



QUIMISORCIÓN

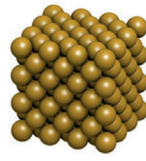
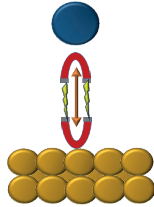
La mayoría de los productos medicinales, químicos y derivados del petróleo de uso común dependen en alguna etapa de su fabricación de un proceso catalítico heterogéneo. Por ejemplo, la gasolina de alto octanaje, los plásticos, los fertilizantes y los herbicidas serían más caros o imposibles de obtener sin el uso de un catalizador. Del mismo modo, el control de la contaminación sería casi inexistente si no fuera por los catalizadores.

DIFERENCIA ENTRE ADSORCIÓN FÍSICA Y QUÍMICA

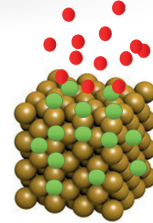
Fisiorción

Esta es la forma más común de adsorción (fuerzas electrostáticas y de Van der Waals). Las moléculas son atraídas por fuerzas relativamente débiles a la superficie del sólido y se enlazan a ella sin generar algún cambio.

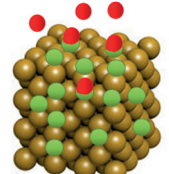
Este tipo de adsorción involucra las fuerzas de Van der Waals y calores de adsorción bajos que usualmente no exceden los 80 kJ/mol. El proceso no afecta la estructura o textura del adsorbente y la desorción de las moléculas inicialmente atraídas toma lugar de manera sencilla cuando las condiciones se revierten.



Moléculas de la superficie



Sitios activos



Molécula de gas

Quimisorción

Es una interacción más fuerte que la adsorción física con calores de adsorción de hasta 800 kJ/mol. Sin embargo, valores inferiores a 80 kJ/mol no necesariamente descartan la quimisorción.

Durante el proceso de quimisorción, la molécula de gas o vapor adsorbente se divide en átomos, radicales o iones que forman un enlace químico con el sitio de adsorción. Esta interacción implica el intercambio de electrones entre el gas con la superficie sólida y es considerada como la formación de un compuesto en la superficie.

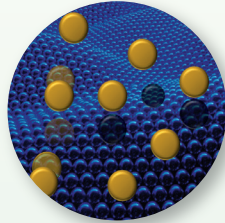
A diferencia de la adsorción física, la quimisorción es difícilmente reversible. De hecho, cuando se aplica suficiente energía para retirar las partículas adsorbidas, átomos de la superficie del material pueden ser arrastrados con ellas.

Además, la adsorción física tiene lugar en toda la superficie siempre que las condiciones de temperatura y presión sean favorables.

La quimisorción, por otro lado, ocurre solo en ciertas superficies o sitios específicos, por lo que antes de realizar un análisis es necesario eliminar cualquier contaminación que pueda estar presente en los sitios activos.

En condiciones adecuadas, la adsorción física da como resultado moléculas que forman múltiples capas. La adsorción química ocurre sólo si el adsorbente entra en contacto directo con la superficie activa; por lo tanto, es un proceso de una sola capa. Pero los procesos de adsorción física y química no son exclusivos. Una capa de moléculas puede ser adsorbida físicamente sobre una capa quimisorbida subyacente, o puede producirse adsorción física en sitios no activos de un sustrato mientras la quimisorción ocurre en los sitios activos.

La adsorción física disminuye rápidamente con la elevación de la temperatura; por otro lado la quimisorción, se ve favorecida por altas temperaturas. Asimismo, la misma superficie puede mostrar adsorción física a una temperatura y quimisorción a una temperatura más alta. Por ejemplo, a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), el gas nitrógeno se adsorbe físicamente en el hierro, pero a 800 K, un nivel de energía demasiado alto para los enlaces de adsorción físicos, el nitrógeno se adsorbe químicamente para formar nitruro de hierro.



De acuerdo con algunas teorías, muchas moléculas deben activarse antes de la reacción. Para que esta activación ocurra debe suministrarse "la energía de activación", es decir, la energía mínima necesaria que se debe proporcionar para provocar la reacción. En algunos casos, el requerimiento de energía de activación es tal que, la reacción procederá solo en un proporción medible por encima de cierta temperatura. En otros, la reacción se llevará a cabo rápidamente a baja temperatura, siendo el hidrógeno sobre platino un ejemplo de reacción de quimisorción donde la energía de activación es cercana a cero.

RESUMEN

- Una fuerte interacción (química) entre la molécula adsorbida y la molécula de superficie del sitio activo.
- Es selectiva y ocurre solo en ciertas superficies limpias.
- Es un proceso de una sola capa, a menudo requiere una energía de activación.
- Puede tener lugar a temperaturas elevadas.
- Se lleva cabo en un sitio específico.
- Los sitios pueden ser homogéneos o heterogéneos según las características energéticas del sitio de adsorción.
- Se puede utilizar para medir el área de metal activo de un catalizador.
- Se puede utilizar para determinar la actividad relativa entre varios catalizadores.
- Se puede utilizar para evaluar la degradación de la actividad catalítica con relación al tiempo de uso y envenenamiento.
- Un catalizador acelera una reacción química sin ser consumido en el proceso.
- Un catalizador heterogéneo es aquel que esta en la misma fase que los reactivos, por ejemplo, una solución líquido-líquido.
- Un catalizador es empleado en el proceso de quimisorción.
- La fuerza y velocidad de quimisorción determina la actividad catalítica.
- La superficie de un catalizador puede estar conformada por metales o cúmulos metálicos distribuidos sobre la superficie de un material de soporte.
- Los catalizadores se caracterizan por una gran superficies específicas.
- Los análisis de TPD y TPR son empleados para investigar la desorción y reducción como función de la temperatura.
- El TPD proporciona información sobre el número, fuerza y heterogeneidad de los sitios de quimisorción.
- El TPR se emplea para obtener información sobre la reducción de especies oxidadas y brinda datos sobre el número de especies reducibles, energía de activación de los sitios, y cantidad de hidrogeno consumido por sitio.

	QUIMISORCIÓN	FISORCIÓN
Intervalo de temperatura	Indefinido	Cerca o por encima del punto de rocío del gas
Entalpia de adsorción	Típicamente 80 - 800 kJ / mol	Típicamente 5 - 80 kJ / mol
Naturaleza de la adsorción	Irreversible	Reversible
Saturación	Limitado a una capa	Formación de multicapa
Cinética de adsorción	Proceso de activación variable	Proceso de activación lento

APLICACIONES

Catalizadores

El área superficial activa de catalizadores con estructuras porosas tiene una gran influencia en la velocidad de reacción.

Controlar el tamaño de los poros permite que solo entren y salgan moléculas del tamaño deseado; creando así un catalizador selectivo.

Los experimentos de quimisorción son imprescindibles para la selección de catalizadores con un propósito particular, evaluación de proveedores y evaluación catalítica sobre la estabilidad, es decir, si se requiere ser reactivado o reemplazado.

Síntesis Fisher Tropsch

Catalizadores basados en cobalto o hierro son usados para la transformación de syngas (monóxido de carbono e hidrógeno) a hidrocarburos mayores al metano. Estos hidrocarburos son ricos en hidrógeno y no contienen azufre o hidrógeno.

Isomerización

Catalizadores basados en zeolitas de poros pequeños (mordenita y ZSM-5) conteniendo metales nobles (generalmente platino) se usan para convertir parafinas lineales a parafinas ramificadas. Esto incrementa el número de octano, el valor para mezclar gasolina y mejora las propiedades de flujo del aceite a baja temperatura.

Celdas de combustible

Los catalizadores a base de platino, incluidos Pt/C, PtRu/C y PtRuIr/C, a menudo se caracterizan por una reducción a temperatura programada para determinar el número de fases de óxido o quimisorción de pulsos, y así evaluar:

- Superficie de metal
- Dispersión de metales
- Tamaño promedio de cristalito

Oxidación parcial

Catalizadores de manganeso, cobalto, bismuto, hierro, cobre y plata empleados para la oxidación fase gas de amoníaco, metano, etileno y propileno son caracterizados por:

- Oxidación a temperatura programada
- Desorción a temperatura programada
- Calor de desorción de oxígeno
- Calor de disociación de oxígeno

Reformado Catalítico

Los catalizadores que contienen platino, renio, estaño, etc. sobre sílice, alúmina o sílice-alúmina se utilizan para la producción de hidrógeno, aromáticos y olefinas. Estos catalizadores se caracterizan comúnmente para determinar:

- Superficie de metal
- Dispersión de metales
- Tamaño medio de cristalito

Craqueo catalítico

Los catalizadores ácidos, como las zeolitas, se utilizan para convertir grandes hidrocarburos en gasolina y combustible diésel. La caracterización de estos materiales incluye:

- Quimisorción de amoníaco
- Desorción de amoníaco a temperatura programada
- Descomposición de alquilaminas a temperatura programada
- Desorción de aminas aromáticas a temperatura programada

Hidrocrqueo, hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación

Los catalizadores de hidrocrqueo típicamente compuestos de sulfuros metálicos (níquel, tungsteno, cobalto y molibdeno) se utilizan para alimentación de procesos que contienen aromáticos policíclicos que no son adecuados para los procesos típicos de craqueo catalítico. La hidrodesulfuración y la hidrodesnitrogenación se utilizan para eliminar el azufre y el nitrógeno, respectivamente, de las alimentaciones de petróleo. La caracterización de estos materiales incluye:

- Reducción de temperatura programada
- Quimisorción por pulsos de oxígeno