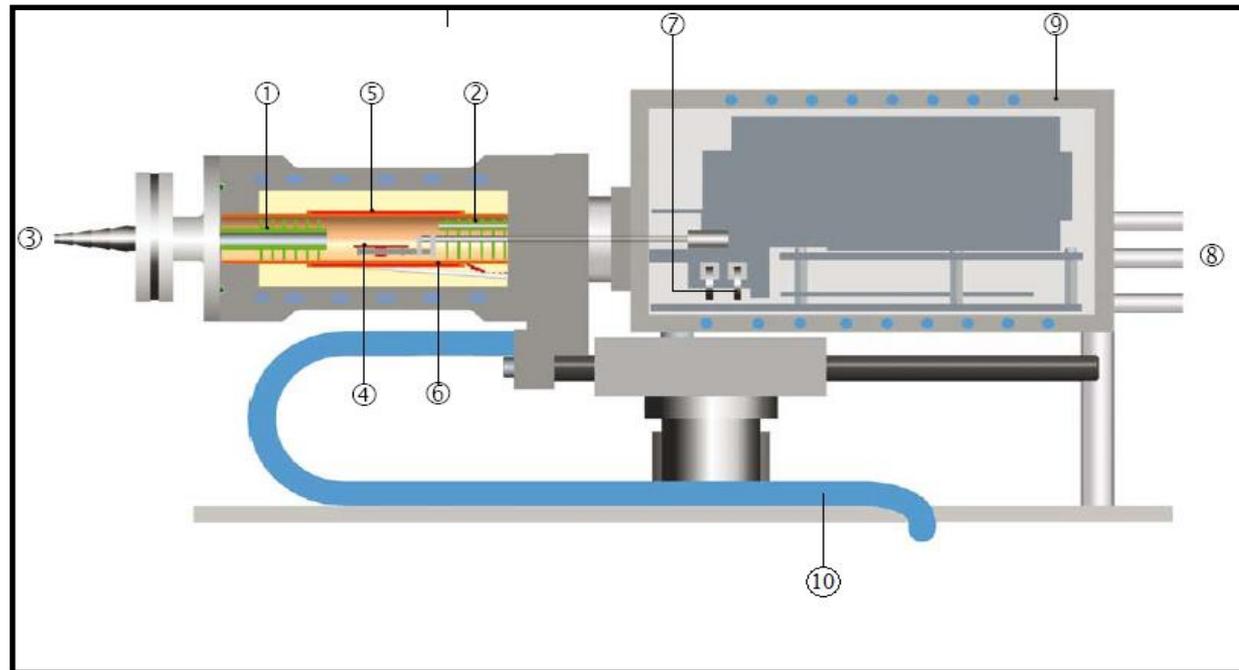
ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO: TGA

FUNDAMENTOS

- ✓ DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA O GANANCIA DE MASA DE UN SÓLIDO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.
- ✓ DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA Y LA COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA ORIGINAL, INTERMEDIOS, RESIDUO.
- ✓ ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO ISOTÉRMICO O DINÁMICO.
- ✓ FACTORES: VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO, ATMÓSFERA A LA QUE SE REALIZA EL ANÁLISIS.



ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO: TGA



1. Deflectores
2. Capilar de gas reactivo
3. Gas de salida
4. Sensores de temperatura
5. Horno
6. Sensor de temperatura del horno
7. Microbalanza
8. Conector de gas de purga y de protección
9. Cámara de la balanza
10. Sistema de refrigeración

ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO: TGA

APLICACIONES

- ✓ ESTABILIDAD TÉRMICA DE MATERIALES
- ✓ ESTABILIDAD FRENTE A OXIDACIÓN
- ✓ COMPOSICIÓN DE UN SISTEMA MULTICOMPONENTE
- ✓ ESTUDIO DE DESCOMPOSICIÓN CINÉTICA
- ✓ EFECTO DE ATMÓSFERAS REACTIVAS Y/O CORROSIVAS EN DISTINTOS MATERIALES.
- ✓ CONTENIDO EN HUMEDAD Y/O VOLÁTILES EN DISTINTOS MATERIALES.

CATÁLISIS

ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO: TGA

ASH - Bloc de notas

Archivo Edición Formato Ver Ayuda

ASH 13.04.2010 16:10

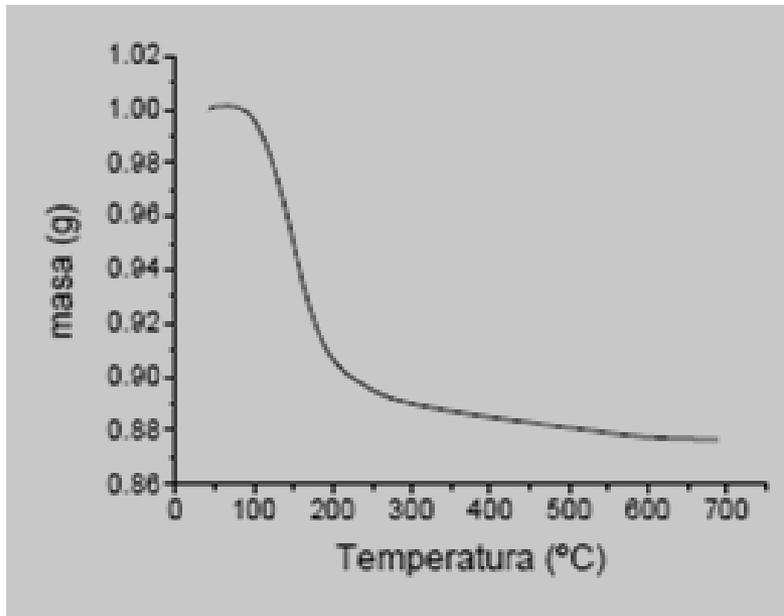
Curve Name:
ash_aire_pi_4004, 13.04.2010 16:10:12

Curve Values:

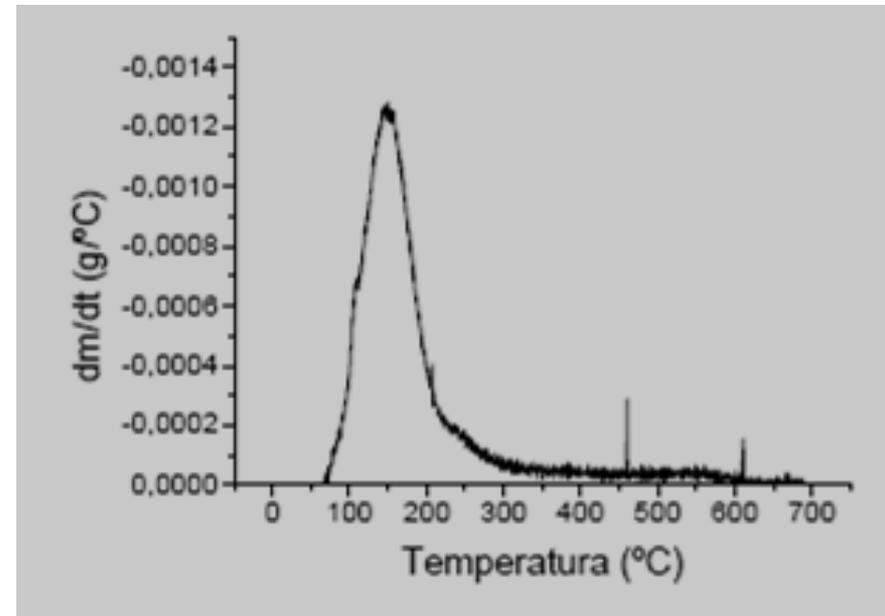
Index	t [s]	Ts [°C]	Tr [°C]	Value [mg]
0	0	36.148	35	13.1816
1	60	53.8927	45	13.1086
2	120	65.1482	55	12.9981
3	180	75.3827	65	12.8794
4	240	85.6074	75	12.7751
5	300	95.8359	85	12.6847
6	360	106.059	95	12.6101
7	420	116.276	105	12.5459
8	480	126.508	115	12.5033
9	540	127.23	120	12.4777
10	600	123.239	120	12.4784
11	660	123.729	120	12.487
12	720	123.928	120	12.5006
13	780	123.995	120	12.5139
14	840	124	120	12.5269
15	900	124.009	120	12.5395
16	960	124.001	120	12.5525
17	1020	124.029	120	12.5653
18	1080	124.032	120	12.5777
19	1140	124.025	120	12.5899
20	1200	124.035	120	12.6009
21	1260	124.049	120	12.612
22	1320	124.067	120	12.623

ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO: TGA

TERMOGRAMA



DERIVADA DEL TERMOGRAMA



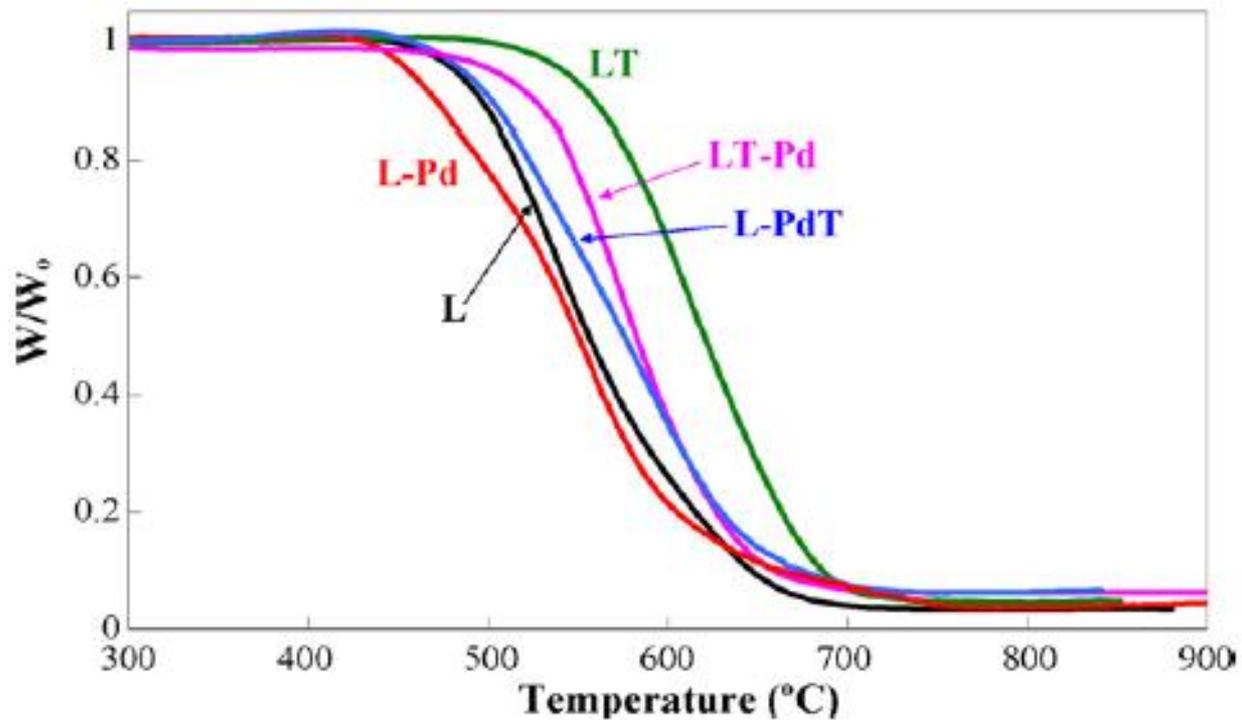
- ✓ TEMPERATURA A LA QUE LA VELOCIDAD DE PERDIDA DE MASA ES MÁXIMA
- ✓ ÁREA DE PICO PROPORCIONAL A LA PÉRDIDA DE MASA

ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMÉTRICO: TGA

TERMOGRAMA: RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN

CARBONES
ACTIVADOS (L, LT)

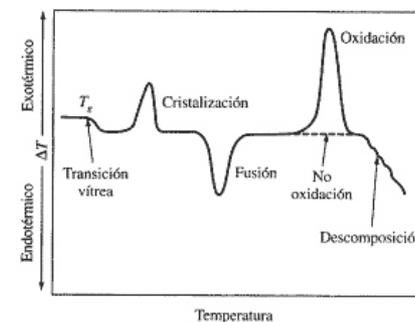
CATALIZADORES DE Pd/CA
(L-Pd, LT-Pd, L-PdT)



CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

FUNDAMENTOS

- ✓ MEDIDA DE LA DIFERENCIA ENTRE LA CANTIDAD DE CALOR ABSORBIDO O DESPRENDIDO ENTRE UNA SUSTANCIA Y UNA MUESTRA DE REFERENCIA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA CUANDO AMBAS SON SOMETIDAS A UN CALENTAMIENTO A VELOCIDAD CONSTANTE
- ✓ LA DIFERENCIA DE TEMPERATURA OBSERVADA SE TRADUCE EN UN FLUJO DE CALOR.
- ✓ MEDIDA DE TRANSICIONES ENDOTÉRMICAS Y EXOTÉRMICAS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.



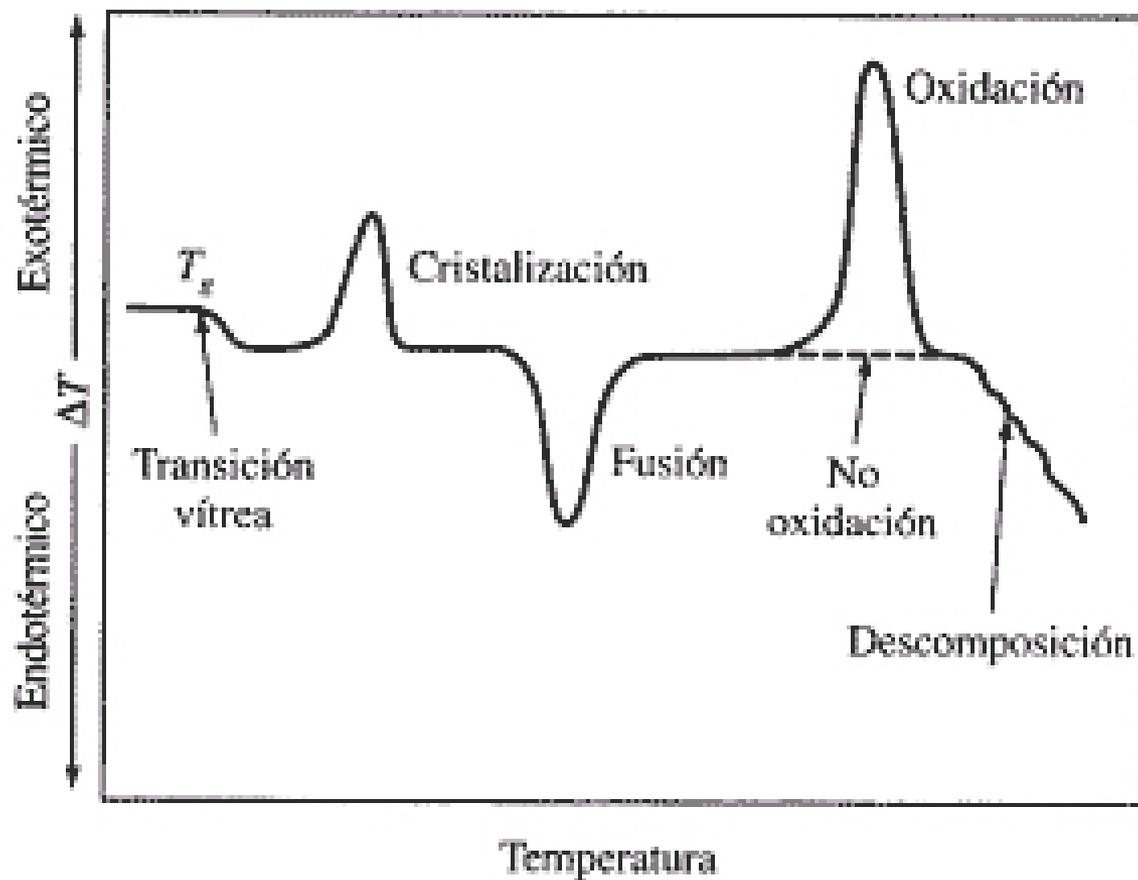
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

APLICACIONES

- ✓ DETERMINACIÓN DE CALOR DE ADSORCIÓN, DE REACCIÓN, DE POLIMERIZACIÓN, DE SUBLIMACIÓN, DE TRANSICIÓN.
- ✓ ESTUDIO DE TRANSICIONES DE PRIMER ORDEN: FUSIÓN, SOLIDIFICACIÓN, CRISTALIZACIÓN.
- ✓ IDENTIFICACIÓN DE POLÍMEROS.
- ✓ ESTUDIO DE POLÍMEROS: CURADO, TRANSICIONES VÍTREAS, FUSIÓN, GRADO DE CRISTALINIDAD.
- ✓ REACCIONES QUÍMICAS

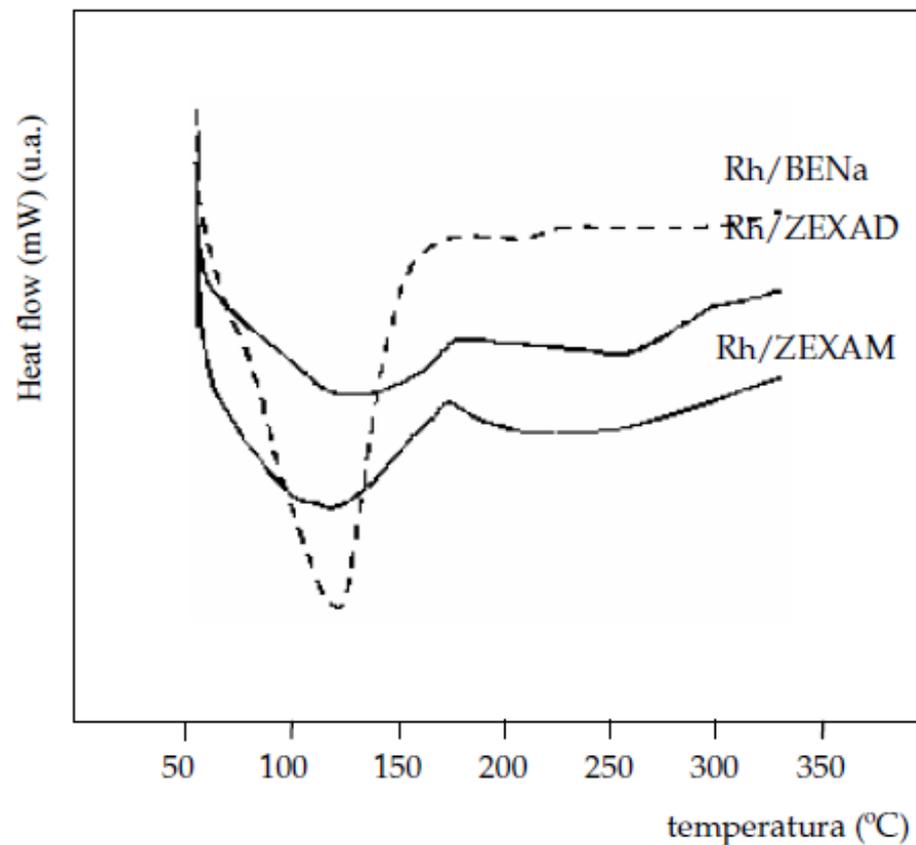
CATÁLISIS

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)



CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

ZEOLITAS DOPADAS CON Rh



PICO ENDOTÉRMICO ASOCIADO A LA REDUCCIÓN DEL METAL

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

“CONOCIMIENTO DE LOS ATRIBUTOS PECULIARES DE UN MATERIAL DE MODO QUE PERMITA DISTINGUIRLO DE LOS DEMÁS”

TEXTURA

- ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES
- POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO

ESTRUCTURA

- MICROSCOPIA DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN
- DIFRACCIÓN DE RAYOS X
- ANÁLISIS TÉRMICO (TG, DSC)

COMPOSICIÓN

- ICP
- TXRF
- ANÁLISIS ELEMENTAL

COMPOSICIÓN SUPERFICIAL

- XPS
- QUIMISORCIÓN (TPD, TPR, TPO)

ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

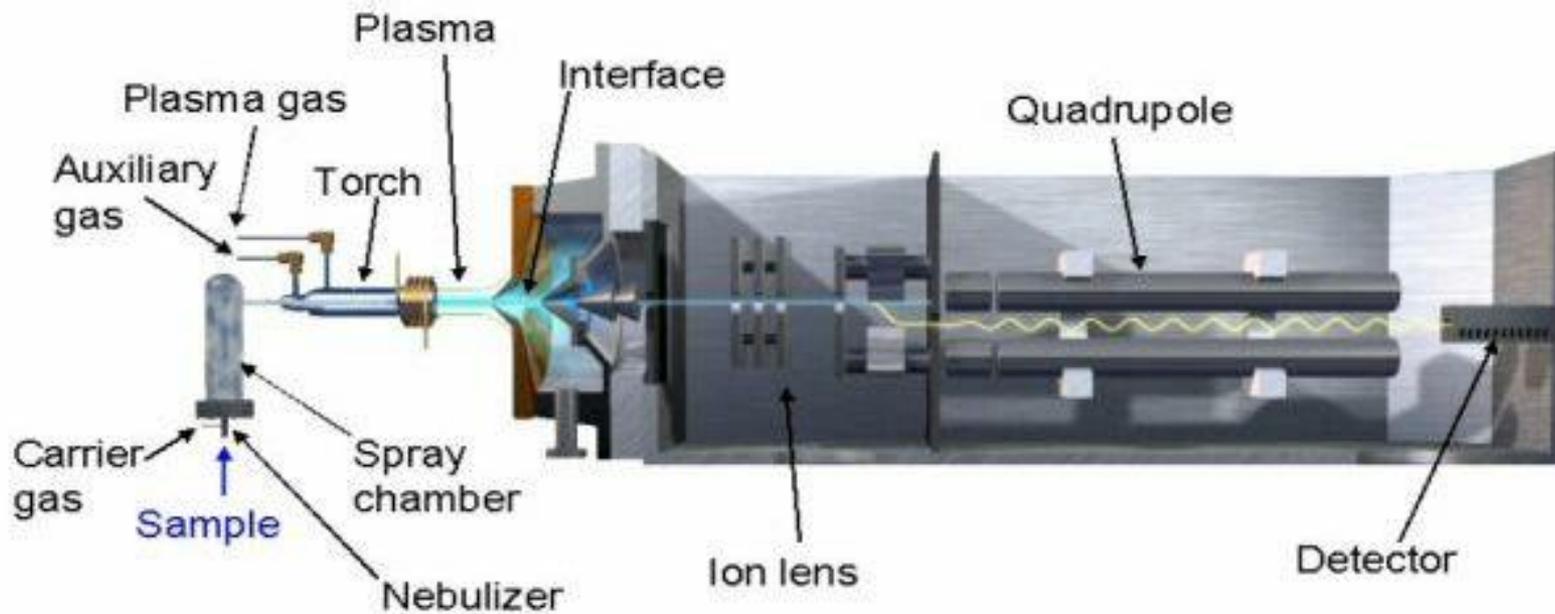
“Técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar la mayoría de los elementos de la tabla periódica ”

FUNDAMENTOS

- ✓ VAPORIZACIÓN E IONIZACIÓN DE UNA MUESTRA LÍQUIDA.
- ✓ IONES VAPORIZADOS PASAN AL ESPECTRÓMETRO DE MASAS DONDE SON SEPARADOS MEDIANTE UN ANALIZADOR Y DETECTADOS.
- ✓ LÍMITES DE DETECCIÓN: ppb-ppt

Elemento	Límite Detección	Elemento	Límite Detección
U, Cs, Bi	< 10 ppt	Cl, Cu, Mn	100-200
Ag, Be, Cd, Rb, Sn, Sb, Au	10 – 50 ppt	Zn, As, Ti	400 - 500
Ba, Pb, Se, Sr, Co, W, Mo, Mg	50-100 ppt	Li, P	1-3 ppb
		Ca	< 20 ppb

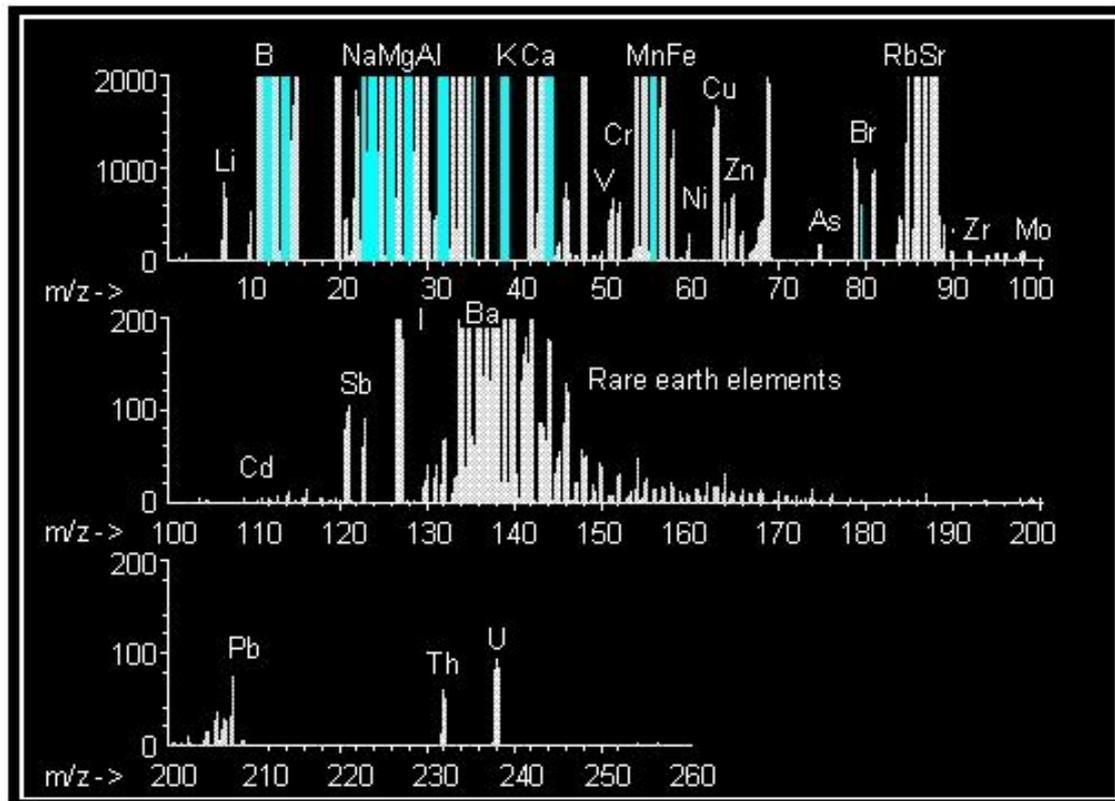
ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)



[ICP-MS VIDEO](#)

ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

ESPECTRO DE MASAS



ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

“Técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar la mayoría de los elementos de la tabla periódica ”

APLICACIONES

- ✓ ESTIMACIÓN SEMICUANTITATIVA DE TODOS LOS ELEMENTOS PRESENTES EN UNA MUESTRA.
- ✓ DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LOS ELEMENTOS DE INTERÉS CON PRECISIONES 1-2% EN LA MAYORÍA DE ELLOS.
- ✓ ÁREAS DE APLICACIÓN: BIOLOGÍA, FÍSICA DE MATERIALES, MEDIOAMBIENTE, GEOQUÍMICA.

CATÁLISIS

ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

Laboratorio ICP-MS-SIdI-UAM

Análisis semicuantitativo

Sample ID: E-157

Batch ID: 10627

Sample Date/Time: Tuesday, February 26, 2008 12:42:28

Initial Sample Quantity (mg): 40.15

Sample Prep Volume (mL): 50.00

Aliquot Volume (mL): 1.00

Diluted To Volume (mL): 10.00

Sample Description: Carbones

Report Concentration Unit: ug/g

Analyte Intensities

Analyte	Concentration	Intensity			
H			Nb	2.065	4609.00
He			Mo	0.000	0.00
Li	2.628	718.00	Ru	0.000	0.00
Be	1.202	96.00	Rh	4582.717	8646264.00
B	597.477	62068.00	Pd	11.934	21034.00
<u>C</u>	<u>14734.680</u>	685981.00	Ag	0.000	0.00
N	0.000	0.00	Cd	194.153	395609.00
O			In	0.000	0.00
F		904760.00	Sn	0.000	0.00
Ne		0.00	Sb	0.000	0.00
Na	1209.360	833549.00	Te	0.000	0.00
Mg	168.858	96080.00	I	9.581	41741.00
Al	4707.303	2887578.00	Xe		2037.00
Si	943.968	905321.00	Cs	0.121	512.00
P	5.610	596.00	Ba	211.149	827048.00
S	12560.899	451289.00	La	1.962	7564.00
<u>Cl</u>	<u>6927855.520</u>	12184849.00	Ce	4.317	17614.00
Ar		308292783.00	Pr	0.474	2105.00
K	138.876	131348.00	Nd	1.934	8442.00
<u>Ca</u>	<u>5085.981</u>	6587681.00	Sm	0.395	1738.00
Sc	5.963	6783.00	Eu	0.079	367.00
Ti	191.791	186257.00	Gd	0.488	2332.00
V	105.495	102991.00	Tb	0.046	224.00
Cr	80.547	81578.00	Dy	0.370	1835.00
Mn	0.000	0.00	Ho	0.053	260.00
Fe	398.554	455272.00	Er	0.169	854.00
Co	5.742	6171.00	Tm	0.007	34.00
Ni	27.432	24048.00	Yb	0.133	727.00
Cu	130.827	98438.00	Lu	0.009	43.00
Zn	0.000	0.00	Hf	0.235	1156.00
Ga	6.328	11266.00	Ta	0.004	19.00
Ge	0.177	234.00	W	1.298	5869.00
As	2.586	491.00	Re	0.001	8.00
Se	0.000	0.00	Os	0.000	0.00
Br	0.000	0.00	Ir	0.270	928.00
Kr		0.00	Pt	0.076	202.00
Rb	0.633	1644.00	Au	0.000	0.00
Sr	68.824	185011.00	Hg	0.000	0.00
Y	2.081	5771.00	Tl	0.000	0.00
Zr	8.729	23455.00	Pb	2.188	9134.00
			Bi	0.000	0.00
			Th	0.000	0.00
			U	0.975	1328.00



ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-MS)

Análisis cuantitativo

CATALIZADOR Rh/CA FRESCO

Concentration Results

Analyte	Mass	Conc. Mean	Report Unit	Conc. SD	Conc. RSD	Blank Intensity	Meas. Intens. Mean
Rh	103	4941.192	ug/g	16.12	0.33	6387.32	6519786.67

CATALIZADOR Rh/CA USADO EN REACCIÓN DE HDC

Concentration Results

Analyte	Mass	Conc. Mean	Report Unit	Conc. SD	Conc. RSD	Blank Intensity	Meas. Intens. Mean
Rh	103	3851.553	ug/g	48.50	1.26	6387.32	3521390.95

Rh: 0,49 % wt.

Rh: 0,39 % wt.



FLUORESCENCIA POR RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

“Técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar la mayoría de los elementos de la tabla periódica ”

FUNDAMENTOS

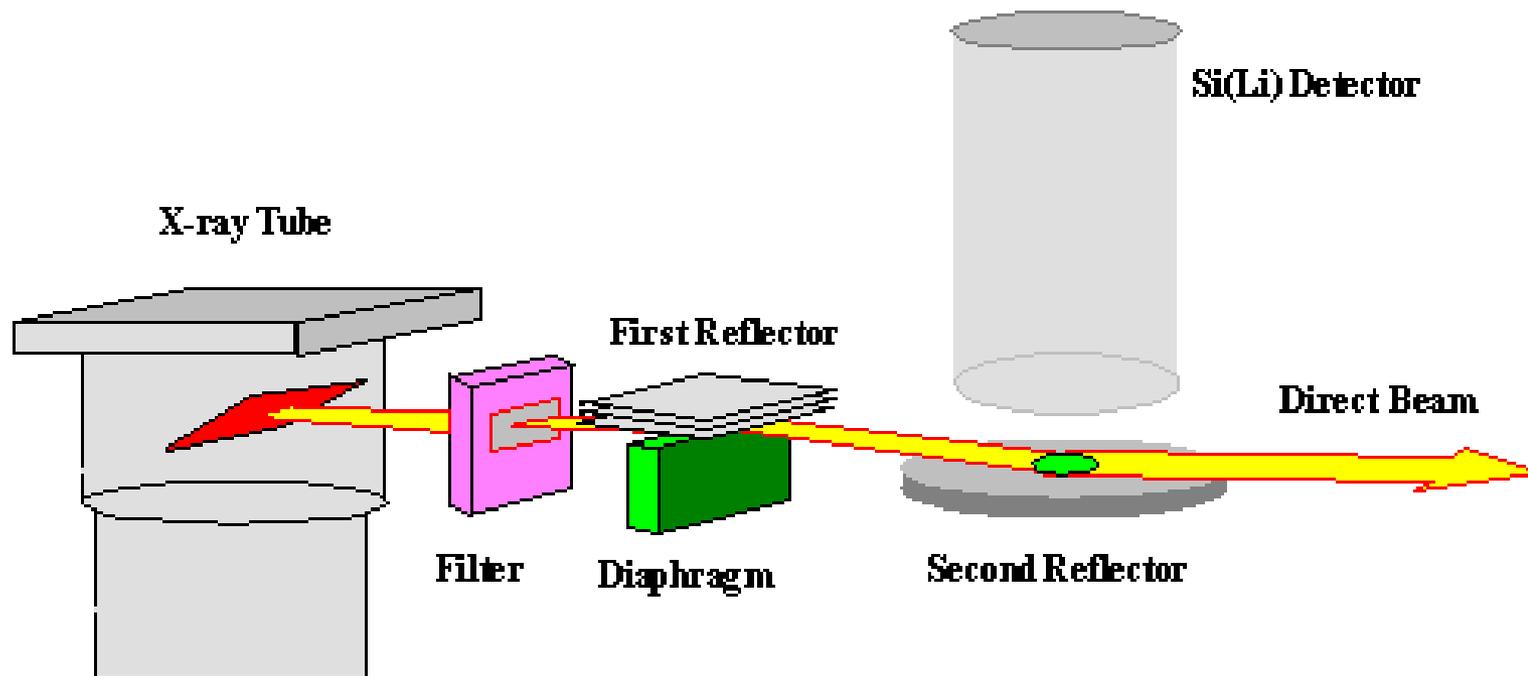
✓ ESTUDIO DE LAS EMISIONES DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X GENERADOS DESPUÉS DE LA EXCITACIÓN DE UNA MUESTRA MEDIANTE UNA FUENTE DE RAYOS X.

✓ LAS EMISIONES DE FLUORESCENCIA PRESENTAN UNAS ENERGÍAS CARACTERÍSTICAS DEL ÁTOMO QUE LAS GENERA Y UNA INTENSIDAD DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A LA CONCENTRACIÓN DEL ÁTOMO EN LA MUESTRA.

IDENTIFICACIÓN:
POSICIÓN DE LOS MÁXIMOS DE
INTENSIDAD

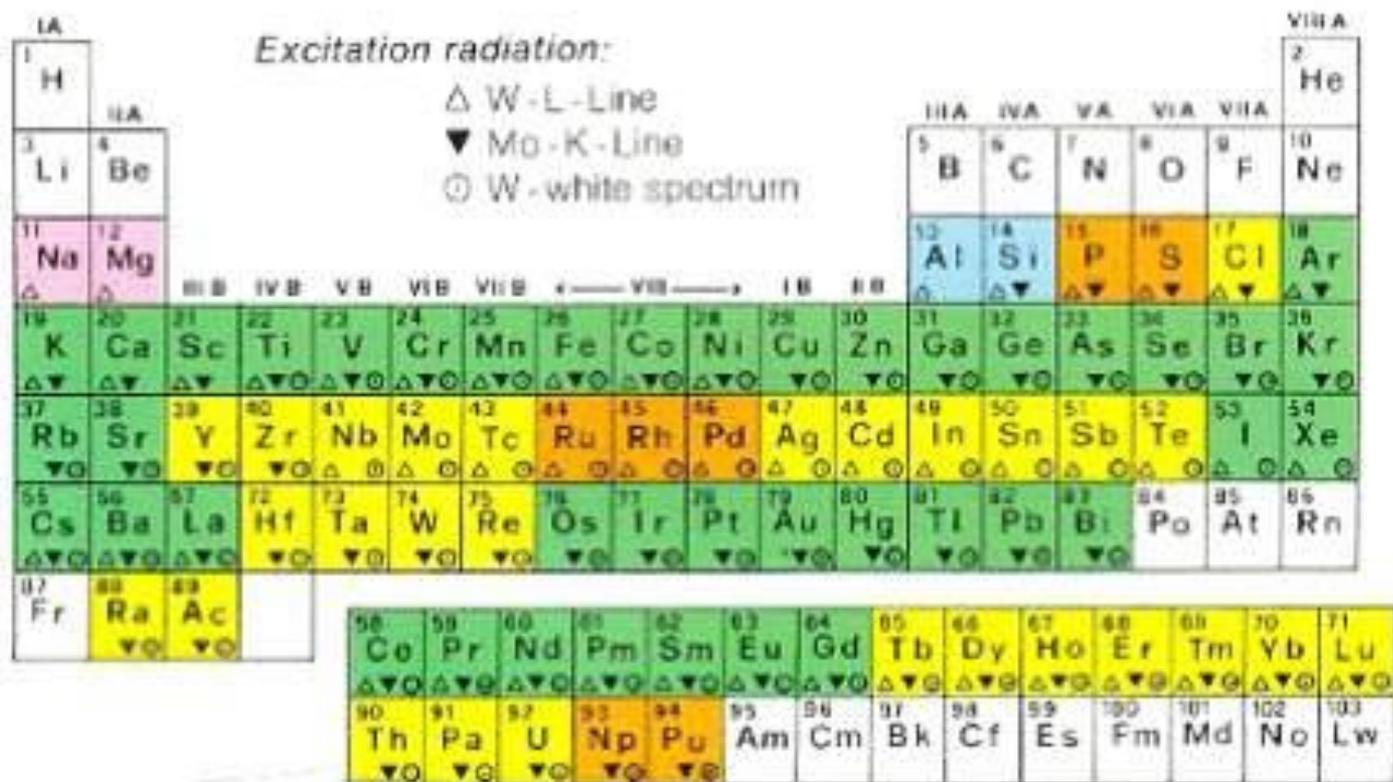
CUANTIFICACIÓN:
INTEGRACIÓN DE PERFIL
PATRÓN EXTERNO DE CONCENTRACIÓN

FLUORESCENCIA POR RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)



TRATAMIENTO DE UNA MUESTRA

FLUORESCENCIA POR RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

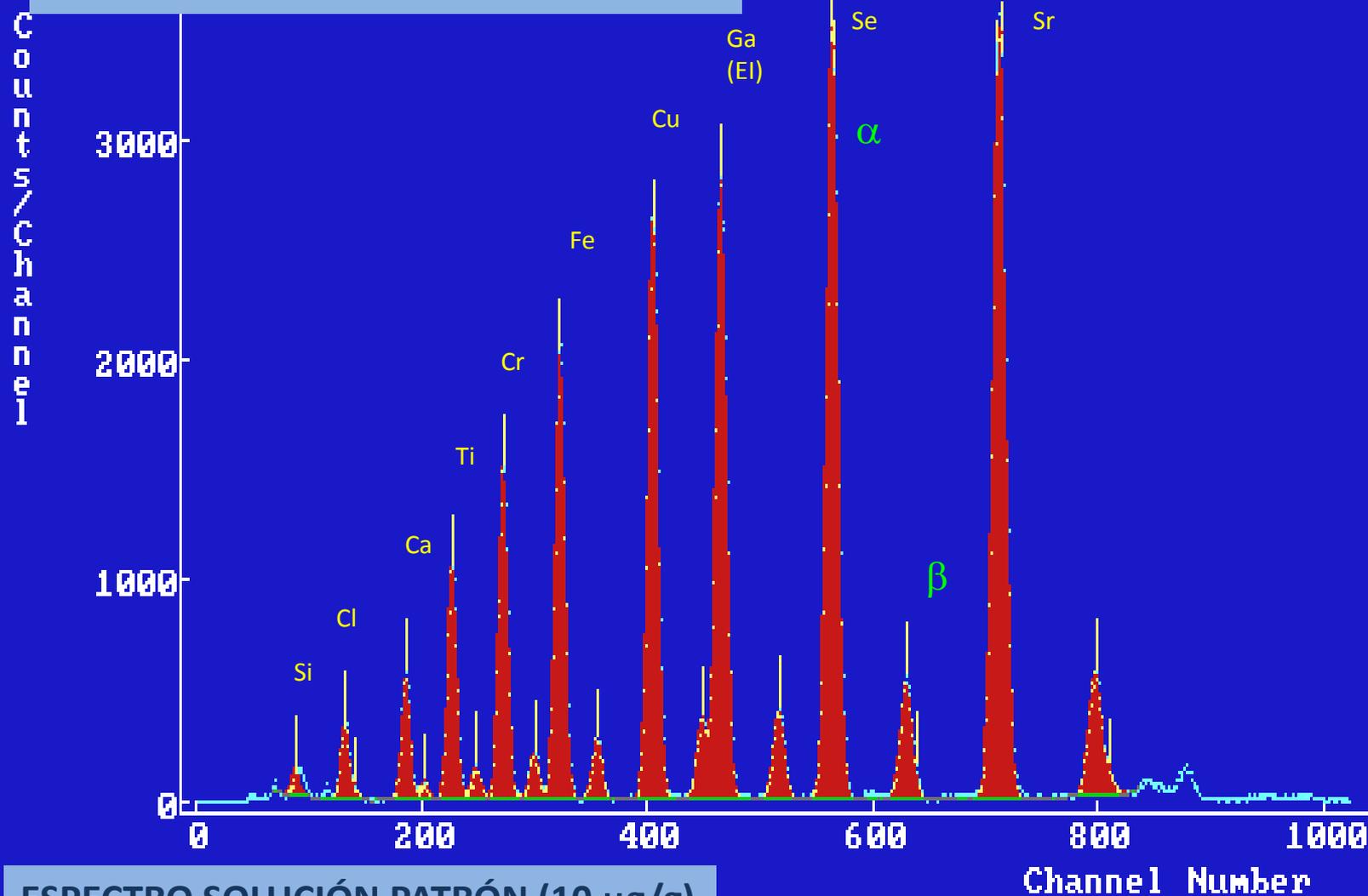


LÍMITES DE DETECCIÓN:



FLUORESCENCIA POR RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

ESPECTRO DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA



FLUORESCENCIA POR RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

“Técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar la mayoría de los elementos de la tabla periódica ”

APLICACIONES

- ✓ ANÁLISIS CUANTITATIVO Y CUALITATIVO DE 75 ELEMENTOS (Si-U).
- ✓ ANÁLISIS DE MUESTRAS LÍQUIDAS (1 mL) Y SÓLIDAS (1 mg).
- ✓ ÁREAS DE APLICACIÓN: BIOLOGÍA, FÍSICA DE MATERIALES, MEDIOAMBIENTE, GEOQUÍMICA. ANÁLISIS FORENSES, ARQUEOLOGÍA.

CATÁLISIS

FLUORESCENCIA POR RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

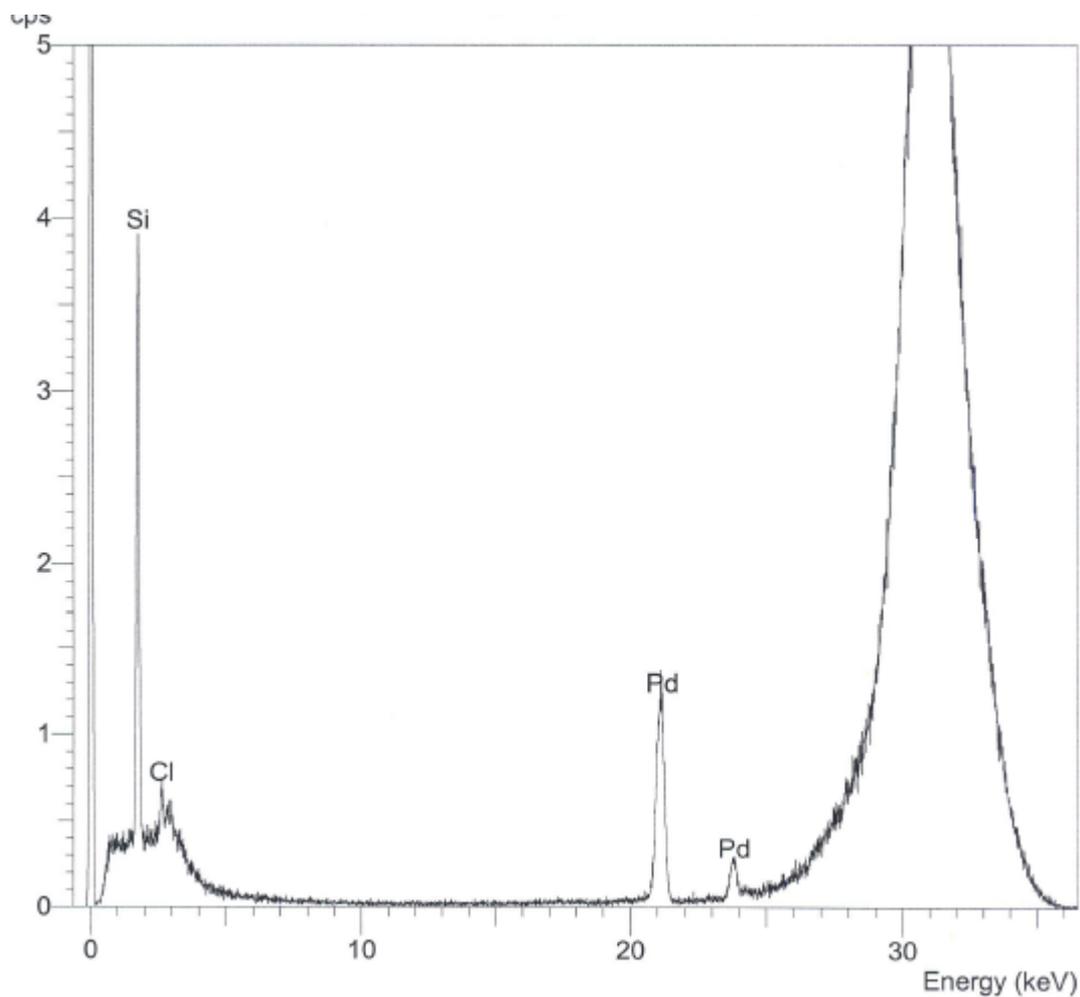
TXRF 8030C

Element & line	Conc. \pm sigma [ppm (mg/L)]	RSD [%]	Peak area \pm sigma [counts/sec]	Fit index
Si K	5751.640 \pm 228.499	3.97	27.05 \pm 1.07	0.1
P K	Not detected			
S K	< 10.329		0.17 \pm 0.20	0.0
Cl K	51.576 \pm 4.241	8.22	4.27 \pm 0.35	0.1
Ar K	3.588 \pm 1.311	36.54	0.60 \pm 0.22	0.3
K K	< 0.790		0.06 \pm 0.17	0.4
Ca K	< 0.703		0.16 \pm 0.14	0.4
Ti K	< 0.281		0.11 \pm 0.10	0.3
Cr K	< 0.116		0.07 \pm 0.08	0.2
Fe K	0.129 \pm 0.040	31.50	0.27 \pm 0.09	0.5
Co K	< 0.028		0.00 \pm 0.07	0.5
Ni K	< 0.054		0.10 \pm 0.07	0.1
Cu K	0.092 \pm 0.020	21.25	0.36 \pm 0.08	0.3
Zn K	0.048 \pm 0.017	36.33	0.22 \pm 0.08	0.3
As K	Not detected			
Br K	< 0.031		0.16 \pm 0.11	13.4
Rb K ref.	50.150 \pm 0.181	0.36	535.38 \pm 1.93	15.8
Rb L	Deconvolution only		0.21 \pm 1.37	0.9
Sr K	< 0.028		0.14 \pm 0.18	5.0
Sr L	Not detected			
Zr K	< 0.011		0.03 \pm 0.12	0.7
Zr L	Deconvolution only		0.62 \pm 1.66	0.1
Ru K	Not detected			
Ru L	Deconvolution only		0.55 \pm 0.80	0.2
Rh K	< 0.015		0.01 \pm 0.26	5.1
Rh L	Not detected			
Pd K	2.585 \pm 0.056	2.15	46.87 \pm 1.00	5.6
Pd L	Deconvolution only		3.94 \pm 0.65	0.3
Pt L	< 0.032		0.05 \pm 0.16	5.5
Pt M	Not detected			



FLUORESCENCIA POR RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

TXRF 8030C



FLUORESCENCIA POR RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

Análisis cuantitativo

CATALIZADOR Pd/Al₂O₃ FRESCO

Elemento	Muestra (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (% wt.)
Pd	190,12	1,059	0,557

CATALIZADOR Pd/Al₂O₃ USADO EN REACCIÓN DE HDC

Elemento	Muestra (mg/L)	Concentración (mg/L)	Concentración (% wt.)
Pd	189,9	0,993	0,523

Pd: 0,56 % wt.

Pd: 0,53 % wt.

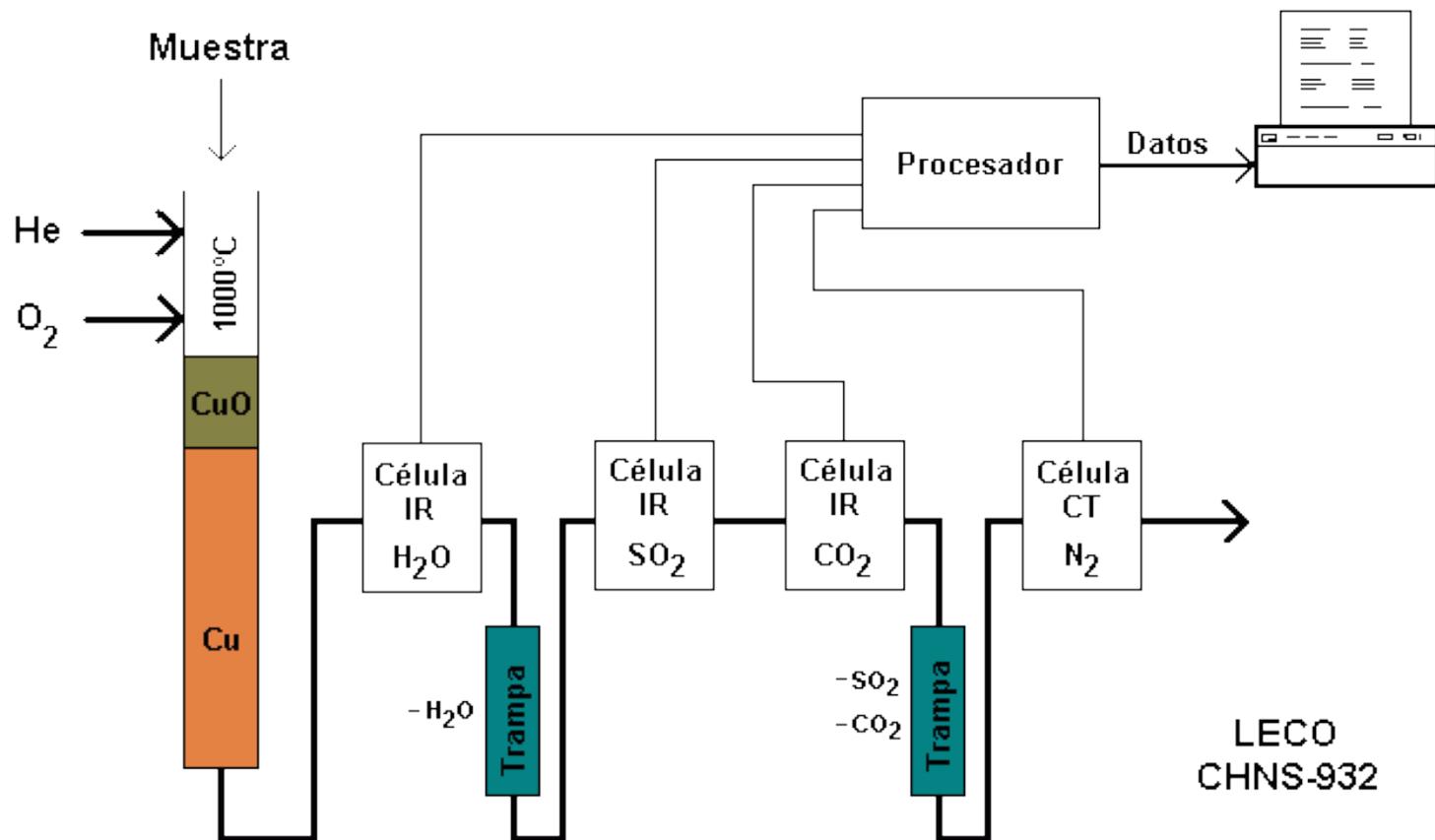
ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

“Técnica que proporciona el contenido total de C, H, N y S en una muestra”

FUNDAMENTOS

- ✓ **OXIDACIÓN TOTAL DE LA MUESTRA POR COMBUSTIÓN COMPLETA E INSTANTÁNEA (100 – 1000 °C, O₂)**
- ✓ **CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN (CO₂, H₂O, SO₂) MEDIANTE CELDA DE INFRARROJO**
- ✓ **CUANTIFICACIÓN DE N₂ MEDIANTE CELDA DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICA**

ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL



ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

“ANALIZADOR ELEMENTAL LECO CHNS-32”



ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

“Técnica que proporciona el contenido total de C, H, N y S en una muestra”

APLICACIONES

- ✓ DETERMINACIÓN PORCENTUAL DE CARBONO, HIDRÓGENO, NITRÓGENO Y AZUFRE DE GRAN VARIEDAD DE COMPUESTOS TANTO ORGÁNICOS, INORGÁNICOS, FARMACÉUTICOS, PLÁSTICOS, PRODUCTOS AGRÍCOLAS, SUELOS, ETC. INDEPENDIENTEMENTE DE SU ESTADO DE AGREGACIÓN (SÓLIDAS, LÍQUIDAS O VISCOSAS).
- ✓ CONTRIBUCIÓN A LA CONFIRMACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE UN COMPUESTO, ADEMÁS DE SER UN CRITERIO DE PUREZA.

ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

 Servicio Interdepartamental de Investigación	HOJA DE RESULTADOS DE C, H, N y S (L-210)	Nº DE HOJA DE RUTA 081/2008
		Página 1 de 1

Muestra : CATALIZADOR Pd/CA

1ª medida %C: 88,12 %H: 1,28 %N: 0,66 %S: 0,55

2ª medida %C: 87,89 %H: 1,24 %N: 0,66 %S: 0,54

OXÍGENO

CENIZAS

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

“CONOCIMIENTO DE LOS ATRIBUTOS PECULIARES DE UN MATERIAL DE MODO QUE PERMITA DISTINGUIRLO DE LOS DEMÁS”

TEXTURA

- ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE GASES
- POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO

ESTRUCTURA

- MICROSCOPIA DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN
- DIFRACCIÓN DE RAYOS X
- ANÁLISIS TÉRMICO (TG, DSC)

COMPOSICIÓN

- ICP
- TXRF
- ANÁLISIS ELEMENTAL

COMPOSICIÓN SUPERFICIAL

- XPS
- QUIMISORCIÓN (TPD, TPR, TPO)

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)

“Técnica que permite la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la capa superficial de una muestra.”

FUNDAMENTOS

- ✓ **CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES DE LOS MATERIALES A TRAVÉS DE LA INTERACCIÓN ENTRE LA MATERIA Y LOS FOTONES**
- ✓ **PROPORCIONA INFORMACIÓN SOBRE LAS ENERGÍAS DE ENLACE DE LOS ÁTOMOS PRESENTES EN LA SUPERFICIE**
- ✓ **IDENTIFICACIÓN CUALITATIVA Y CUANTITATIVA DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN UNA MUESTRA (10 nm espesor).**

*** ESCA: ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO**

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

FUNCIONAMIENTO

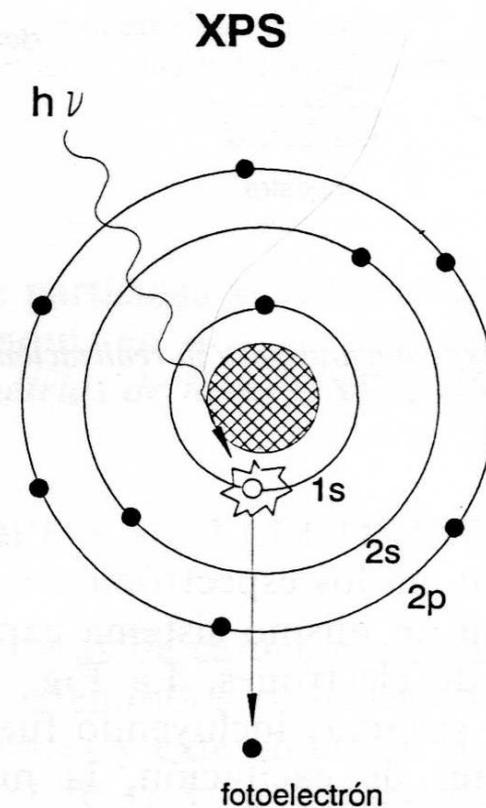
Excitación mediante rayos X



Emisión de fotoelectrones

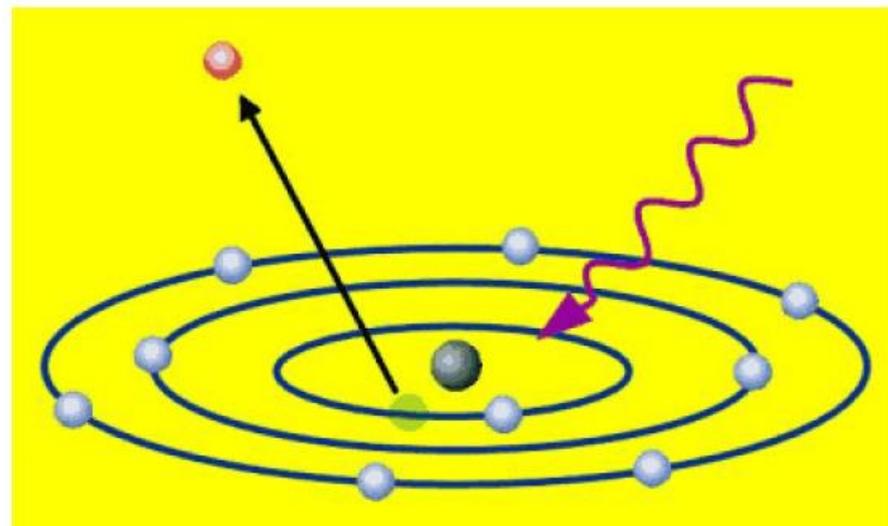
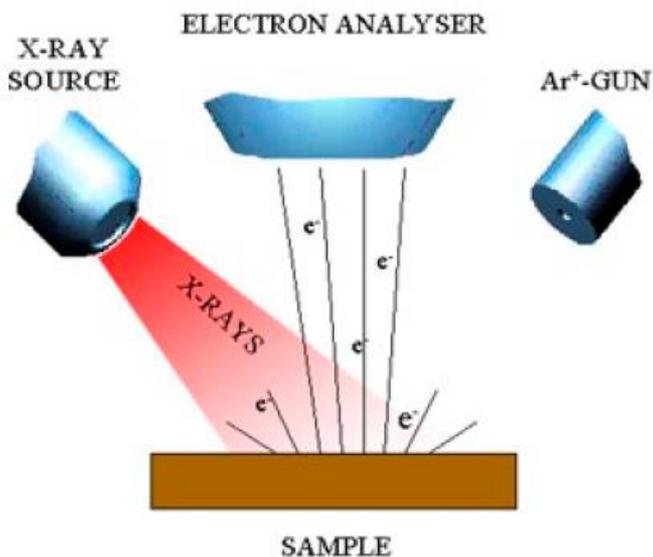


Proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza del átomo emisor



ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

EFFECTO FOTOELÉCTRICO

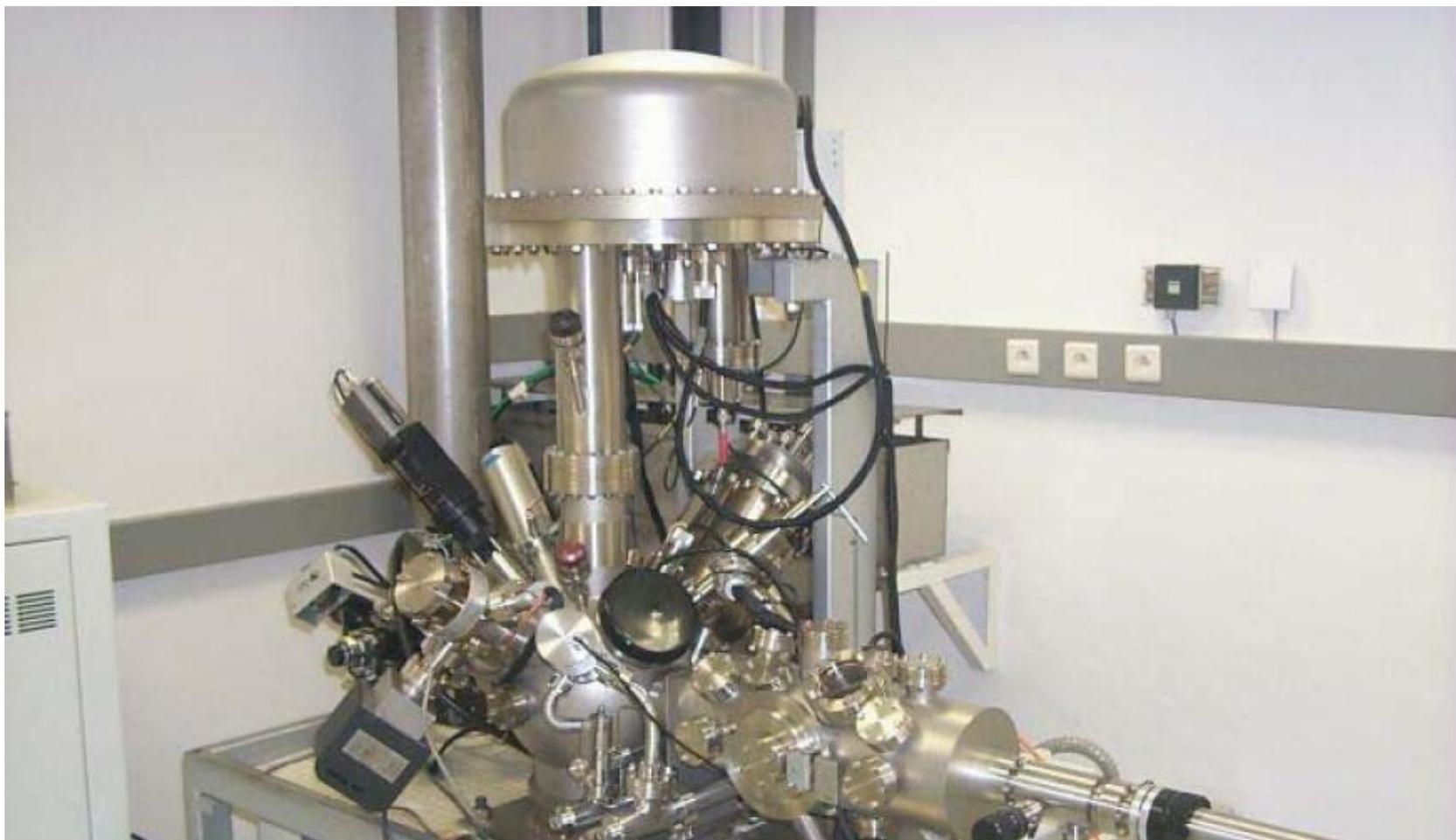


$$E_B = h\nu - KE$$

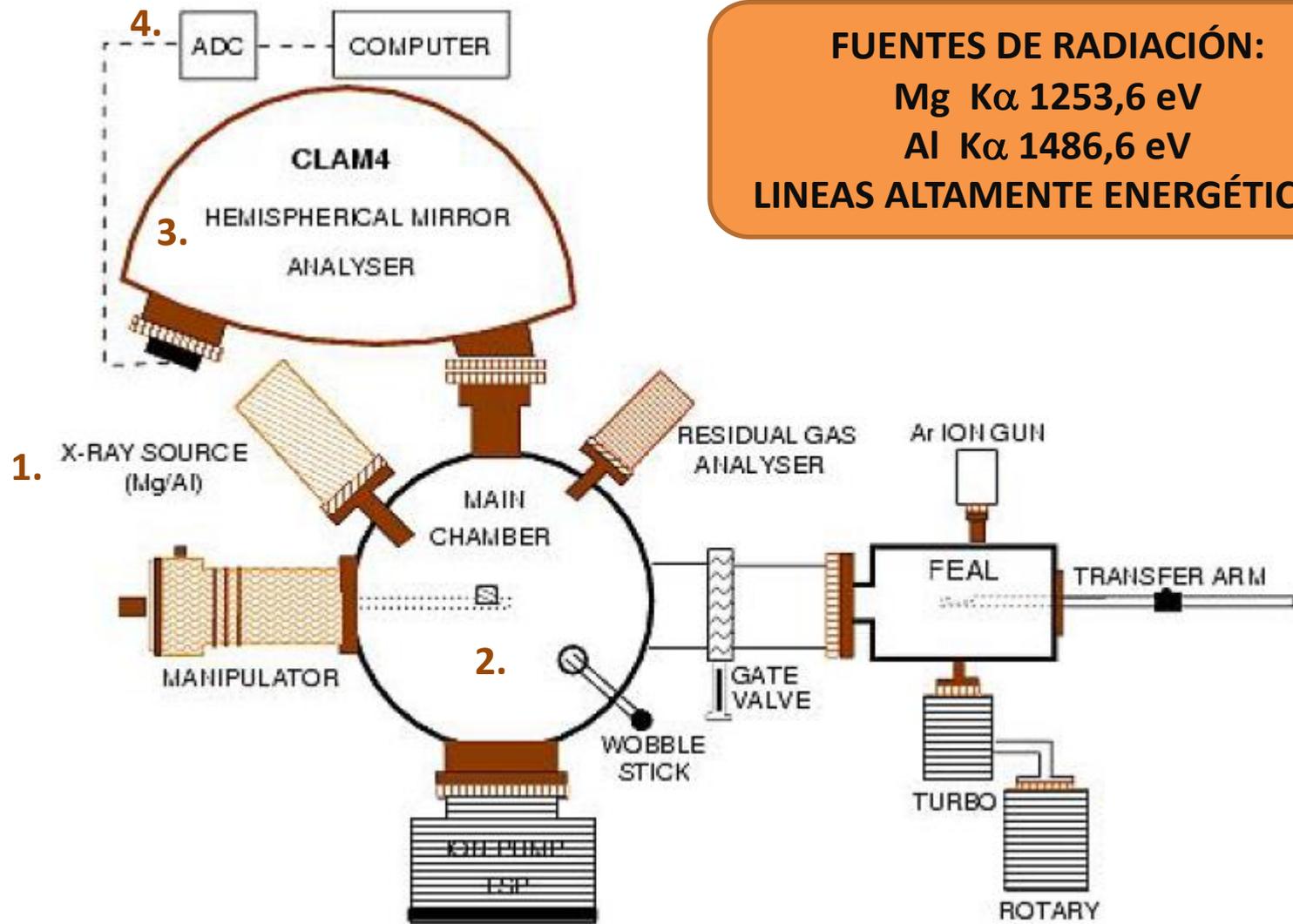
E_B : Energía Cinética
 KE : Energía de Ligadura
 $h\nu$: Energía de los Fotones

[XPS-VIDEO](#)

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)



ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)



ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)

Atomic number		9	1.0	PHI sensitivity factor for designated photoelectron transition	
Element symbol		F			
Most intense photoelectron transition		1s	685	Binding energy, most intense photoelectron transition	
Most intense Auger transition		KLL	647	Kinetic energy, most intense Auger transition	

NIVEL ENERGÉTICO DE LOS PICOS FOTOELÉCTRICOS MÁS INTENSOS

1 H																	2 He		
3 Li	4 Be													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg													13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89 Ac																	
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu						
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						



ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)

“Técnica que permite la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la capa superficial de una muestra.”

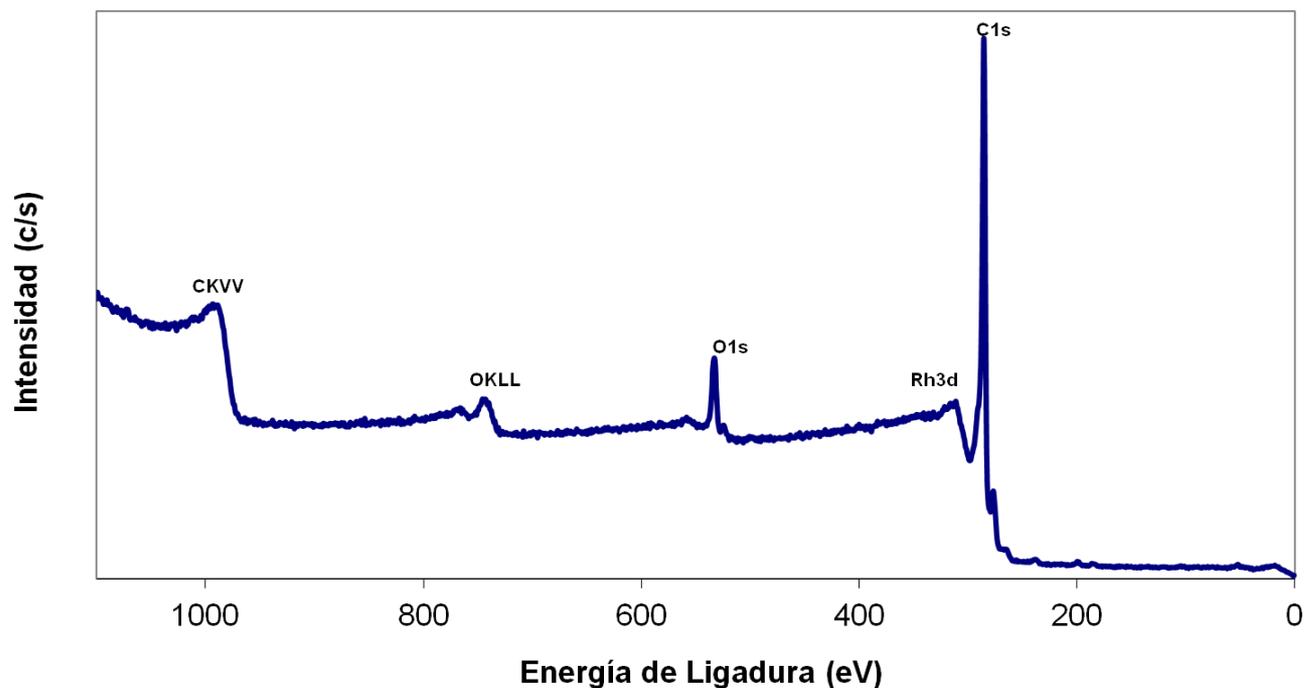
APLICACIONES

- ✓ IDENTIFICACIÓN DE ELEMENTOS QUÍMICOS Y SU ESTADO DE OXIDACIÓN [$< 0,1 \%$].
- ✓ INFORMACIÓN CUANTITATIVA Y CUALITATIVA DE LA SUPERFICIE (ERROR $< 10 \%$).
- ✓ ORGANIZACIÓN Y MORFOLOGÍA DE LA SUPERFICIE.
- ✓ INFORMACIÓN SOBRE ESTRUCTURAS AROMÁTICAS.

CATÁLISIS

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

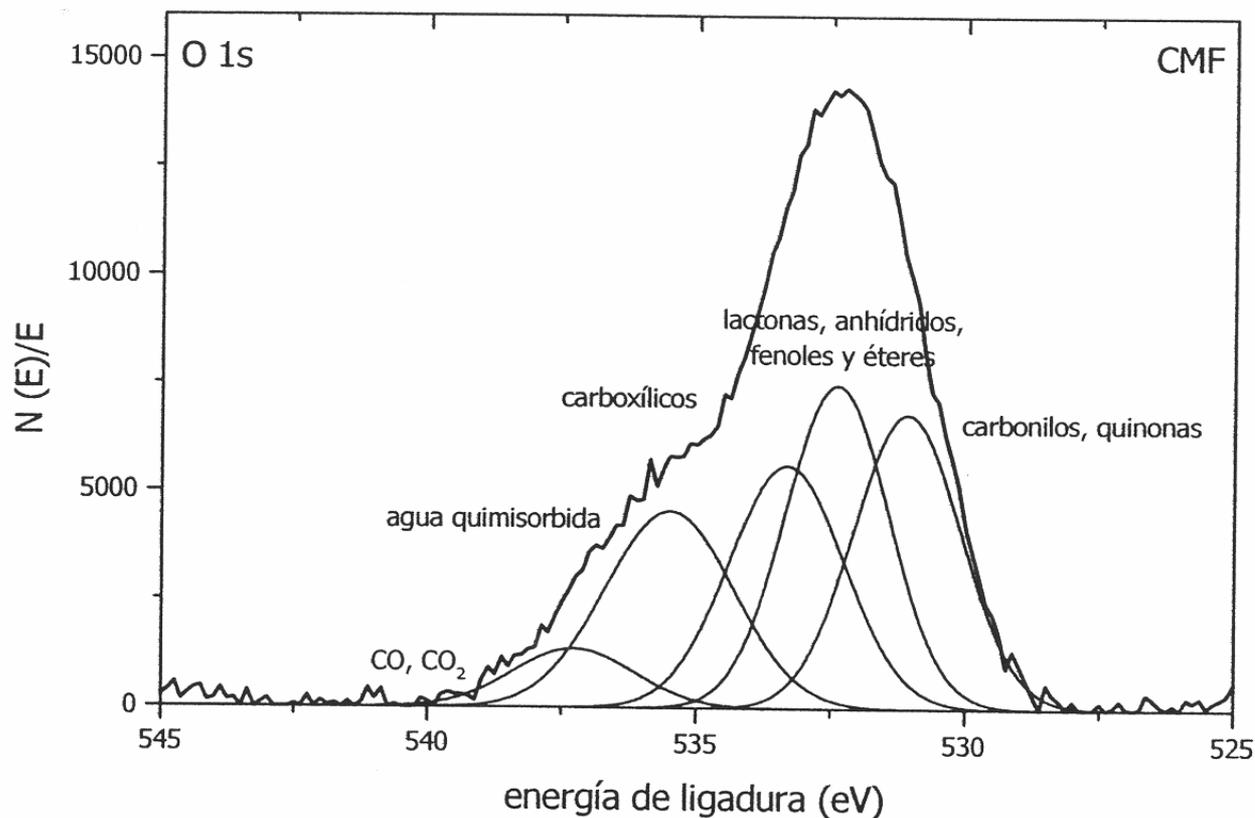
CATALIZADOR Rh/CA



Elemento	C	O	Rh
Concentración (% átomos)	92,37	7,44	0,19

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

CATALIZADOR Pd/CA



ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

CATALIZADOR Rh/CA (0,5 % peso)

Elemento	C	O	Rh
Concentración (% átomos)	92,37	7,44	0,19
Concentración (% peso)	89	9,5	1,5

$$\frac{0,19 \text{ átomos Rh}}{100 \text{ átomos totales}} \cdot \frac{102,9 \frac{\text{g Rh}}{\text{mol Rh}}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol}} = \frac{3,246 \cdot 10^{-23} \text{ g Rh}}{100 \text{ átomos totales}}$$

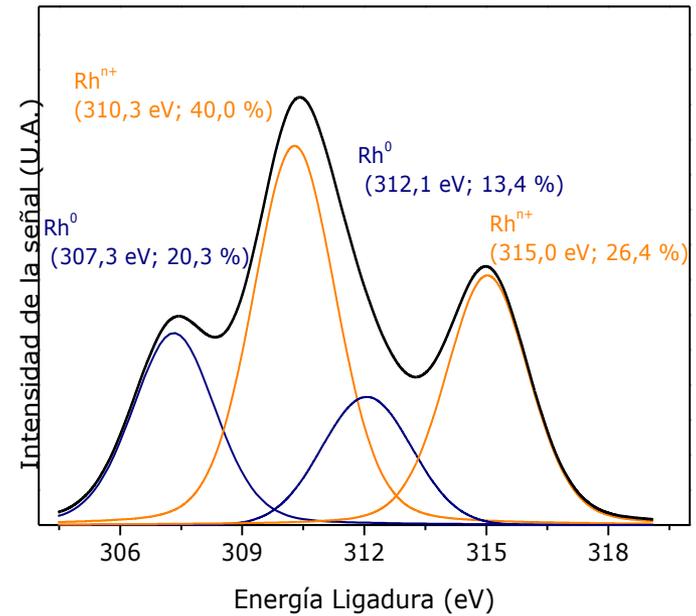
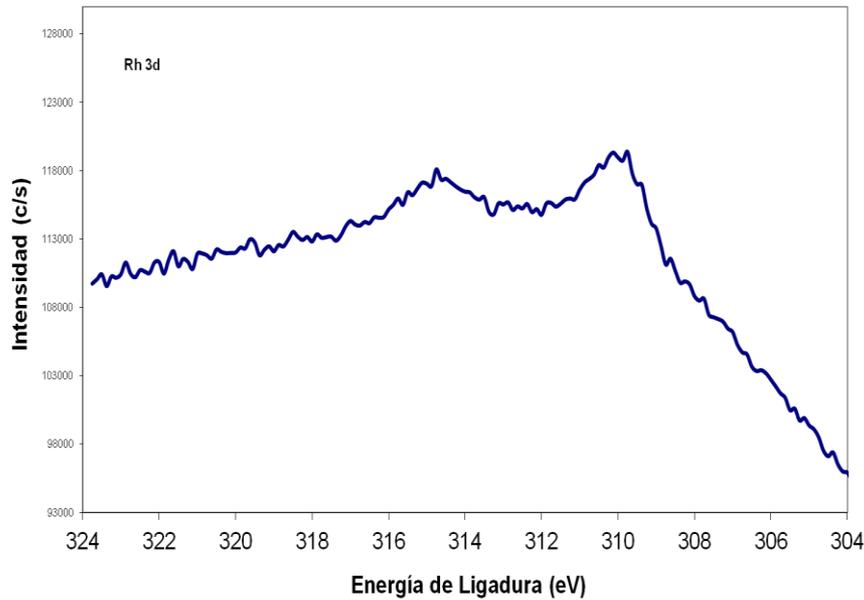
$$\frac{92,37 \text{ átomos C}}{100 \text{ átomos totales}} \cdot \frac{12 \frac{\text{g C}}{\text{mol C}}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol}} = \frac{1,84 \cdot 10^{-21} \text{ g C}}{100 \text{ átomos totales}}$$

$$\frac{7,44 \text{ átomos O}}{100 \text{ átomos totales}} \cdot \frac{16 \frac{\text{g O}}{\text{mol O}}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol}} = \frac{1,976 \cdot 10^{-22} \text{ g O}}{100 \text{ átomos totales}}$$

DISTRIBUCIÓN DE LA FASE ACTIVA

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

CATALIZADOR Rh/CA



3d_{5/2}	307,2 eV
Δ	4,74 eV



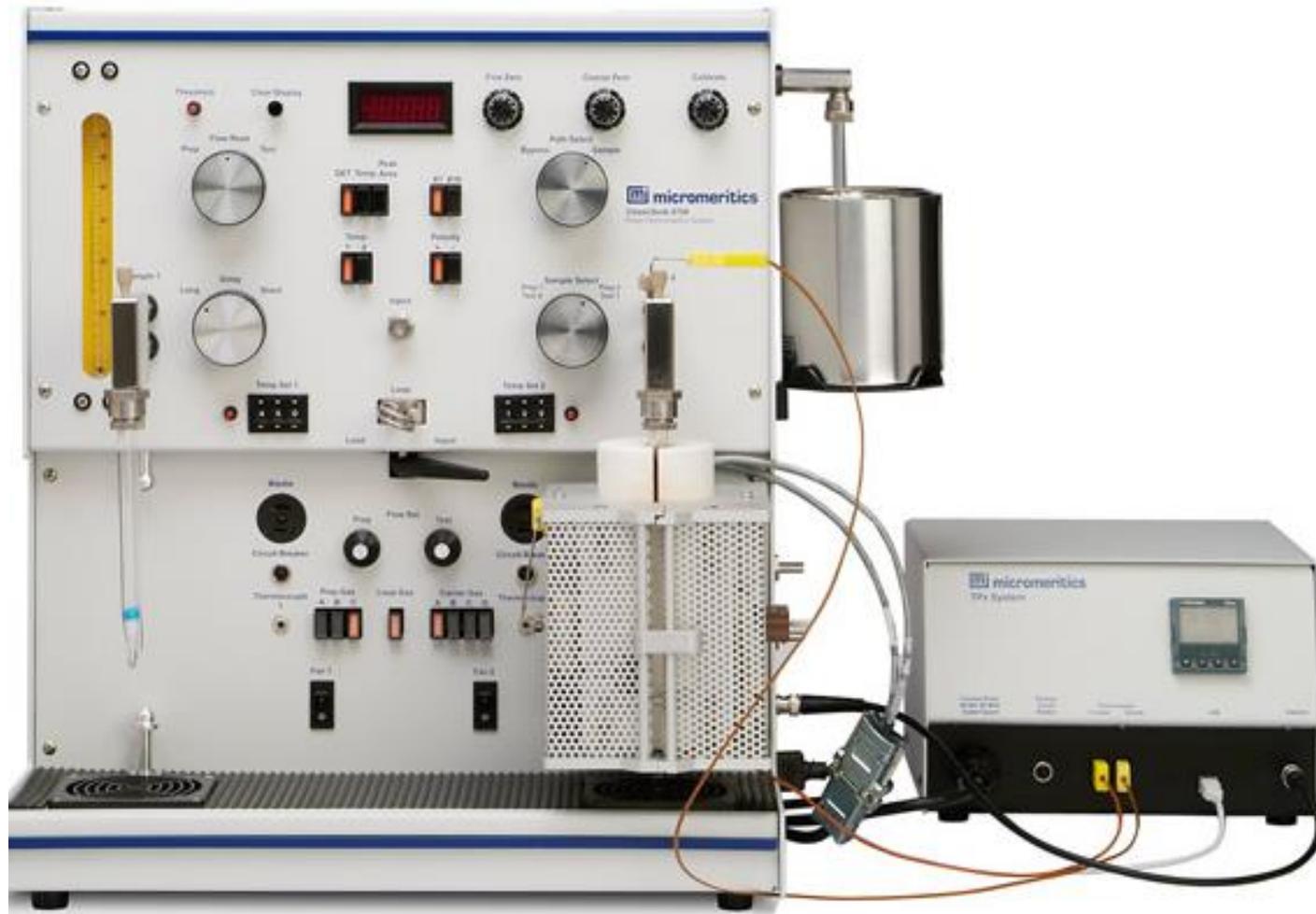
QUIMISORCIÓN

“Adsorción química selectiva que permite determinar los centros activos o superficies capaces de quimisorber de forma selectiva.”

FUNDAMENTOS

- ✓ **ADSORCIÓN QUÍMICA SELECTIVA: ENLACE ENTRE EL ADSORBATO Y EL ADSORBENTE.**
- ✓ **SE BASA EN LA INYECCIÓN CONOCIDA DE UN GAS REACTIVO (CO, H₂, NH₃, CO₂, ..) EN UNA CORRIENTE DE GAS INERTE (He, Ar, N₂) QUE PASA A TRAVÉS DE LA MUESTRA.**
- ✓ **EL GAS REACTIVO DEBE ADSORBERSE ÚNICAMENTE SOBRE LA SUPERFICIE ACTIVA Y ES NECESARIO CONOCER LA ESTEQUIOMETRÍA GAS REACTIVO-METAL .**

QUIMISORCIÓN



QUIMISORCIÓN

APLICACIONES

- ✓ Dispersión metálica: proporción de metal activo disponible.

$$D_M(\%) = \frac{V_{abs\ gas\ (mL)} / g\ muestra}{22414\ mL/mol} \cdot \frac{1\ g\ muestra}{g_M} \cdot M_M\ g/mol \cdot 100$$

- ✓ Superficie metálica (m² metal/g metal):

$$S_M(m^2/g_M) = \frac{V_{abs\ gas\ (mL)} / g\ muestra}{22414\ mL/mol} \cdot \frac{1\ g\ muestra}{g_M} \cdot N_A \cdot A_M\ m^2/\text{átomo}$$

- ✓ Tamaño partículas metálicas (diámetro medio):

$$d_p\ (nm) = \frac{6}{\rho_M\ (g_M/cm^3) S_M(m^2/g_M) 10^6\ cm^3} \cdot \frac{1\ m^3}{1\ m} \cdot \frac{10^9\ nm}{1\ m}$$



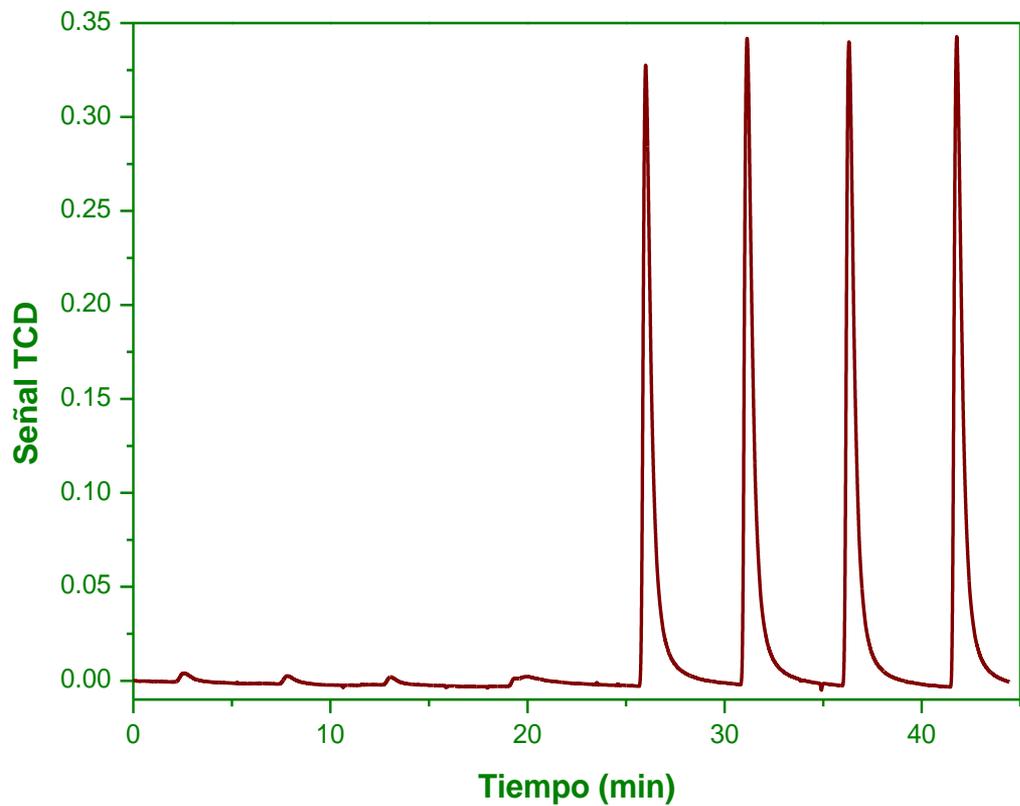
QUIMISORCIÓN

Metal	Area ($\text{\AA}^2/\text{átomo}$)	Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Peso Molecular (g/mol)
Ag	8,696	10,500	107,868
Co	6,623	8,900	58,933
Cr	6,130	7,200	51,996
Cu	6,803	8,920	63,546
Fe	6,135	7,860	55,847
Ir	8,621	22,420	192,220
Mo	7,299	10,200	95,940
Ni	6,494	8,900	58,690
Pd	7,874	12,020	106,420
Pt	8,000	21,450	195,080
Re	6,494	20,530	186,207
Rh	7,519	12,400	102,906
Ru	6,135	12,300	101,070
Te	11,430	6,250	127,600
W	7,410	19,350	183,850



QUIMISORCIÓN

CATALIZADOR Pd/Al₂O₃



✓ QUIMISORCIÓN ENTRE CO Y Pd

✓ ESTEQUIOMETRÍA 1:1.

✓ 8 PULSOS:

✓ 4 COMPLETOS

✓ 1 PARCIAL

✓ 3 SIN QUIMISORBER

QUIMISORCIÓN

CATALIZADOR Pd/Al₂O₃

Inyección	V absorbido (mL/g)	V acumulado (mL/g)
1	0,083	0,083
2	0,083	0,166
3	0,083	0,249
4	0,083	0,332
5	0,0088	0,3408
6	0,00257	0,34337
7	0,00127	0,34464
8	0	0,34464

*En condiciones normales

$$D (\%) = 31 \%$$

$$S_M (m^2/g_M) = 146 m^2/g_M$$

$$dp (nm) = 3,4 nm$$



DESORCIÓN, REDUCCIÓN Y OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

“Adsorción química selectiva que permite determinar los centros activos o superficies capaces de quimisorber de forma selectiva.”

✓ DETECCIÓN DE GASES DESPRENDIDOS DESPUÉS DE SOMETER A LA MUESTRA

A UN PROCESO DE:

✓ ADSORCIÓN Y DESORCIÓN →

DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA (TPD)

ESTUDIO ESTADOS DE ADSORCIÓN, ENERGÍAS DE ENLACE,
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL

✓ REACCIÓN QUÍMICA DE REDUCCIÓN →

REDUCCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA
(TPR)

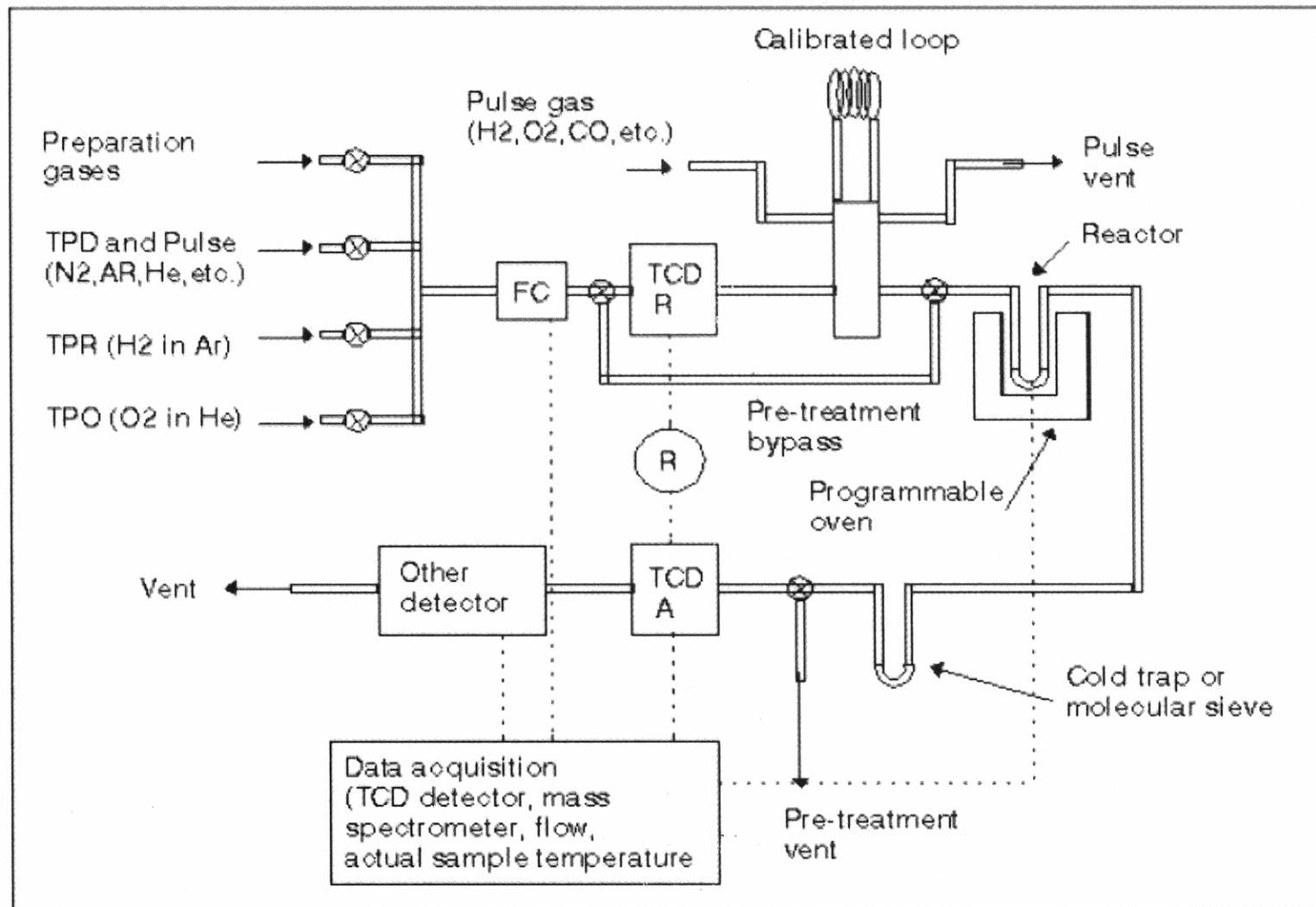
ESTUDIO DE LOS ESTADOS DE OXIDACIÓN DE LA SUPERFICIE Y DE LA
MASA DEL SÓLIDO

✓ REACCIÓN QUÍMICA DE OXIDACIÓN →

OXIDACIÓN TÉRMICA PROGRAMADA
(TPO)

EVOLUCIÓN DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN

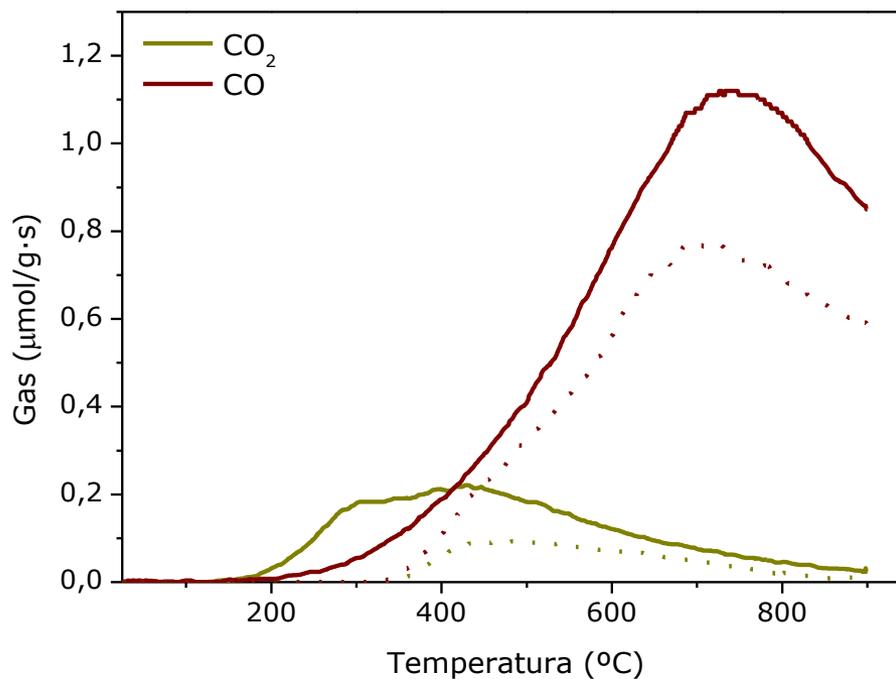
TPR/TPO/TPD



DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

CATALIZADOR Rh/CA fresco

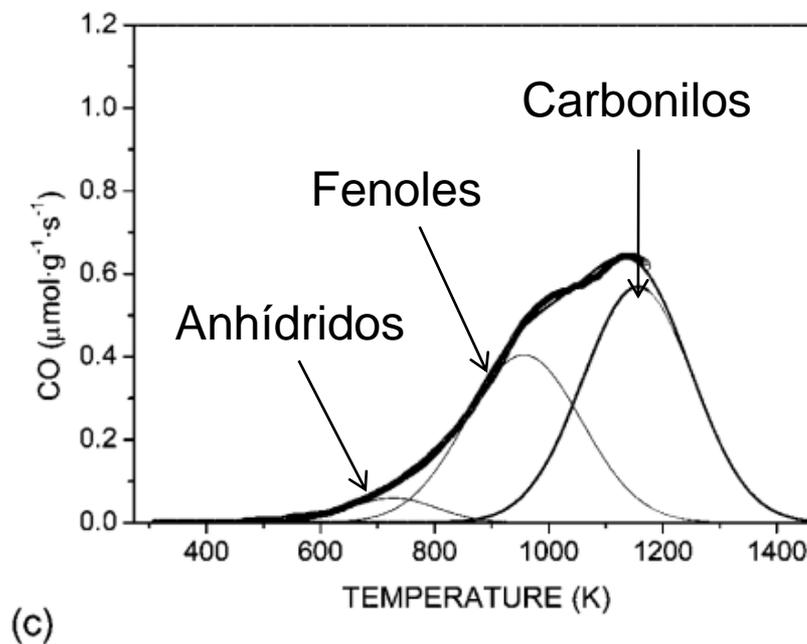
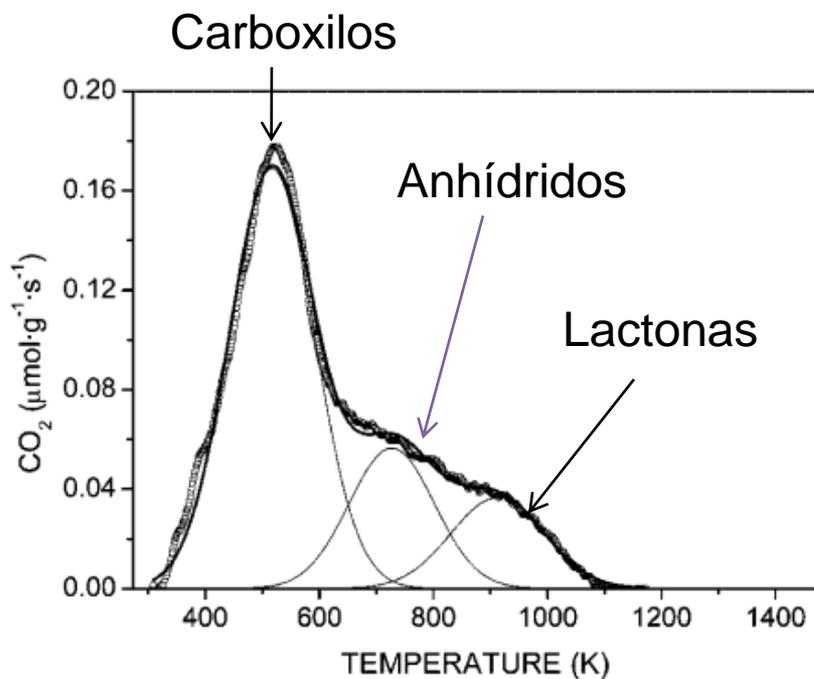
CATALIZADOR Rh/CA usado



Catalizador	Muestra	CO ₂ ($\mu\text{mol/g}$)	CO ($\mu\text{mol/g}$)
Rh/CA-P	Fresca	234	787
	Usada	71	646
Rh/CA-P _N	Fresca	496	2352
	Usada	169	1616

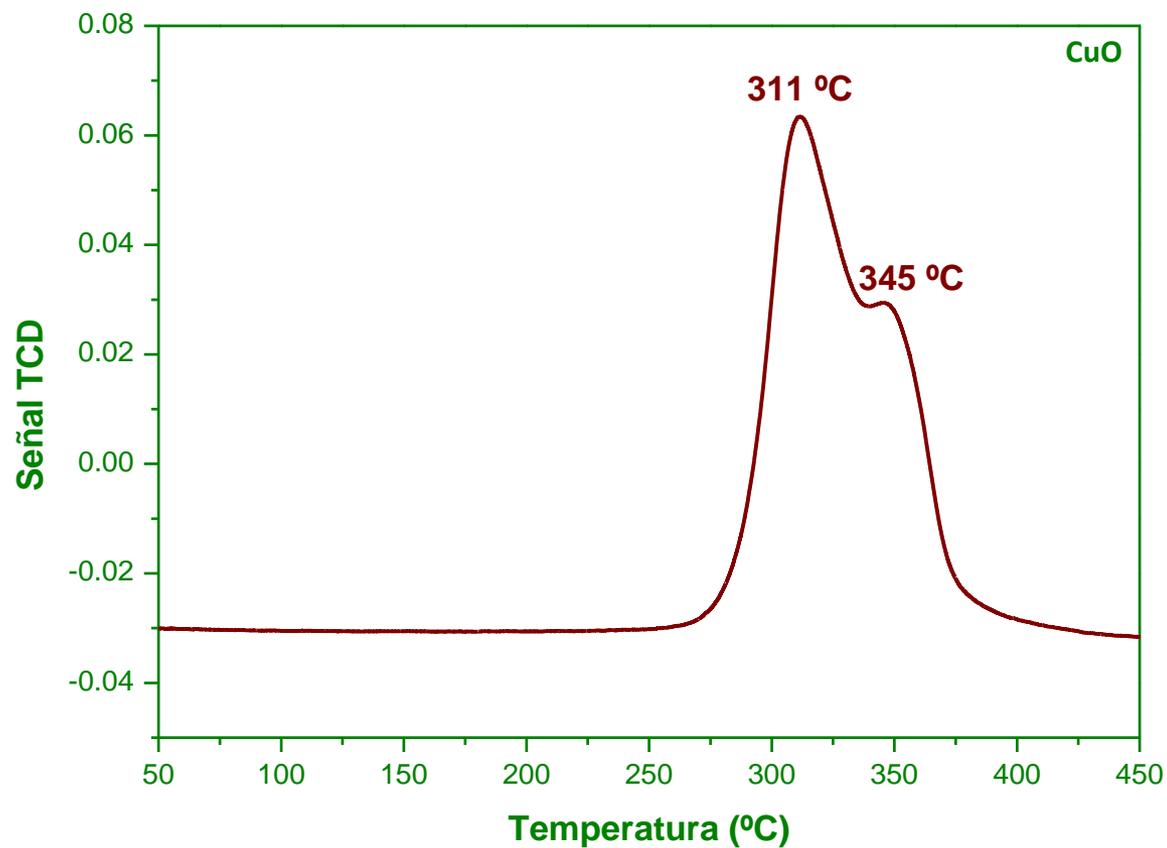
DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

CATALIZADOR Fe/CA



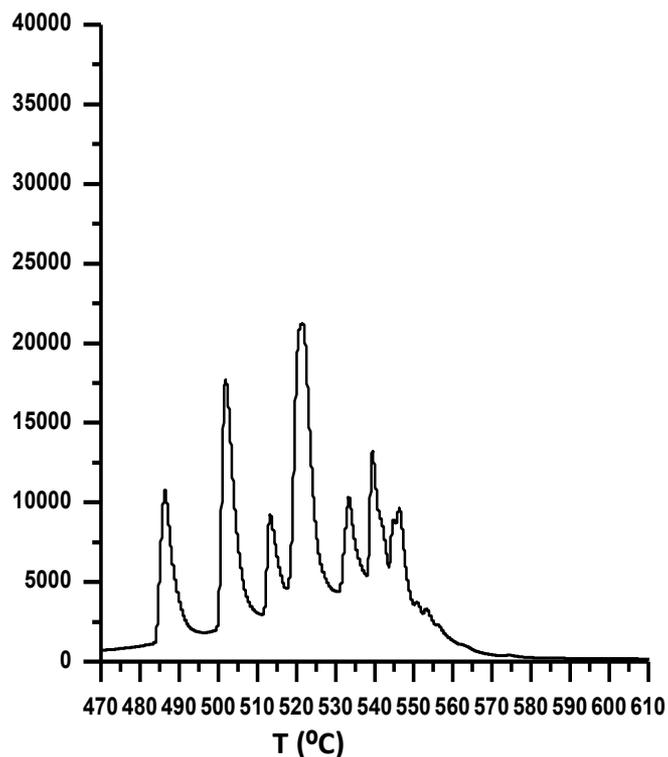
REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

CATALIZADOR CuO

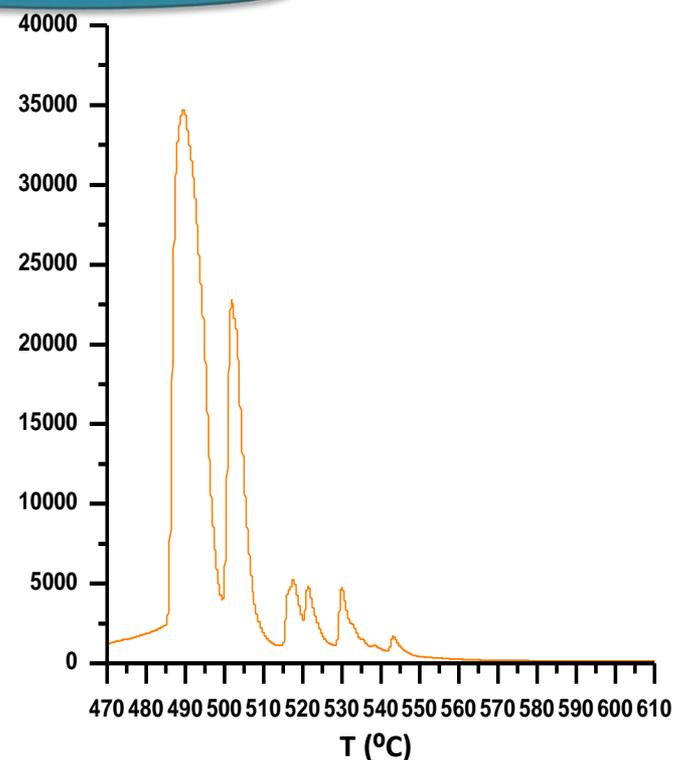


OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

CATALIZADOR Pd/CA



CATALIZADOR Pd/CA USADO EN HDC DE DICLOROMETANO EN FASE GAS



CATALIZADOR	T_0 (°C)	T_f (°C)	% C
Pd/CA	482	570	85,6
Pd/CA USADO	480	570	93,0

BIBLIOGRAFÍA

- **TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.** Marisol Faraldos, Consuelo Goberna. CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS.
- **CINÉTICA QUÍMICA APLICADA.** González Velasco et al. EDITORIAL SINTESIS.
- **INTRODUCCIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES Y CATALIZADORES.** INSTITUTO ROCASOLANO, CSIC.
- **HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY.** Jhon F. Moulder et al. PHYSICAL ELECTRONICS, INC.
- **ICP-MS.** Jenna Worley, Steve Kvech;
www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm
- **LA TÉCNICA DE PLASMA-MASAS (ICP-MS).** Ramón Fernández-Ruiz;
www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html
“Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation” Bedia et al., Applied Catalysis B: Environmental 94 (2010) 8.
“Oxidation of cosmetic wastewaters with H₂O₂ using a Fe/γ-Al₂O₃ catalyst” Bautista et al., Water Science and Technology 61.6 (2010) 1631.
“Effects of support surface composition on the activity and selectivity of Pd/C catalysts in aqueous phase hydrodechlorination reactions” Calvo et al., Industrial Engineering Chemical Research 44, (2005) 6661.
“Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination” Diaz et al., Applied Catalysis B: Environmental 106 (2011) 469.
“Role of the activated carbon surface on catalytic wet peroxide oxidation” Rey et al., Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 8166.
- **COLABORADORES:** DIANA JIMÉNEZ, JESÚS LEMUS, ZAHARA MARTÍNEZ, CARMEN B. MOLINA, ALEJANDRO PIZARRO, ARIADNA ÁLVAREZ, ANGEL F. MOHEDANO, VICTOR MONSALVO, NOELIA ALONSO.

“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS”

“TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS”

GRACIAS

INGENIERÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

