

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Adsorción de hidrocarburos sobre gamma-alumina**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Juan de Dios Casquero Ruiz**

Madrid, 2015



11  
544  
CAS

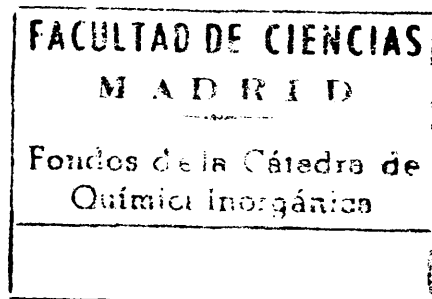
**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**ADSORCION DE HIDROCARBUROS**  
**SOBRE GAMMA-ALUMINA**

b 1633 8662  
i 36299311

**TESIS**

que para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas



presenta

**JUAN DE DIOS CASQUERO RUIZ**

**DEPARTAMENTO DE TERMODINAMICA QUIMICA**  
**INSTITUTO DE QUIMICA FISICA «ROCASOLANO» DEL C. S. I. C.**

**Madrid, Junio de 1978**

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Termodinámica Química del Instituto - de Química Física "Rocasolano" del C. S. I. C. bajo la - dirección del Dr. D. Anselmo Ruiz Paniego a quien me complace expresar mi más profundo agradecimiento.

Deseo agradecer al Prof. Dr. D. José Herranz González, Director de dicho Instituto y al Prof. Dr. A. - Pérez Masiá, Director del Departamento, todas las facilidades que me fueron dispensadas, así como al Dr. José María Guil Pinto, D. Eugenio José de Nava y Alvarez -- del Valle y a D. Manuel González Nuñez por la inestimable colaboración que de ellos he recibido en todo momento.

Igualmente deseo hacer constar mi gratitud - a Milagros, mi mujer, por las facilidades que me ha brindo para elaborar la presente Memoria.

Madrid, Junio de 1. 978

A mis padres

## INDICE

	<u>Pág.</u>
I. INTRODUCCION.....	1
I. 1. Obtención y propiedades de la alúmina .....	1
I. 2. Objetivos del trabajo.....	6
I. 3. Presentación de la Memoria.....	8
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	12
II. 1. Adsorbente.....	12
II. 1. 1. Composición y características .....	12
II. 1. 2. Caracterización del adsorbente .....	13
A. Difracción de rayos X.....	13
B. Microscopía electrónica .....	15
C. Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial..	17
D. Superficie específica.....	19
D. 1. Superficie específica BET .....	19
D. 2. Método t.....	19
D. 3. Método $\alpha_s$ .....	26
E. Distribución de volúmenes de poro .....	31
II. 2. Gases .....	41
II. 3. Técnica experimental.....	42
II. 3. 1. Aparato.....	42
II. 3. 2. Procedimiento experimental .....	47
II. 4. Resultados obtenidos .....	50
III. ANALISIS DE RESULTADOS .....	80
III. 1. Polimerización de compuestos insaturados .....	80
III. 2. Calores de adsorción .....	90

	<u>Pág</u>
III. 2. 1. Isosteras de adsorción.....	91
III. 2. 2. Variación del calor de adsorción con el recubrimiento.	96
III. 3. Comparación de datos de equilibrio.....	103
III. 4. Aplicación de modelos de adsorción física.....	119
III. 4. 1. Modelo BET.....	124
III. 4. 2. Modelo de Freundlich.....	131
III. 4. 3. Modelo de Frenkel -Halsey-Hill.....	134
III. 5. Teoría del potencial de adsorción.....	139
IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	156
APENDICE.....	161
BIBLIOGRAFIA.....	219

## I. INTRODUCCION

## I. INTRODUCCION

Desde hace algunos años viene desarrollándose en el Departamento de Termodinámica del Instituto de Química Física "Rocasolano", C.S.I.C., un tema general de investigación sobre la adsorción de hidrocarburos ligeros sobre geles de sílice, sílice-alúmina y alúmina. El presente trabajo pretende aportar una contribución al tema general mediante el estudio de la adsorción de parafinas (metano, etano, propano y n-butano), olefinas (etileno, propileno y 1-buteno) y acetileno sobre un catalizador comercial de la casa Girdler, con la denominación de  $\gamma$ -alúmina, T-126. Se trata, pues, de un producto comercial típico, al menos en la medida en que una alúmina cualquiera pueda ser considerada típica, puesto que, según veremos a continuación, las propiedades de estos materiales, especialmente las de superficie, dependen mucho del método de preparación y del tratamiento térmico. Kiselev (1) ha puesto de manifiesto la dificultad de obtener, en estos óxidos, propiedades reproducibles por unidad de superficie específica y la complejidad que este hecho introduce en el estudio de estos sistemas.

### 1.1. Obtención y propiedades de la alúmina

La influencia del método de preparación sobre las propiedades más importantes en adsorción y en catálisis, tales como estructura cristalina, textura porosa y naturaleza química de la superficie ha sido objeto de numerosas revisiones (2-4). En general, las diversas formas de alúmina se obtienen por deshidratación de los hidróxidos y los oxi-hidróxidos de aluminio que pueden considerarse como precursores.

Existen tres trihidróxidos de aluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : hidrargilita, en inglés gibbsite, bayerita y nordstrandita. El primero de ellos se encuentra abundantemente en la naturaleza y es el principal constituyente de las bauxitas americanas. La bayerita no se presenta en la naturaleza y la nordstrandita se ha encontrado en estado natural en contadas ocasiones. Todos pueden obtenerse sintéticamente por distintos medios a partir de sales de aluminio. Cuando se forma un precipitado, la naturaleza cristalina del mismo, viene determinada por las condiciones de precipitación, tales como velocidad, temperatura y pH. En general, lo que se tiene son recetas esencialmente empíricas para la preparación de los distintos hidróxidos. Los procesos no son fácilmente controlables y los detalles que se dan en la literatura son, a veces, contradictorios. Si se desea un hidrato con una estructura específica, es conveniente su caracterización después de la preparación (4).

La estructura cristalina de los tres trihidróxidos parece estar basada en una doble capa de iones hidroxilo con empaquetamiento compacto. Dos tercios de los huecos octaédricos están ocupados por átomos de aluminio. Como consecuencia de la alternancia entre octaedros ocupados y vacantes, el enrejado cristalino está deformado, siendo los octaedros vacíos mayores que los ocupados. Las diferencias entre los tres obedecen probablemente al distinto modo de empaquetamiento de las dobles capas.

Asimismo existen dos oxihidróxidos de aluminio,  $\text{AlOOH}$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : diáspora y boehmita. La diáspora se encuentra en la naturaleza en algunos tipos de arcillas y bauxitas. En la boehmita debe distinguirse entre boehmita bien cristalizada y boehmita gelatinosa, siendo esta última el principal constituyente de las bauxitas europeas. La estructura de ambos oxihidróxidos parece consistir en cadenas  $\text{OH-Al-O}$  desplazadas, de modo que los átomos de oxígeno de la segunda cadena están al mismo nivel que los

átomos de aluminio de la primera. La boehmita gelatinosa tiene una estructura parecida a la boehmita cristalina. Algunos espaciados, sin embargo, aparecen desplazados, lo que probablemente se deba a un contenido en agua mayor que el correspondiente a la estequiometría  $\text{AlOOH}$ . Se supone que el agua extra está enlazada por fuertes puentes de hidrógeno entre las capas de boehmita.

La alúmina propiamente dicha se obtiene por deshidratación de estos compuestos. Se ha caracterizado un cierto número de productos de deshidratación, dependiendo de los materiales de partida, condiciones de reacción y contenido final de impurezas (tanto iones extraños como agua residual). La situación se complica porque algunos de estos productos no son fases termodinámicamente definidas y estables y porque muchas de las estructuras están estrechamente relacionadas. Resulta evidente, por tanto, la necesidad de algún tipo de clasificación, de las que se han propuesto varias(2).

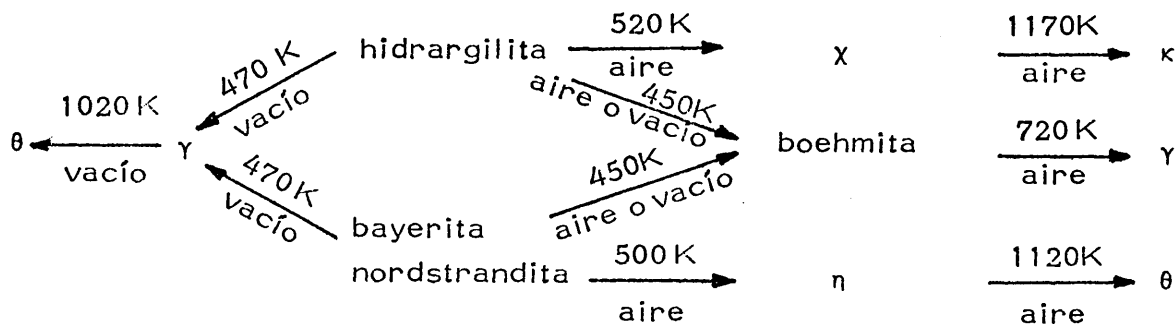
La primera se basa en la temperatura de obtención a partir de los hidratos y distingue entre alúminas de baja temperatura ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con  $0 < n < 0,6$ ), obtenidas a temperaturas inferiores a  $600^\circ\text{C}$ , y alúminas de alta temperatura, consistentes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  casi anhidro, obtenidas a temperaturas entre  $900$  y  $1000^\circ\text{C}$ . El primero se denomina grupo  $\gamma$  y comprende la  $\rho$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  y  $\gamma$ -alúmina; el segundo es el grupo  $\delta$  y está integrado por la  $\kappa$ ,  $\theta$  y  $\delta$ -alúmina.

Otra clasificación hace referencia a la estructura cristalina de las alúminas, todas ellas basadas en un empaquetamiento compacto de átomos de oxígeno, con los átomos de aluminio situados en los huecos octaédricos y tetraédricos. Puede distinguirse una serie  $\alpha$ , con empaquetamiento hexagonal (ABAB), una serie  $\beta$ , con empaquetamiento alternante (ABAC ó ABAC-GABA) y una serie  $\gamma$  con empaquetamiento cúbico (ABCABC). Esta

Última puede dividirse en un grupo de baja temperatura, grupo  $\gamma$ , y otro de alta temperatura, grupo  $\delta$ .

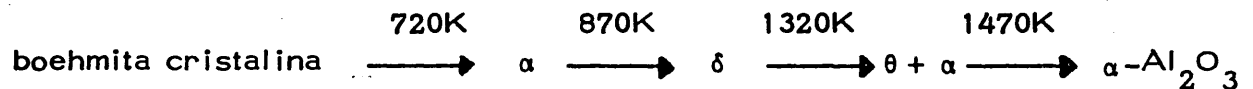
Aunque, en principio, puede parecer que la primera clasificación es puramente empírica, mientras la segunda está basada en fundamentos teóricos más sólidos, en la práctica la primera de ellas ofrece ventajas porque la determinación de la estructura cristalina de las alúminas es una labor difícil, complicada por el hecho de que normalmente el grado de cristalinidad es muy bajo y porque frecuentemente se trabaja con mezclas de distintas alúminas. En todas las condiciones, la  $\alpha$ -alúmina (corindón), con empaquetamiento hexagonal, es el producto final de la deshidratación a alta temperatura ( $1200^{\circ}\text{C}$ ). Las alúminas que resultan de la deshidratación a temperaturas más bajas tienen una estructura relacionada con la red de la espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). La celda unidad de la espinela está formada por una red cúbica compacta de 32 átomos de oxígeno. Los 16 átomos de aluminio están situados en la mitad de los huecos octaédricos, en tanto que los 8 átomos de magnesio ocupan posiciones tetraédricas. En la alúmina sólo hay  $21\frac{1}{3}$  átomos de aluminio que han de repartirse entre las posiciones catiónicas. Esto da lugar a distintos grados de desorden catiónico, al que se unen distorsiones de la red, complicando la determinación de la estructura cristalina.

Las reacciones de deshidratación de los trihidróxidos pueden representarse del modo siguiente (2), (4):

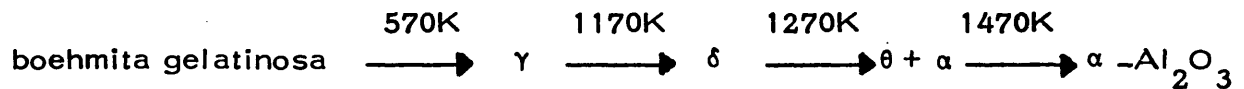


A temperaturas más altas (1470 K) el producto final es siempre  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cuando las reacciones pueden transcurrir por caminos alternativos, los porcentajes relativos dependen de variables tales como tamaño de partícula y grado de cristalinidad, además de la temperatura.

La deshidratación de los oxihidróxidos transcurre de modo distinto. La diáspora se convierte directamente en  $\alpha$ -alúmina. La boehmita cristalina se descompone según el siguiente esquema:



en tanto que la boehmita gelatinosa sigue el mismo camino, pero las transiciones ocurren a distintas temperaturas:



Consecuentemente con lo expuesto, la textura porosa de las alúminas depende también del material de partida y de las condiciones de deshidratación. En líneas generales, las alúminas procedentes de los trihidróxidos, los cuales tienen superficies específicas y volúmenes de poros bajos, desarrollan una alta porosidad a temperaturas algo por encima de su temperatura de descomposición, alcanzando superficies específicas superiores a  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Existe una alta proporción de microporos en forma de ranuras entre placas paralelas; a temperaturas superiores, la superficie específica disminuye drásticamente, los microporos tienden a desaparecer y aparece una estructura porosa en forma de poros entre partículas en forma de varillas (2), (4), (5). En los oxihidróxidos cristalinos, la superficie específica máxima alcanza valores mucho menores. Se pone de manifiesto un sistema de microporos que desaparece por sinterización; la --

forma de los poros (ranuras) se mantiene hasta temperaturas altas. Las isothermas de adsorción de los productos gelatinosos son mezcla de los tipos A y E de la clasificación propuesta por de Boer (6), lo que indica un sistema de poros que consiste en huecos entre partículas irregulares empaquetados de manera poco compacta.

Todas las alúminas preparadas por deshidratación a temperaturas más bajas de la necesaria para formar  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  contienen una cierta cantidad de agua residual, que va desde unas décimas a un cinco por ciento en peso. Este agua residual, en un porcentaje que depende de las condiciones de preparación y del tratamiento térmico, es responsable del comportamiento ácido-base del material y afecta naturalmente sus propiedades en adsorción y en catálisis. Aunque se han escrito numerosas revisiones sobre el tema (2-4) (7-10), la cuestión dista mucho de estar resuelta. Se ha señalado (11) que una descripción completa de las propiedades ácidas superficiales de un sólido debe comprender la determinación de la fuerza ácida de los centros, su densidad (número de centros ácidos por unidad de superficie del sólido) y su naturaleza (ácidos Brönsted o Lewis). Tal descripción no es fácil puesto que la fuerza y la densidad de los centros, están generalmente relacionados entre sí y, además, la distribución de fuerza ácida es, normalmente, heterogénea. Además, la mayor parte de los métodos experimentales pueden únicamente determinar la fuerza ácida de los centros, es decir, no pueden distinguir entre centros ácidos tipo Brönsted o tipo Lewis, sino dar simplemente una medida de la acidez total. Este tema será tratado con más detalle en el Capítulo III de esta Memoria.

## 1.2. Objetivos del trabajo

El objetivo del trabajo es primariamente teórico, es decir, --

se trata fundamentalmente de hacer un estudio básico sobre el fenómeno de la adsorción en estos sistemas. Un dato fundamental en cualquier estudio de adsorción es la magnitud del fenómeno, entendiendo como tal la cantidad de adsorbato que queda ligado a un determinado adsorbente por unidad de superficie del mismo y cómo varía dicha cantidad con la presión y la temperatura. Tal información puede obtenerse a partir de la determinación experimental de isothermas de adsorción en un intervalo amplio de presión y temperatura. La aplicación de modelos teóricos de adsorción física permite estudiar la adecuación entre los datos experimentales y los postulados básicos del modelo sobre la naturaleza del fenómeno de adsorción. Por otra parte, a partir de las isothermas de adsorción pueden calcularse las magnitudes termodinámicas, particularmente los calores isostéricos de adsorción, los cuales proporcionan información valiosa sobre la energética del proceso, es decir, sobre las fuerzas de interacción del sólido con las moléculas gaseosas. Además, su variación con el recubrimiento da idea de la heterogeneidad de la superficie y la comparación de los calores isostéricos de adsorción obtenidos para distintos adsorbatos permite comprobar la presencia de determinadas interacciones específicas. Por último, es de interés la comparación de los resultados de este trabajo con los obtenidos previamente en este Departamento sobre la adsorción de los mismos hidrocarburos en geles de sílice y sílice-alúmina (12-16).

Siendo éste el objetivo principal del trabajo, es imposible, sin embargo, estudiar fenómenos de adsorción, particularmente de hidrocarburos en alúmina, sin tener presente que el problema tiene un interés aplicado evidente. Basta considerar que la alúmina y la sílice-alúmina se emplean desde hace mucho tiempo como catalizadores de craqueo en la industria del petróleo y son, asimismo, capaces de catalizar una amplia gama de reacciones: polimerización, deshidrogenación, isomerización, etc. Como adsorbentes físicos, su uso está muy extendido, tanto que los proce-

Los soportes de adsorción pueden equipararse, técnica y económicamente, a otros clásicos más ampliamente reconocidos, como la destilación, la extracción o la absorción, aplicados a la separación de sustancias químicas. En este sentido, es innecesario subrayar su importancia en aplicaciones cromatográficas. Por último, debido a su alta superficie específica y a sus buenas propiedades térmicas, están empleándose cada día más como soporte de catalizadores, en particular cuando la fase activa tiene un precio alto y es preciso que esté presente de forma dispersa. La literatura está llena de ejemplos de catalizadores, en algunos casos bifuncionales, en los que el soporte está constituido por alguna forma activa de alúmina, muy comúnmente  $\gamma$ -alúmina.

En el diseño de instalaciones de separación basadas en la adsorción, es necesario tener datos de equilibrio de adsorción para la mezcla multicomponente a separar. La obtención de tales datos en las condiciones de trabajo es difícil, sobre todo tratándose de mezclas complejas. Resultaría, por tanto, muy conveniente disponer de un procedimiento para relacionar la diferente capacidad de adsorción de todos los elementos de la mezcla sobre el adsorbente en cuestión, a partir de unos datos simples de algunos adsorbatos. Incluso cuando se trata de la adsorción de un solo componente, la obtención de datos de equilibrio que abarquen un amplio intervalo de temperaturas es una labor tediosa. Así pues, aunque la orientación del trabajo es fundamentalmente básica, la búsqueda de una correlación adecuada de los datos de equilibrio es una vertiente importante, que puede considerarse de interés en aplicaciones industriales.

### I. 3. Presentación de la Memoria

El Capítulo II de esta Memoria está dedicado a la parte experi

mental del trabajo. En primer lugar, y puesto que, según se ha puesto de manifiesto en esta Introducción, no basta con la denominación de  $\gamma$ -alúmina para definir las propiedades del sólido, se discuten los resultados obtenidos en la caracterización del adsorbente. Con esta finalidad se han empleado una serie de técnicas experimentales, tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica, termogravimetría y análisis térmico diferencial, así como otras específicamente basadas en la adsorción: determinación de superficies específicas y distribución de volúmenes de poro. Para la determinación de superficies específicas se hace uso, no sólo del método BET, sino también de los métodos más recientes denominados método t y método  $\alpha_s$  y se discuten las diferencias encontradas entre ambos. Asimismo, para la determinación de la distribución de volúmenes de poro por medio del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, se emplea un procedimiento clásico y otro más elaborado, que no postula a priori una geometría definida para los poros. Todas las técnicas citadas se aplican a una muestra de la  $\gamma$ -alúmina comercial tratada en vacío a 500°C y a otra tratada a 800°C. Los resultados obtenidos muestran un adsorbente con un grado de cristalinidad muy bajo, térmicamente estable y con una textura que parece consistir en un agregado poco compacto de partículas irregulares que dan lugar a poros no uniformes, cuyas dimensiones les sitúan en el rango de mesoporos.

A continuación se describe la técnica experimental empleada en la determinación de isothermas de adsorción. Se trata de una técnica volumétrica convencional, que emplea un manómetro de capacitancia para la medida de presión. Está provisto de dos cabezas, una que mide presiones de hasta 1000 mmHg y otra que alcanza únicamente hasta 10 mmHg y que se emplea para explorar sistemáticamente la zona inicial de las isothermas, de mayor interés teórico puesto que corresponde casi exclusivamente a interacciones adsorbente-adsorbato. El intervalo de temperaturas empieza

en todos los casos en  $-60^{\circ}\text{C}$  y se extiende hasta que se observan fenómenos de polimerización o bien las cantidades adsorbidas son tan pequeñas que la precisión experimental se hace muy insuficiente. Los resultados obtenidos se dan en forma de gráficas. Los valores numéricos, para no entorpecer el texto, se relegan a un Apéndice. Todo el trabajo experimental se ha realizado sobre la muestra tratada a  $800^{\circ}\text{C}$ .

El Capítulo III se dedica al análisis de los resultados obtenidos. En primer lugar se estudian los fenómenos de polimerización aparecidos y se comparan con los obtenidos previamente para sílice y sílice-alúmina. El conocimiento de las reacciones de deshidratación en estos sólidos permite avanzar algunas hipótesis sobre los centros que catalizan esta reacción.

En la determinación de calores isostéricos de adsorción se observa una discontinuidad sistemática en las isosteras de adsorción que puede interpretarse como consecuencia de la heterogeneidad de la superficie, la cual puede tratarse de un modo aproximado como compuesta de distintas partes, cada una de las cuales tiene un contenido energético constante dentro de ciertos límites. De este modo pueden encontrarse isosteras con discontinuidades bruscas, similares a las encontradas experimentalmente. Los calores isostéricos obtenidos a temperaturas bajas acusan claramente la heterogeneidad de la superficie puesto que presentan una variación muy acusada con el recubrimiento. Se discute la variación de los calores isostéricos a lo largo de una serie homóloga y también la variación de los calores en compuestos con el mismo número de átomos de carbono en función del carácter insaturado del compuesto, lo que pone de manifiesto la existencia de interacciones específicas entre el adsorbente y los compuestos insaturados.

A continuación se estudian las secuencias de adsorción, es decir, se comparan las cantidades de distintas sustancias que el sólido es capaz de

adsorber en diferentes condiciones de presión y temperatura, así como las cantidades de un mismo hidrocarburo adsorbidas por sólidos distintos. Se encuentran fenómenos de cruces de isotermas que pueden interpretarse en función de las características de condensación capilar del sólido y de los adsorbatos, usando conceptos elementales de teoría de la adsorción física.

La aplicación de modelos de adsorción es de interés, puesto que, si un determinado modelo reproduce bien los datos experimentales, puede avanzarse en la obtención de una descripción detallada del proceso de adsorción. Sin embargo, tanto los sistemas estudiados en este trabajo como en general, todos los sistemas hidrocarburos-geles de sílice-alúmina estudiados en este Departamento no se ajustan bien a modelos teóricos detallados. Se ha observado, en general, que las diversas ecuaciones estudiadas tienen únicamente una validez parcial, en determinadas condiciones de presión y temperatura.

La mejor correlación de los resultados se obtiene con la teoría del potencial de adsorción, convenientemente modificada. En un primer paso se supone que la influencia del campo de fuerzas del adsorbente afecta a la densidad, y consecuentemente a la presión de vapor, de la fase adsorbida a temperaturas superiores al punto de ebullición del adsorbato. Posteriormente se considera la influencia en todo el intervalo de temperatura. Tomando una sustancia como referencia (en este caso, propano), se obtiene una función para la densidad de la capa adsorbida que proporciona una correlación adecuada. Esta función se considera de validez general para todas las sustancias en estudio. De este modo se obtiene una correlación satisfactoria para el resto de los hidrocarburos saturados.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### II. 1. Adsorbente

#### II. 1. 1. Composición y características

Como adsorbente se ha empleado un catalizador comercial de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de la casa GIRDLER-SUDCHEMIE KATALYSATOR GMBH, - de Munich, cuyo máximo contenido en impurezas, de acuerdo con las especificaciones de los fabricantes, se detalla a continuación :

C	.....	0,5 %
$\text{SiO}_2$	.....	0,01 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	.....	0,01 %
$\text{Na}_2\text{O}$	.....	0,01 %
$\text{TiO}_2$	.....	0,1 %

Otros datos suministrados por la casa proveedora son :

Tamaño medio de cristal	.....	5,9 nm
Superficie específica	.....	$\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Volumen de poros determinado con $\text{CCl}_4$		
Hasta 80 nm	.....	$0,28 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Hasta 14 nm	.....	$0,25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Volumen de poros por porosimetría de mercurio para diámetros de poro comprendidos entre 35 y 1600nm,		$0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

Se presenta en pastillas cilíndricas de aproximadamente 4 mm de altura por 4mm de diámetro.

## II. 1. 2. Caracterización del adsorbente

Antes de su empleo, las pastillas se trituraron y se tamizaron; se escogió como más adecuada la fracción comprendida entre 1,2 y 2 mm. De este modo se elimina el problema de los finos que pueden ser arrastrados por el vacío y, por otra parte, se asegura que toda la masa del adsorbente sea afectada por el tratamiento térmico.

Varias fracciones de la alúmina tamizada se trataron a 500, 600, 700 y 800°C en vacío durante 48 horas, en el propio aparato, sustituyendo la célula de adsorción de vidrio por un tubo de cuarzo, con el objeto de estudiar la influencia del tratamiento térmico previo sobre las propiedades del adsorbente. En los apartados siguientes se describen los resultados obtenidos en la aplicación de distintas técnicas experimentales a las muestras tratadas a 500 y 800°C.

### A. Difracción de rayos X

La figura 1 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras tratadas a 500 y 800°C. Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro de polvo Phillips modelo PW 1050 del Departamento de rayos X del Instituto Rocasolano, C.S.I.C.

Según puede observarse, se trata de materiales de muy baja cristalinidad, como es típico en muchas alúminas. Se observan más claramente dos bandas anchas que corresponden a espaciados de 1,40 y 1,98 Å, características de cualquier tipo de alúmina (2). Asimismo aparece en ambos casos una banda muy difusa a la que corresponde un espaciado cristalino en torno a los 2,40 Å, que se encuentra también en casi todas las

I

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500)



$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (800)



70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700 710 720 730 740 750 760 770 780 790 800 810 820 830 840 850 860 870 880 890 900 910 920 930 940 950 960 970 980 990 1000

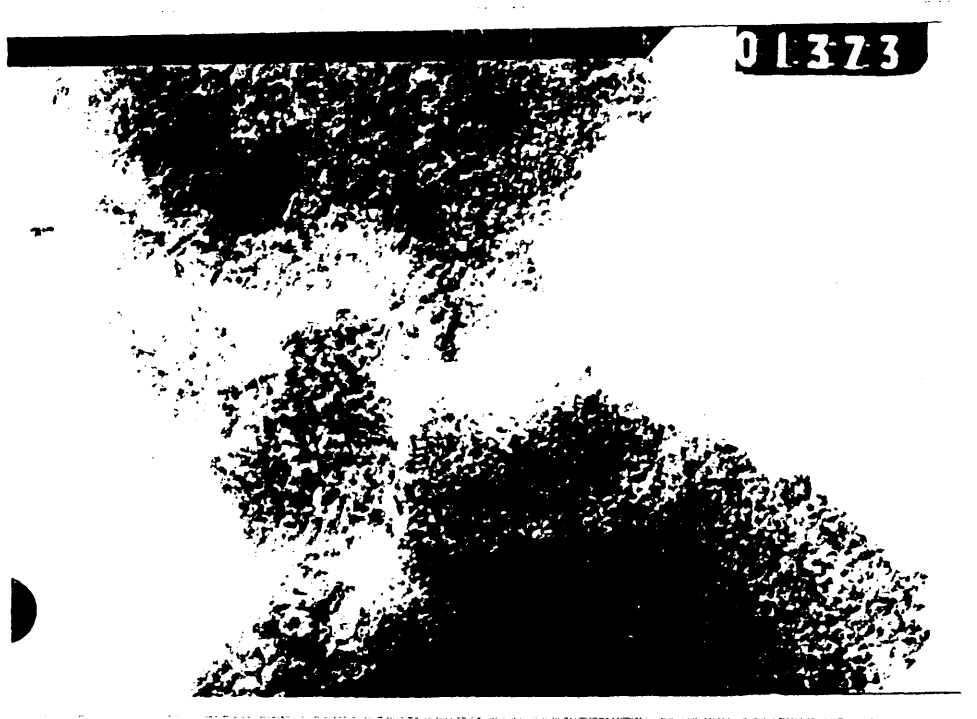
Fig.1

20/01

variedades de alúmina. Por consiguiente, los difractogramas de rayos X no permiten diferenciar el tipo de alúmina a que pertenecen las muestras; en general tal diferenciación es siempre difícil. Por otra parte, se observa claramente en la figura 1 que el tratamiento térmico no afecta prácticamente la estructura cristalina del adsorbente.

## B. Microscopía electrónica

La figura 2 muestra las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, a 125000 aumentos, de ambas muestras. Fueron efectuadas en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C. con un microscopio electrónico de alta resolución modelo ELMISKOP 102 de la casa Siemens. El material parece consistir en partículas irregulares agrupadas según un empaquetamiento poco compacto. Los investigadores de la escuela de de Boer (2) han puesto de manifiesto que las alúminas procedentes de la deshidratación de los trihidróxidos (hidrargilita, bayerita y nordstrandita) tienen una textura correspondiente a poros en forma de rendijas que desaparece gradualmente por sinterización a temperaturas altas para dar paso a una estructura de poros en forma de huecos entre varillas. Las alúminas procedentes de los oxihidróxidos, AIO(OH), diáspora y boehmita, cristalinos presentan también un sistema de poros en forma de rendijas que se mantiene incluso al calentar a 750°C. Por otra parte, la boehmita gelatinosa, principal constituyente de las bauxitas europeas, da lugar a alúminas con una estructura semejante a la que se observa en las fotografías. El tratamiento térmico hasta 800°C no parece haber causado modificaciones apreciables en el empaquetamiento de las partículas, aunque, como veremos más adelante, afecta a la superficie específica y el volumen de poros.



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

T-126 (800)



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

T-126 (500)

Microscopía electrónica de transmisión ( $\times 125000$ )

Fig. 2

### C. Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial

En la figura 3 se han representado los resultados de los experimentos de Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial. Los experimentos se realizaron en la Sección de Mineralogía de Arcillas, del Instituto de Edafología y Biología Vegetal con un aparato de la casa CHYO - Balance Corporation, modelo TRDA<sub>3</sub>-H y en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar", en este caso con un aparato Dupont 990. En ambos casos se empleó una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . El peso de la muestra fue de aproximadamente 200mg.

Las curvas termogravimétricas muestran una pérdida de peso de aproximadamente un 8,5 % para la alúmina tratada a  $800^{\circ}\text{C}$  y de un 12 % para la tratada a  $500^{\circ}\text{C}$ . Las curvas termogravimétricas diferenciales, no incluidas en la figura para mayor claridad, presentan los picos correspondientes a  $150^{\circ}\text{C}$  aproximadamente para las dos muestras (de acuerdo, naturalmente, con las máximas pendientes de las curvas termogravimétricas de la figura 3), lo que indica que la pérdida de peso se debe a la desorción del agua adsorbida molecularmente. Debe tenerse en cuenta que en la manipulación de las muestras, éstas se han expuesto a la atmósfera, con lo que han vuelto a recuperar parte del agua perdida en el tratamiento térmico en vacío. La recuperación, evidentemente, ha sido más completa para la muestra tratada a  $500^{\circ}\text{C}$ . Hasta  $500^{\circ}\text{C}$  aproximadamente sigue acusándose un efecto termogravimétrico que obedece a la desorción de agua procedente de los grupos hidroxilo superficiales. A partir de dicha temperatura, el peso es constante en la alúmina tratada a  $800^{\circ}\text{C}$  y disminuye muy ligeramente en la tratada a  $500^{\circ}\text{C}$ .

Las curvas de análisis térmico diferencial siguen un comportamiento semejante; hay un efecto endotérmico, mas acusado en la muestra -

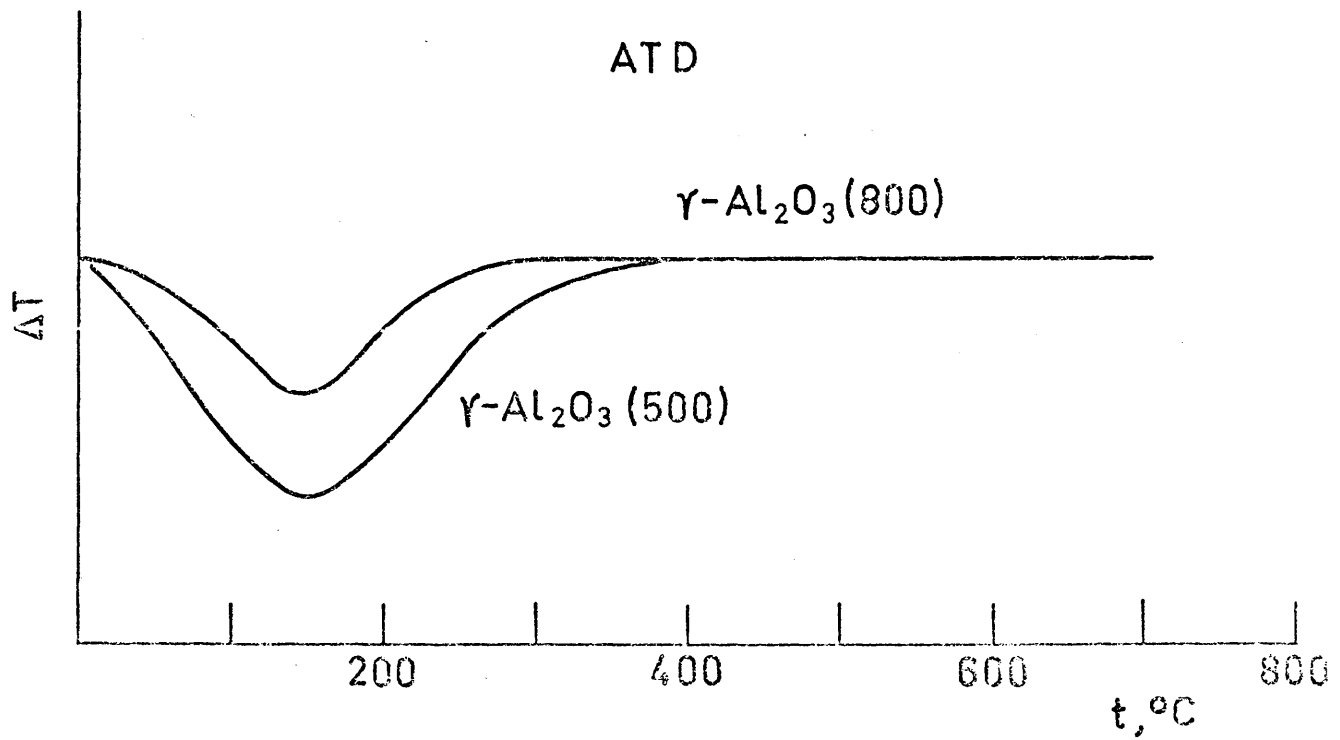
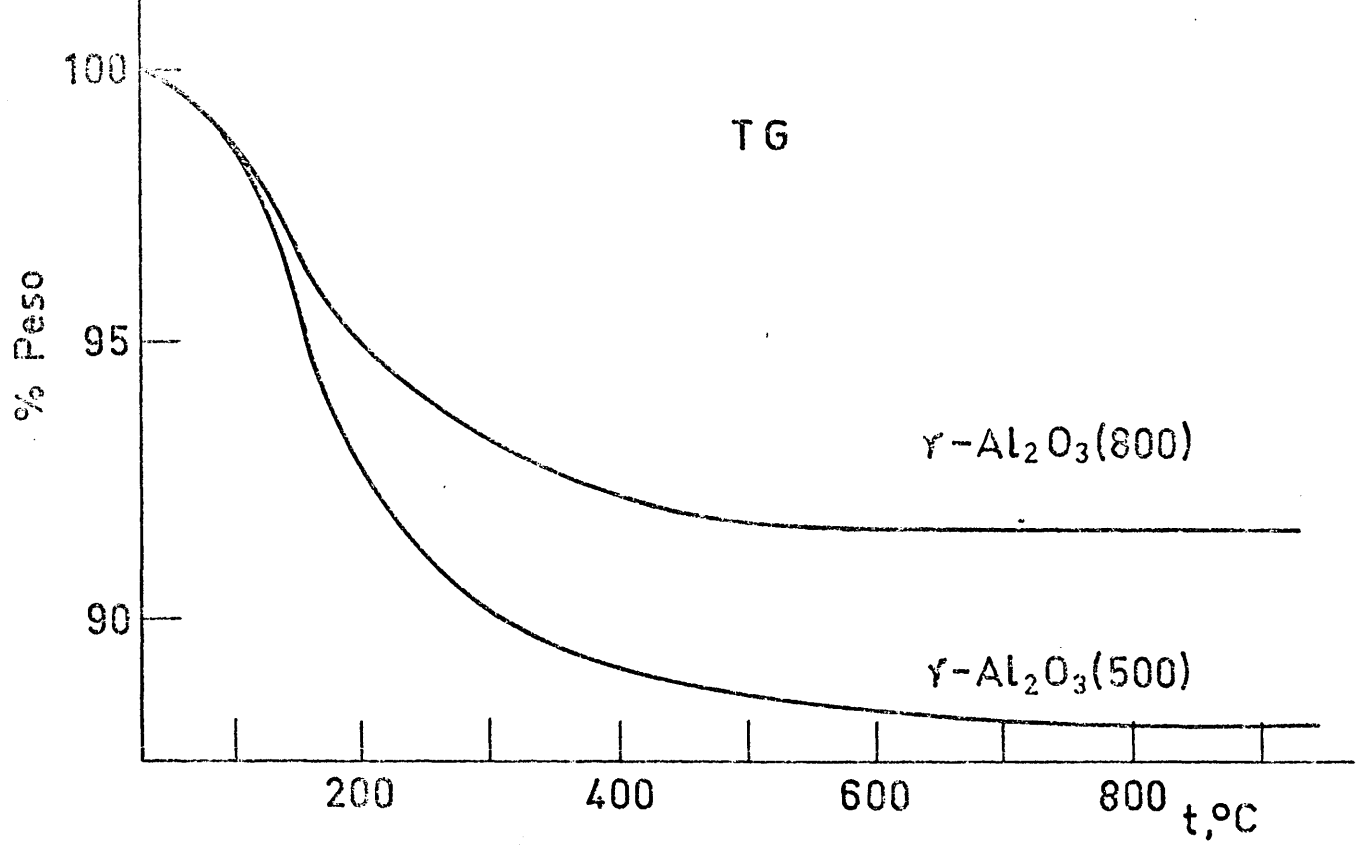


Fig.3

tratada a  $500^{\circ}\text{C}$ , que tiene un máximo a  $150^{\circ}\text{C}$  y que disminuye al aumentar la temperatura hasta hacerse prácticamente inapreciable a partir de  $400^{\circ}\text{C}$ . Las causas son las mismas discutidas anteriormente.

#### D. Superficie específica

##### D. 1. Superficie específica BET

Las superficies específicas de las dos muestras se determinaron en el mismo aparato por el método BET (17); el área de la molécula de nitrógeno en la monocapa se consideró igual a  $16,2 \text{ \AA}^2$ . Se determinaron dos isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a la temperatura de ebullición del mismo para las muestras tratadas a  $500$  y  $800^{\circ}\text{C}$ , representadas en la figura 4. Las isotermas son del tipo IV de la clasificación BDDT (18) y se emplearán también para el estudio de la distribución de volúmenes de poro. Las transformadas BET resultan ser lineales en el intervalo  $0,03 < p/p_0 < 0,3$ . La isoterma correspondiente a la alúmina tratada a  $500^{\circ}\text{C}$ , con nueve puntos en dicho intervalo, arroja una superficie específica de  $213 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mientras que la alúmina tratada a  $800^{\circ}\text{C}$  tiene trece puntos en el mismo intervalo de presiones relativas, que dan una superficie específica de  $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Los correspondientes valores de la constante  $c$  son 102 y 122 respectivamente.

##### D. 2. Método $t$

El método  $t$ , debido a de Boer y cols (19-23), constituye en la actualidad un instrumento ampliamente usado para el análisis de isotermas de adsorción, dedicado especialmente al estudio de la superficie específica del adsorbente y su estructura porosa. Se basa en la observación previa

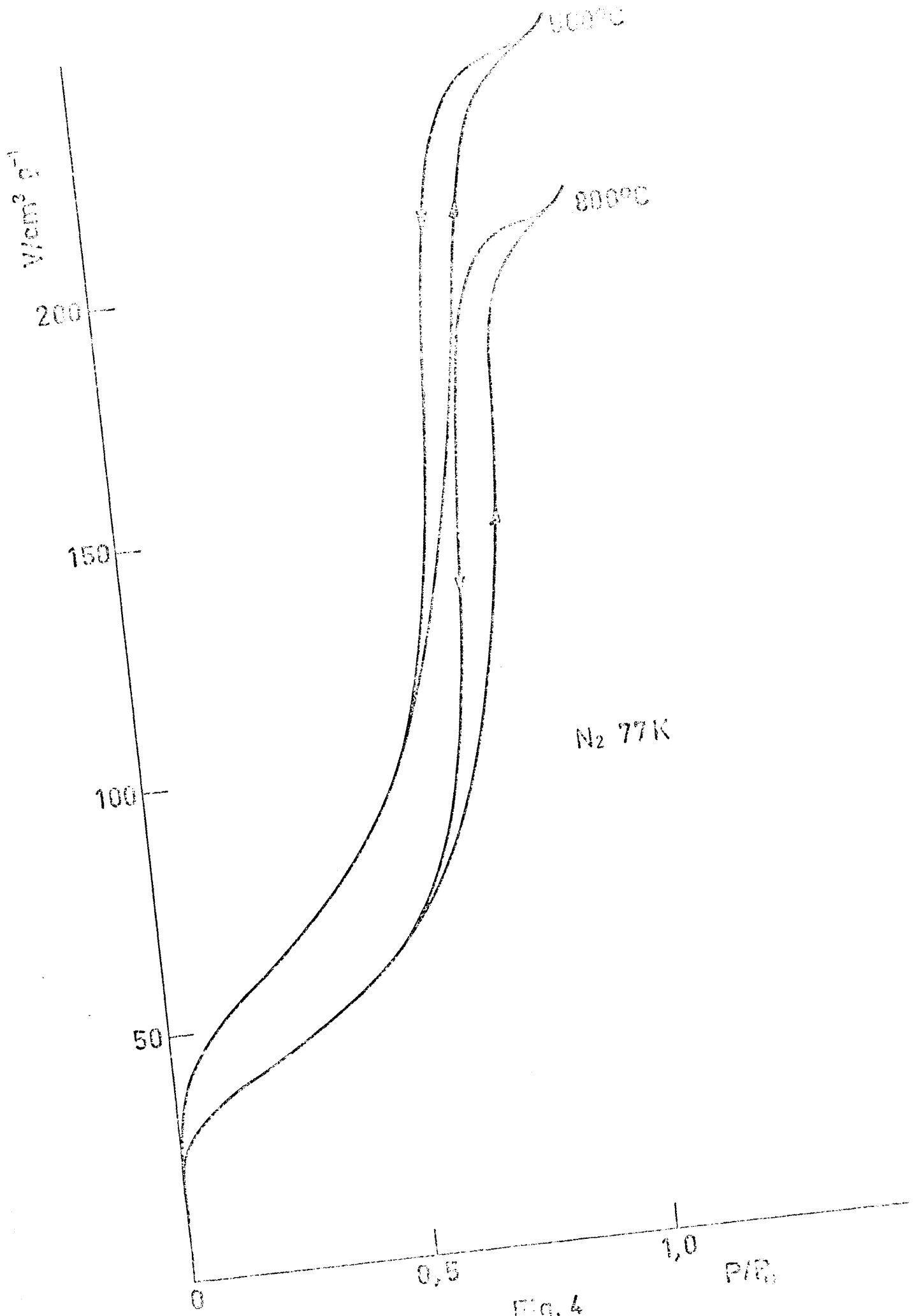


Fig. 4

Para nitrógeno, a su temperatura de ebullición

$$t \text{ (Å)} = 15,47 \frac{V}{S} \quad \{2\}$$

O, en función del volumen de la monocapa

$$t \text{ (Å)} = 3,54 \frac{V}{V_m} \quad \{3\}$$

El espesor estadístico de la monocapa ( $V = V_m$ ) resulta ser, de este modo, de 3,54 Å, en lugar del valor de 4,3 Å usado por Shull.

Los valores de  $\underline{t}$ , calculados de {3}, a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno de varios óxidos e hidróxidos de aluminio - que, representados en función de  $p/p_0$ , caen en una curva única, - - forman la llamada curva  $\underline{t}$ .

El método  $\underline{t}$  para el análisis de isotermas de adsorción de nitrógeno se basa en la comparación de la isoterma experimental de la curva  $\underline{t}$ . Para ello se representa la cantidad adsorbida a una determinada presión relativa frente al espesor estadístico, interpolado de la curva  $\underline{t}$ , correspondiente a esa misma presión. Pueden encontrarse tres casos característicos:

a) En todo el intervalo de presiones relativas, la representación  $V-t$  es una línea recta que pasa por el origen. Este comportamiento indica la ausencia de microporos y también de fenómenos de condensación capilar, es decir, hay una adsorción en multicapa sin impedimento en todo el curso de la isoterma.

b) A una determinada presión la curva se inclina hacia arriba, es decir, hay mayor adsorción que la correspondiente a la multicapa. Indica condensación capilar en poros. Con frecuencia se encuentra una segunda porción recta, de menor pendiente, a presiones mayores que puede adscribirse a adsorción en multicapa, sin restricciones, en la superficie externa del adsorbente.

c) A presiones relativamente bajas, la curva se inclina hacia abajo. Se interpreta generalmente como debido a una disminución de la superficie accesible al adsorbente a causa del bloqueo de los microporos por la capa adsorbida.

En la figura 5 se han representado los resultados obtenidos en la aplicación del método  $t$  a las dos muestras de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En ambos casos puede observarse que las curvas corresponden al caso b, es decir, se componen de una parte inicial recta que, extrapolada, pasa por el origen, la cual, a presiones relativas intermedias, se curva rápidamente hacia arriba para terminar en un tramo final aproximadamente recto de pendiente notablemente inferior a la inicial.

La primera parte denota la ausencia de microporos. De la pendiente de la recta puede calcularse la superficie específica del adsorbente mediante la ecuación {2}. Para las muestras tratadas a 500 y 800°C las pendientes de los tramos rectos son 13,58 y 9,47 respectivamente que equivalen a superficies específicas  $S_t$  de 210 y 147  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  en buen acuerdo con los valores de 213 y 148  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  obtenidos por el método BET.

En el tramo curvo intermedio la adsorción es mayor de lo que correspondería a los sólidos no porosos (óxidos e hidróxidos de aluminio) tomados como sistemas de referencia al construir la curva  $t$ , lo que

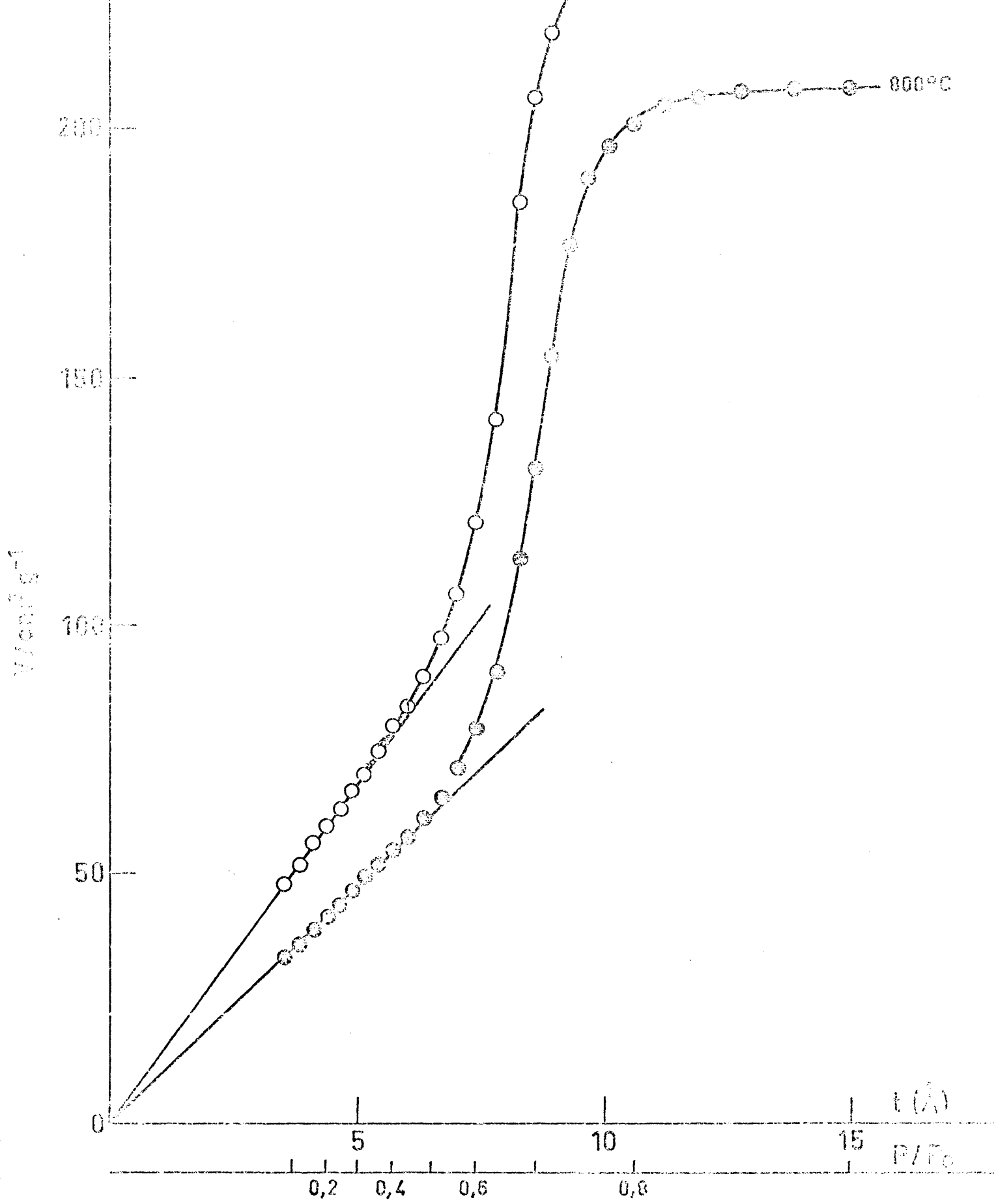


Fig. 5

indica que tiene lugar la condensación capilar en mesoporos. Las presiones relativas a las que se produce la separación respecto a la recta inicial son de 0,33 y 0,45 respectivamente para las muestras tratadas a 500 y 800°C. En la figura 4 puede observarse que el ciclo de histéresis se cierra a una presión relativa de 0,53 para la muestra tratada a 500°C y de 0,55 para la tratada a 800°C. Esto significa que en ambos casos hay una condensación capilar reversible que no produce histéresis de adsorción. Este fenómeno es más acentuado en la muestra tratada a baja temperatura, en la que hay condensación capilar a  $x = 0,33$  mientras que no hay histéresis hasta  $x = 0,53$ . En la muestra tratada a 800°C, en cambio, la condensación capilar no empieza hasta  $x = 0,45$ . Este tipo de comportamiento ha sido encontrado (20) en muestras de boehmita gelatinosa. La condensación capilar reversible se produce en poros en forma de conos o cuñas formados, por ejemplo, por planos de cristales que se tocan con un determinado ángulo. Al aumentar la temperatura de tratamiento, tiene lugar una sinterización; las aristas se redondean y los poros pasan a tener una forma distinta, donde la condensación capilar produce histéresis. Aumentando la temperatura suficientemente, el principio de la condensación capilar llega a coincidir con el punto de cierre del ciclo de histéresis. En nuestro caso, podemos hablar de una proporción importante de poros con condensación reversible en la muestra tratada a 500°C, que se ve sensiblemente reducida con un tratamiento térmico en vacío a 800°C.

Por último, en la parte recta final, los poros están llenos y la superficie accesible a las moléculas de adsorbato ha quedado reducida a la superficie externa de las partículas del adsorbente. En ambos casos la pendiente es de aproximadamente 1/20 de la inicial, lo que demuestra que la superficie externa es sólo una pequeña fracción de la superficie total.

### D. 3. Método $\alpha_s$

El método  $\alpha_s$ , debido a Sing (25-30), es esencialmente una modificación del método  $t$  anteriormente descrito. La primera razón de la discrepancia respecto al método  $t$  reside en no admitir la universalidad de la curva  $t$  para cualquier adsorbente. En efecto, la forma y colocación exacta de una isoterma de adsorción física depende no sólo del área y porosidad de la superficie sino también de la composición química. Otros autores han expresado reservas similares en cuanto a la validez universal de la curva  $t$  (31-35), siendo la opinión más extendida la que afirma que el material de referencia más adecuado es aquel que de un valor de la constante  $c$  de la ecuación BET similar al del material en estudio. Sing (30), no obstante, mantiene, como criterio más adecuado, el de la similaridad de composición química entre el material de estudio y el de referencia.

Otra limitación del método  $t$  es el hecho de que no sea independiente del método BET ya que, de acuerdo con las ecuaciones {1} ó {3} el espesor estadístico se calcula en función de la superficie específica BET o bien en función de la capacidad de la monocapa, calculada igualmente por el método BET. Esto implica el que no pueda aplicarse a isotermas del tipo III (o V) o incluso a isotermas del tipo II con puntos de inflexión poco definidos a presiones bajas, pues es bien sabido (36-37) que, en estos casos, el cálculo de la monocapa BET es de significación dudosa.

Para evitar estas dificultades, Sing introdujo las siguientes modificaciones :

1º) La curva  $t$ , pretendidamente universal, se sustituye, en cada caso, por una isoterma obtenida sobre una sustancia de referencia no porosa y de la misma naturaleza química que la sustancia en estudio.

2º) El espesor estadístico se sustituye por la cantidad  $\alpha_s = \frac{V_s}{V_s}$  donde  $V_s$  es la cantidad adsorbida a una determinada presión relativa en la isoterma de referencia. De este modo, la curva de referencia se obtiene de un modo empírico y no a través del método BET. La elección de la presión relativa a la que se toma  $V_s$  es, en cierto modo, arbitraria, aunque, en la práctica siempre  $V_s$  es el volumen adsorbido a la presión relativa de 0,4, es decir  $\alpha_s = 1$  para  $p/p_0 = 0,4$ . Existen razones para esta elección: La formación de la monocapa y el llenado de los microporos ha tenido lugar, normalmente, a  $p/p_0 < 0,4$ , mientras que la condensación capilar irreversible, relacionada con la histéresis de adsorción, ocurre a presiones relativas superiores. Además, se obtiene mayor precisión haciendo que  $\alpha_s = 1$  en el centro aproximadamente de la isoterma, en lugar de hacerlo en un extremo.

En la mayor parte de los casos, las representaciones  $V - \alpha_s$  tienen la misma forma que las curvas  $V-t$ . Así, una representación lineal, como en el caso a del apartado anterior, corresponde a una adsorción en multicapa sin restricciones sobre un sólido no poroso. La ventaja es que, con este método, la isoterma puede ser también del tipo III. Si la recta inicial se curva hacia arriba, hay indicación de mesoporos, igual que en el caso b anterior; con este procedimiento pueden estudiarse también isothermas del tipo V. Por último, una situación como la c del apartado anterior, indica la presencia de microporos y la disminución de la superficie accesible al quedar éstos bloqueados por el adsorbato.

La superficie específica se calcula, al igual que el método t, de las pendientes de los tramos iniciales lineales usando un factor de proporcionalidad obtenido de la isoterma de referencia, de superficie específica conocida, de modo que, en principio, el método puede hacerse independiente de la teoría BET si la superficie específica del material de referencia puede medirse por algún procedimiento independiente, tal como microscopía electrónica.

Para alúmina, Sing emplea como material de referencia un Aluminóxido C, de Degussa, con una superficie específica BET de  $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lo que da un factor de calibrado de 2,87. Es decir, para la parte lineal de la representación  $\alpha_s$ , la superficie específica viene dada por :

$$A_s = 2,87 V / \alpha_s \quad \{4\}$$

En la figura 6 se han representado las curvas  $\alpha_s$  obtenidas para las dos alúminas por el procedimiento descrito. Puede observarse, de modo análogo a las representaciones  $\underline{t}$  antes discutidas, un tramo inicial aproximadamente recto, que se curva hacia arriba para valores de  $\alpha_s$  (o de  $p/p_0$ ) superiores. En este caso, sin embargo, las gráficas  $\alpha_s$  presentan menos puntos en el tramo inicial recto puesto que la desviación empieza a valores de la presión relativa más bajos, aproximadamente  $p/p_0 = 0,1$  en las dos representaciones. Por otra parte, los puntos situados en el primer tramo lineal, presentan desviaciones más acusadas que en el caso  $\underline{t}$ . Las pendientes, calculadas de los cuatro primeros puntos para la alúmina tratada a  $500^\circ\text{C}$  y de los cinco primeros puntos para la tratada a  $800^\circ\text{C}$ , tienen un valor medio de 7,22 y 50,97 respectivamente. Las superficies específicas correspondientes, según {4}, son de 204 y  $146 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . El acuerdo con las superficies específicas BET es razonablemente bueno, aunque no tanto como el obtenido con el método  $\underline{t}$ . En definitiva, cabe concluir que el método  $\alpha_s$  conduce, en este caso, a resultados menos satisfactorios que el método  $\underline{t}$ .

La razón de esta diferencia debe encontrarse en la distinta sustancia de referencia empleada en los dos métodos. En efecto, de las tres modificaciones introducidas por Sing, dos de ellas no tienen aplica

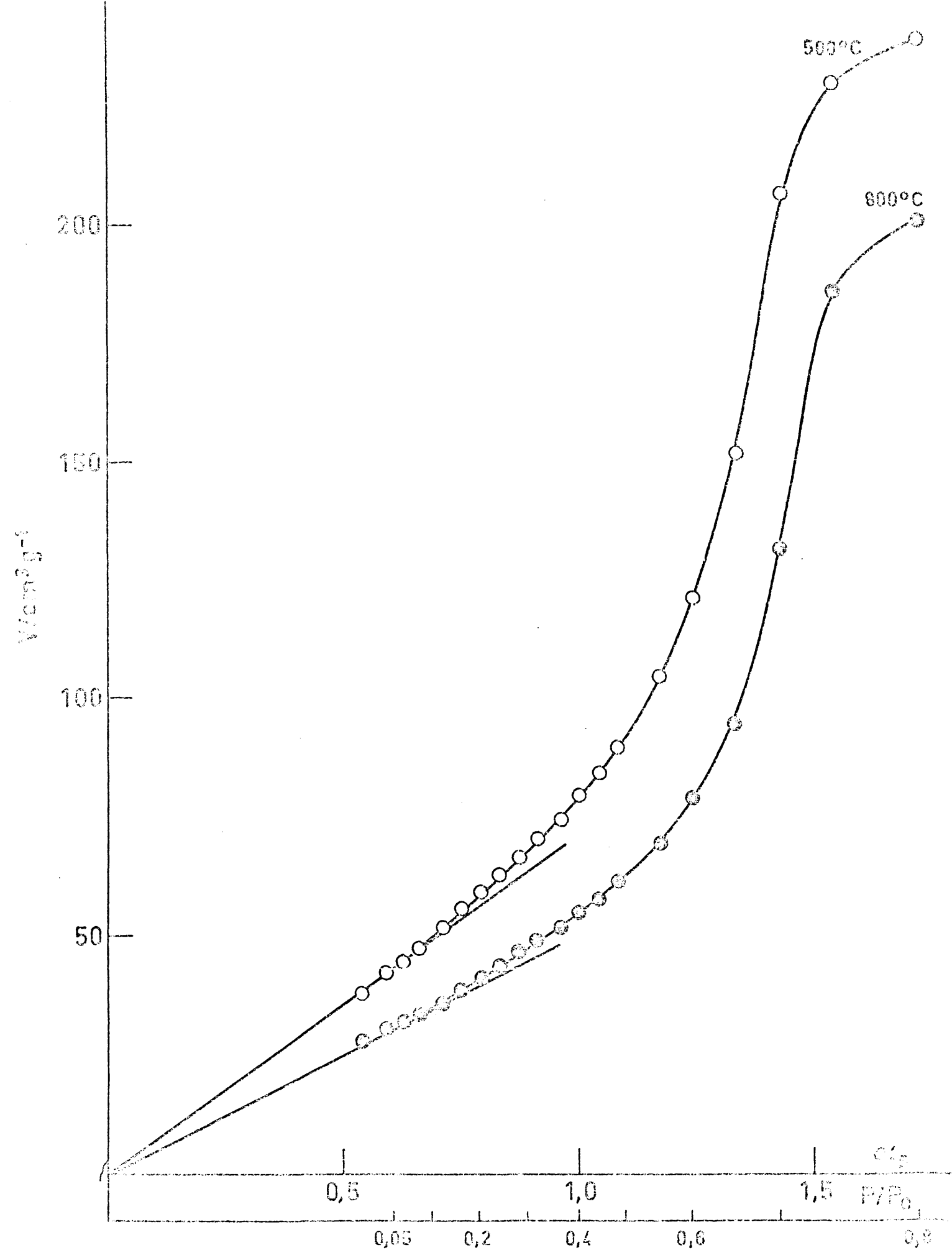


Fig. 6

ción en este caso ya que las isotermas analizadas son del tipo IV y la superficie específica del material de referencia se ha determinado por el método BET y no por otro método independiente.

Puede comprobarse que las diferencias encontradas no son inherentes a los métodos en sí, construyendo una curva  $\alpha_s$  con los datos de la curva  $t$  de de Boer o, inversamente, utilizando los datos de adsorción de nitrógeno sobre Aluminóxido C para construir una curva  $t$ . El primer procedimiento es inmediato ya que

$$\alpha_s = \frac{t}{t(p/p_0 = 0,4)} \quad \{5\}$$

El segundo procedimiento ha sido llevado a cabo por el propio Sing (25), calculando  $V_m$  por el método BET y empleando la ecuación {3} para calcular  $t$ . Es decir pueden usarse ambos métodos con datos obtenidos sobre distintos materiales de referencia. Los resultados alcanzados indican que, con cualquier método ( $t$  o  $\alpha_s$ ), los datos de la curva  $t$  dados por de Boer son más adecuados para las dos alúminas aquí estudiadas.

Ya se ha mencionado que la mayoría de los autores se inclinan por admitir como criterio idóneo para escoger el material de referencia la similitud del valor de la constante  $c$  de la ecuación BET con el material en estudio. Si bien los trabajos originales no dan dichos valores, éstos pueden calcularse aplicando la ecuación BET. Los datos de Sing dan una transformada BET lineal en el intervalo  $0,04 \leq p/p_0 \leq 0,18$ . El valor resultante es  $c = 156$ . La curva  $t$  puede analizarse del mismo modo sustituyendo  $V$  por  $t$  en la ecuación BET, lo cual modificará el valor de  $V_m$  pero no el de  $c$ . Se obtiene una transformada BET lineal en el intervalo  $0,08 \leq p/p_0 \leq 0,26$ , con un valor de  $c = 97$ . Puesto que este último valor es más próximo al que

resulta de analizar las dos isotermas de adsorción de nitrógeno sobre muestras de alúminas, es lógico que la curva  $t$  dé valores más adecuados. Conviene, sin embargo, ser cuidadoso en la aplicación de este criterio, puesto que los valores de  $c$  vienen normalmente afectados de un gran error experimental y que, la inclusión en el cálculo de puntos fuera del intervalo de linealidad de la transformada BET, los alteran sustancialmente. Así, Mikhail et al. (34), obtienen para los datos de de Boer una constante  $c \sim 130$ ; en otro trabajo (38), Skaliny et al. atribuyen a la curva  $t$  una constante  $c = 120$ . La diferencia se debe, probablemente, a tomar distintos intervalos de presión relativa. Este punto ha sido acentuado en un proyecto sobre materiales de referencia para superficies específicas (39).

#### E. Distribución de volúmenes de poro

Para el estudio de la estructura porosa de las alúminas, se han empleado las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición representadas en la figura 4. Según de Boer (6), los ciclos de histéresis pueden dividirse en cinco tipos fundamentales (A-E), que se relacionan con la forma de los poros en los que los procesos de condensación y evaporación capilar determinan la existencia de un ciclo de histéresis en las isotermas de adsorción-desorción.

De este modo, una primera información que se puede obtener del análisis de las isotermas es la forma de los poros. Tal información, sin embargo, no es muy concluyente ya que es muy frecuente, en la práctica, encontrar en el mismo material poros de distintas formas y dimensiones, con lo que la forma del ciclo de histéresis no corresponde claramente a ninguno de los tipos fundamentales. Las isotermas de la figura 4 --

parecen presentar un carácter tipo A, combinado con tipo E. Según de Boer (6), este tipo de comportamiento puede encontrarse en agregados de partículas de formas irregulares, lo que concuerda, en nuestro caso, con la información obtenida por microscopía electrónica.

Para la determinación de la distribución de volúmenes de poro a partir de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se hace uso generalmente de la ecuación de Kelvin

$$p/p_0 = \frac{-2\gamma V}{rRT} \cos \phi \quad \{6\}$$

que relaciona la presión de vapor,  $p$ , de un líquido sobre un menisco curvo, con la misma presión de vapor en una superficie plana,  $p_0$ , en función de la tensión superficial del líquido,  $\gamma$ , su volumen molar,  $V$ , el radio del capilar,  $r$ , y el ángulo de contacto líquido-sólido,  $\phi$ . Las limitaciones de la ecuación de Kelvin han sido ampliamente discutidas (37) (40-41), así como la conveniencia de tomar para el análisis la rama de adsorción o la de desorción. Se considera imprescindible hacer una corrección para tener en cuenta el espesor de la capa adsorbida en las paredes, para lo cual el valor de  $r$  en la ecuación 6 no es el radio del poro propiamente dicho sino el resultado de restar a dicho radio el espesor de la capa adsorbida, que se calcula con una curva  $t$  como la propuesta por de Boer (19-23) o similares (24) (42-43). La geometría real de los poros se simplifica usando modelos geométricos simples, fundamentalmente modelos cilíndricos (42) (44-47) o de rendijas entre placas paralelas (48).

En la Tabla I se resumen los resultados obtenidos por el método de Pierce (46) (37). En la parte superior de la tabla figuran la superficie BET, el volumen total de poros obtenido de la parte casi horizontal superior de la isoterma (donde se supone que los poros están completamente llenos -

TABLA I

	$S_{BET}$ $m^2 g^{-1}$	$V_P$ $cm^3 (liq) g^{-1}$	$P/P_0$		Scum (1) $m^2 g^{-1}$	Scum (2) $m^2 g^{-1}$
			Histéresis (1)	t (2)		
$\gamma-Al_2O_3 500$	213	0,387	0,53	0,33		
$\gamma-Al_2O_3 800$	148	0,332	0,58	0,45		

	Adsorción				Desorción			
	$V_{cum} (1)$ $cm^3 (liq)g^{-1}$	$V_{cum} (2)$ $cm^3 (liq)g^{-1}$	$Scum (1)$ $m^2 g^{-1}$	$Scum (2)$ $m^2 g^{-1}$	$V_{cum} (1)$ $cm^3 (liq)g^{-1}$	$V_{cum} (2)$ $cm^3 (liq)g^{-1}$	$Scum (1)$ $m^2 g^{-1}$	$Scum (2)$ $m^2 g^{-1}$
$\gamma-Al_2O_3 500$	0,344	0,387	187	234	0,367	0,401	228	228
$\gamma-Al_2O_3 800$	0,306	0,326	137	155	0,329	0,347	179	179

de adsorbato en forma líquida) y las presiones relativas a las que se encuentra el cierre del ciclo de histéresis y el principio de la desviación de la curva  $t$  de la linealidad. Las razones para la discrepancia de estos valores de  $p/p_0$  ya se han discutido anteriormente. La razón para la inclusión de estos datos en la Tabla I es que existe discrepancia de criterios respecto a la presión relativa más baja a la que debe llegarse en el análisis de una isoterma de adsorción-desorción. El criterio más acertado, a nuestro juicio, es el debido a Brunauer y cols. (33) que consiste en lo siguiente: Si el volumen adsorbido en uno de los pasos en que arbitrariamente se divide la isoterma se considera compuesto de dos partes, una debida a la evaporación del líquido condensado y otra a la disminución de espesor de la multicapa adsorbida, es decir

$$V_{tot} = V_c + V_t \quad \{7\}$$

entonces, cuando en los poros no quede líquido condensado,  $V_c = 0$ . Toda disminución posterior de volumen se debe exclusivamente a la disminución de espesor de la multicapa adsorbida, pero no a la influencia de los poros en el proceso de desorción. Este es el punto ( $V_k = 0$  en la terminología de Pierce) en que debe darse por terminado el análisis de la isoterma. El argumento es aplicable, con las debidas modificaciones, a la rama de adsorción.

En la parte inferior de la Tabla II se reseñan los volúmenes y las superficies acumuladas hasta las presiones relativas correspondientes al cierre del ciclo de histéresis (1) o al inicio de la desviación en la curva  $t$  (2). Hemos podido comprobar que esta última presión relativa coincide muy sensiblemente con la presión a la que  $V_c$  (o  $V_k$ ) se hace cero dentro del límite de error experimental. En nuestra opinión, la desviación de la curva  $t$  marca el punto en que los procesos de condensación capilar (reversión)

TABLA II

	Adsorción				Desorción			
	Vcum (1) cm <sup>3</sup> (liq)g <sup>-1</sup>	Vcum (2) cm <sup>3</sup> (liq)g <sup>-1</sup>	Scum (1) m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Scum (2) m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Vcum (1) cm <sup>3</sup> (liq)g <sup>-1</sup>	Vcum (2) cm <sup>3</sup> (liq)g <sup>-1</sup>	Scum (1) m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Scum (2) m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 500	0,210	0,228	142	172	0,213	0,228	171	171
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 800	0,196	0,206	105	119	0,198	0,208	135	135
Propiedades de "core"								
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 500	0,353	0,394	189	234	0,376	0,408	231	231
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 800	0,312	0,333	135	155	0,336	0,355	177	177
Poros cilíndricos								
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 500	0,334	0,370	142	172	0,355	0,381	171	171
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 800	0,298	0,317	105	119	0,31	0,334	135	135
Paredes Paralelas								

sible o no), producidos por la existencia de mesoporos, empiezan a jugar un papel en la forma de la isoterma. Los análisis de las isotermas deben - por tanto, terminar en dicho punto. Puede observarse en la Tabla I que la rama de adsorción da resultados excelentes para los volúmenes de poro - acumulados. En cambio las superficies específicas dan valores ligeramente más altos ( $\sim 10\%$ ) que el método BET. La rama de adsorción arroja resultados excesivamente altos para las dos magnitudes.

Aunque los métodos convencionales para el estudio de la distribución de volúmenes de poro continúan usándose, se han desarrollado paralelamente métodos más elaborados. Uno de los más empleados ultimamente es el método "model less" debido a Brunauer y cols. (33-34) (38) (49-54). En principio, el método no supone de antemano una forma para los poros. En lugar de esto se usa un radio hidráulico definido como :

$$r_h = \frac{V}{S} \quad \{8\}$$

donde  $V$  es el volumen y  $S$  la superficie del poro. La definición {8} es aplicable a poros de cualquier forma. En una primera etapa, el método proporciona los volúmenes, superficies y radios hidráulicos, no de los poros - sino de los "cores". Se denomina "core" (y usamos la palabra inglesa a falta de una traducción adecuada) a la parte del volumen de poro que se vacía en un paso de adsorción, manteniéndose una multicapa adsorbida en las paredes del poro. El volumen del "core" es el denominado  $V_c$  en la ecuación {7}. Los volúmenes de "core" en cada paso se obtienen de la isoterma, realizando una corrección para la disminución de espesor de la capa adsorbida. En realidad la corrección depende de la forma del poro, pero Brunauer ha demostrado (35) que la diferencia de los valores correspondientes a distintas forma de poro es despreciable. Para calcular la superficie del "core" se hace uso de una ecuación desarrollada por Kiselev (55) :

$$\gamma ds = \Delta\mu dn \quad \{9\}$$

donde  $\gamma$  es la tensión superficial del adsorbato líquido,  $ds$  la superficie -- que desaparece cuando un poro se llena por condensación capilar,  $\Delta\mu$  el -- cambio de potencial químico y  $dn$  el número de moles de líquido condensado. Integrando

$$s = - \frac{1}{\gamma} \int_{n_{k-1}}^{n_k} RT \ln x \, dn \quad \{10\}$$

Si los valores de  $x = p/p_0$  son suficientemente próximos puede tomarse un -- valor medio. Conocido el volumen y la superficie del "core" se calcula su -- radio hidráulico según {8}.

El método da, por tanto, sin presuponer un modelo, los paráme-- tros del "core". Para convertir estos valores en parámetros de poro hay -- que adoptar para éste un modelo determinado. Brunauer estudia dos tipos de poro, el cilíndrico y el de paredes paralelas. Las propiedades de "core" se convierten en propiedades de poro mediante relaciones geométricas simples (33). Recientemente (53) se ha publicado un programa en FORTRAN IV para realizar los cálculos. El programa ha sido adaptado en este laboratorio -- para una computadora de mesa Hewlett-Packard 9830A.

En la Tabla II figuran los resultados obtenidos. Como ocurría -- con el método de Pierce, las presiones relativas a las que se acumulan los volúmenes  $V_c$  se corresponden bien con las desviaciones de la representa-- ción  $t$ . En la Tabla se dan sucesivamente los volúmenes y superficies acu-- mulados de los "cores", y, sucesivamente, los obtenidos para los poros -- suponiendo un modelo cilíndrico y un modelo de poros con paredes paralelas,

tomando para el análisis la rama de adsorción y la de desorción. Los volúmenes de "core" son inferiores a los volúmenes totales de poro, lo cual es lógico porque los "cores" son más pequeños que los poros. Las superficies específicas de los "cores" para la rama de adsorción son también claramente inferiores a  $S_{BET}$ . En cambio la rama de desorción da valores de  $S_{cum}$  igual a  $S_{BET}$  para la alúmina tratada a  $800^{\circ}C$  y ligeramente inferior para la tratada a  $500^{\circ}C$ . El modelo de poros cilíndricos da prácticamente los mismos resultados que el método de Pierce, que también se basa en el mismo modelo. En este caso, por tanto, la rama de adsorción da valores aceptables mientras que, para la rama de desorción, los valores resultantes, tanto de volúmenes como de superficies específicas son excesivamente altos. Para el modelo de placas paralelas, las superficies específicas de los poros son iguales, naturalmente, a las de los "cores". La rama de desorción da en este caso los mejores resultados.

En las figuras 7 y 8 se ha representado la distribución de tamaños de poro para las dos alúminas, obtenida de la rama de desorción. La abcisa representa el radio hidráulico medio para un grupo de poros y la ordenada la relación  $\Delta V / \Delta \bar{r}_n$  para el mismo grupo. En ambas gráficas, la curva 1 representa los resultados obtenidos por el método de Brunauer para los "cores". Para la alúmina tratada a  $500^{\circ}C$  presenta un máximo para un radio hidráulico de  $11,5 \text{ \AA}$ . En la alúmina tratada a  $800^{\circ}C$ , la altura del máximo ha disminuído notablemente, el pico se ha redondeado y el radio hidráulico medio correspondiente al máximo se ha desplazado hasta aproximadamente  $15 \text{ \AA}$ . Los dos hombros que aparecen a radios hidráulicos más pequeños y el que se observa a un radio mayor en la alúmina tratada a  $500^{\circ}C$  desaparecen en la tratada a  $800^{\circ}C$  a consecuencia, probablemente, de una sinterización. En las restantes curvas se observan cambios similares entre las dos alúminas. Las curvas 2 recogen los resultados obtenidos por el método de Brunauer para poros cilíndricos. El radio hidráulico medio

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> T-126 500

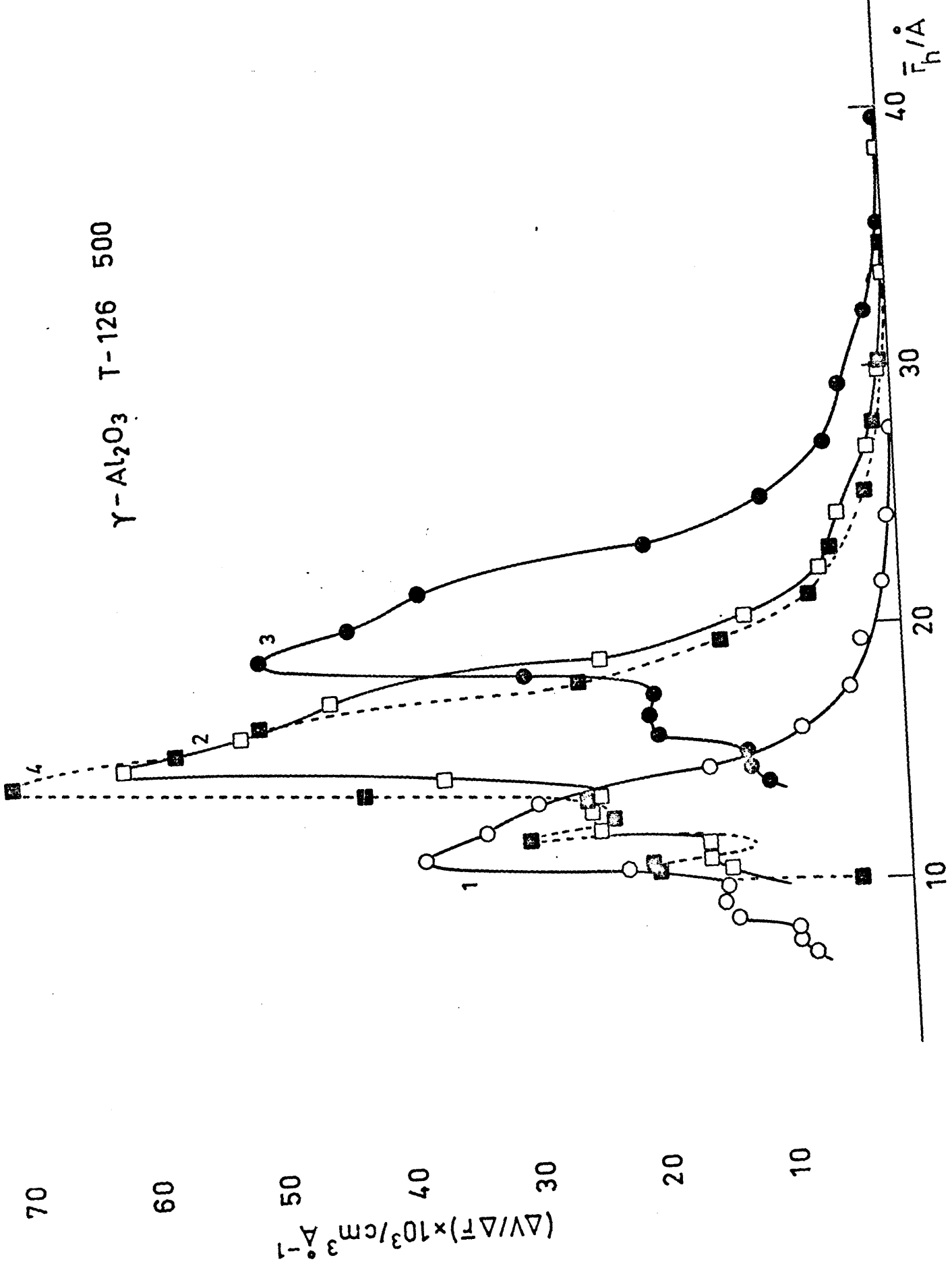


Fig. 7

Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> T-120 000

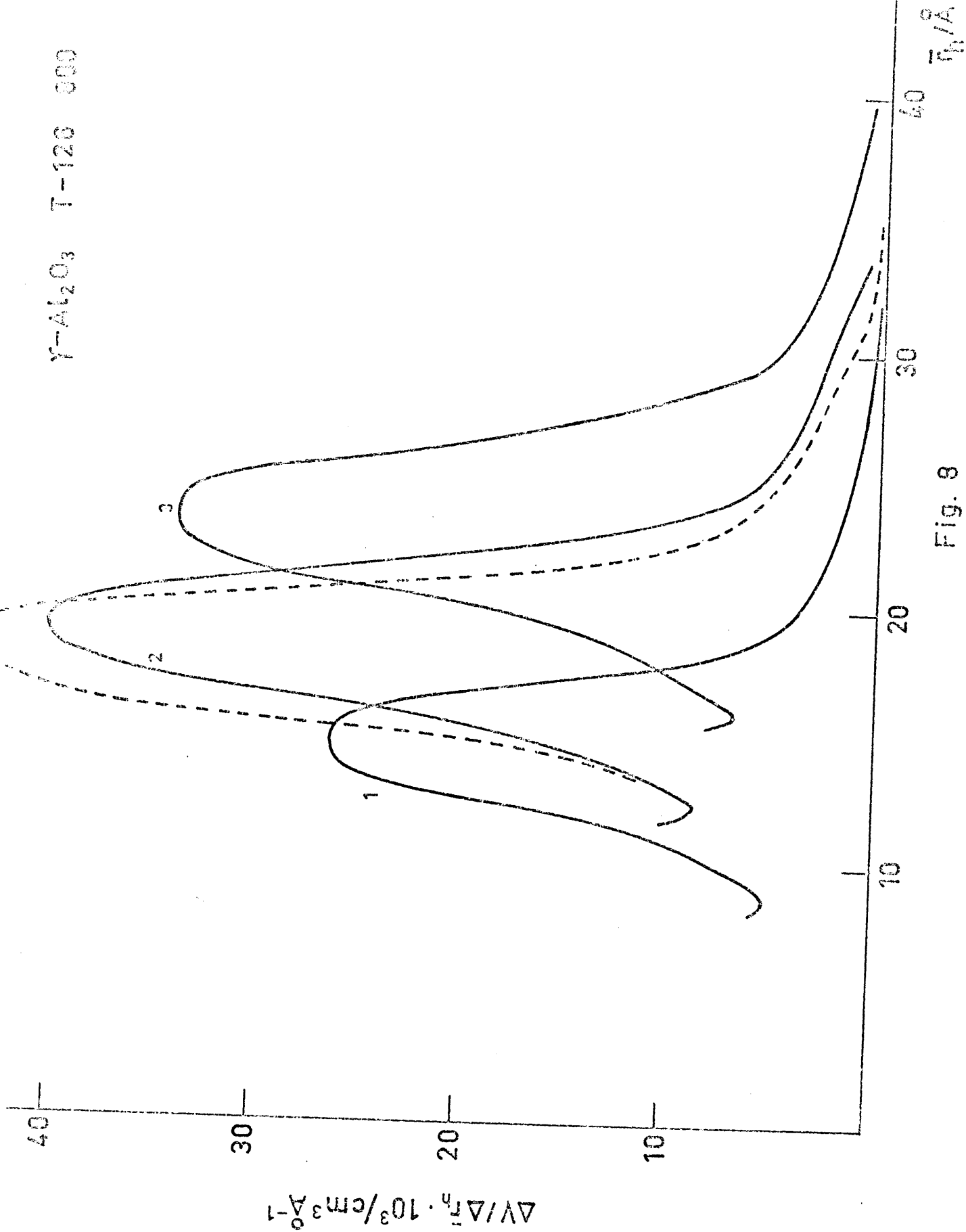


Fig. 8

correspondiente al máximo de la distribución es de aproximadamente  $15,5 \text{ \AA}$  para la alúmina tratada a  $500^{\circ}\text{C}$  y se ha desplazado a  $19 \text{ \AA}$  para la alúmina tratada a  $800^{\circ}\text{C}$ . Teniendo en cuenta que el radio hidráulico de un cilindro es igual a la mitad del radio del mismo, estos valores de radio hidráulico corresponden a radios de poro de  $31$  y  $38 \text{ \AA}$  respectivamente. La curva 4 representa los resultados obtenidos con el método de Pierce, que da radios de poro en lugar de radios hidráulicos. Para facilitar la comparación los radios de poro se han convertido en radios hidráulicos y el valor  $\Delta V / \Delta r$  se ha calculado con estos últimos valores. Los resultados de las curvas 2 y 4 son prácticamente coincidentes, por lo que cabe concluir que, pese a su mayor elaboración, el método de Brunauer no proporciona ventajas apreciables sobre modelos menos refinados. Otros autores (56) han llegado a conclusiones semejantes. Posiblemente, en la primera etapa, el cálculo de las propiedades de "core", el método ofrezca ventajas, pero, al calcular las propiedades de los poros, es necesario adoptar una geometría determinada y las ventajas se pierden. Por último, la curva 3 corresponde al modelo de poros con paredes paralelas. Los radios hidráulicos, que en este caso, equivalen a la mitad de la distancia entre las paredes, correspondientes al máximo de la distribución son de  $20$  y  $23 \text{ \AA}$  para las alúminas tratadas a  $500$  y  $800^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

## II. 2. Gases

Para el calibrado de los espacios muertos del aparato se empleó helio N48, de la Sociedad Española del Oxígeno. Para la determinación de superficies específicas y volúmenes de poro se utilizó nitrógeno A47, de la misma procedencia. Los adsorbatos fueron: metano N35 y etano CH35, también de S.E.O.; propano, n-butano, etileno, propileno y 1-buteno, de

Phillips Petroleum (USA) con una pureza nominal de 99,99%. Todos los envases son botellas metálicas a las que se acopla un manorreductor o llave de aguja; se conectan al aparato con tubo de goma de paredes gruesas; se hace vacío y se introduce el gas en los balones de almacenamiento. Puede introducirse en la operación algo de aire, que se elimina por destilaciones sucesivas en vacío. También se usó un acetileno comercial (de S.E.O.) disuelto en acetona. Después de introducido en el aparato se le sometió a varias destilaciones en vacío, hasta que la pureza del producto, seguida por cromatografía de gases, resultó superior a 99,5%.

### II. 3. Técnica experimental

#### II. 3. 1. Aparato

Para la determinación de isotermas de adsorción, se ha montado una técnica experimental volumétrica esquematizada en la figura 9. Sus partes fundamentales son las siguientes :

a) Un sistema de vacío convencional (no representado en la figura) que consta de una bomba rotatoria que proporciona el vacío previo para el funcionamiento de una bomba de difusión de vapor de mercurio. Como es esencial una larga evacuación del adsorbente entre dos experimentos consecutivos, se ha montado un circuito cerrado para el agua de refrigeración de la última; con objeto de poder hacer vacío durante la noche. Entre el sistema de vacío y el resto del aparato existe un condensador que se introduce en un Dewar con nitrógeno líquido.

b) Un manómetro de mercurio, M, rodeado de una camisa de - -

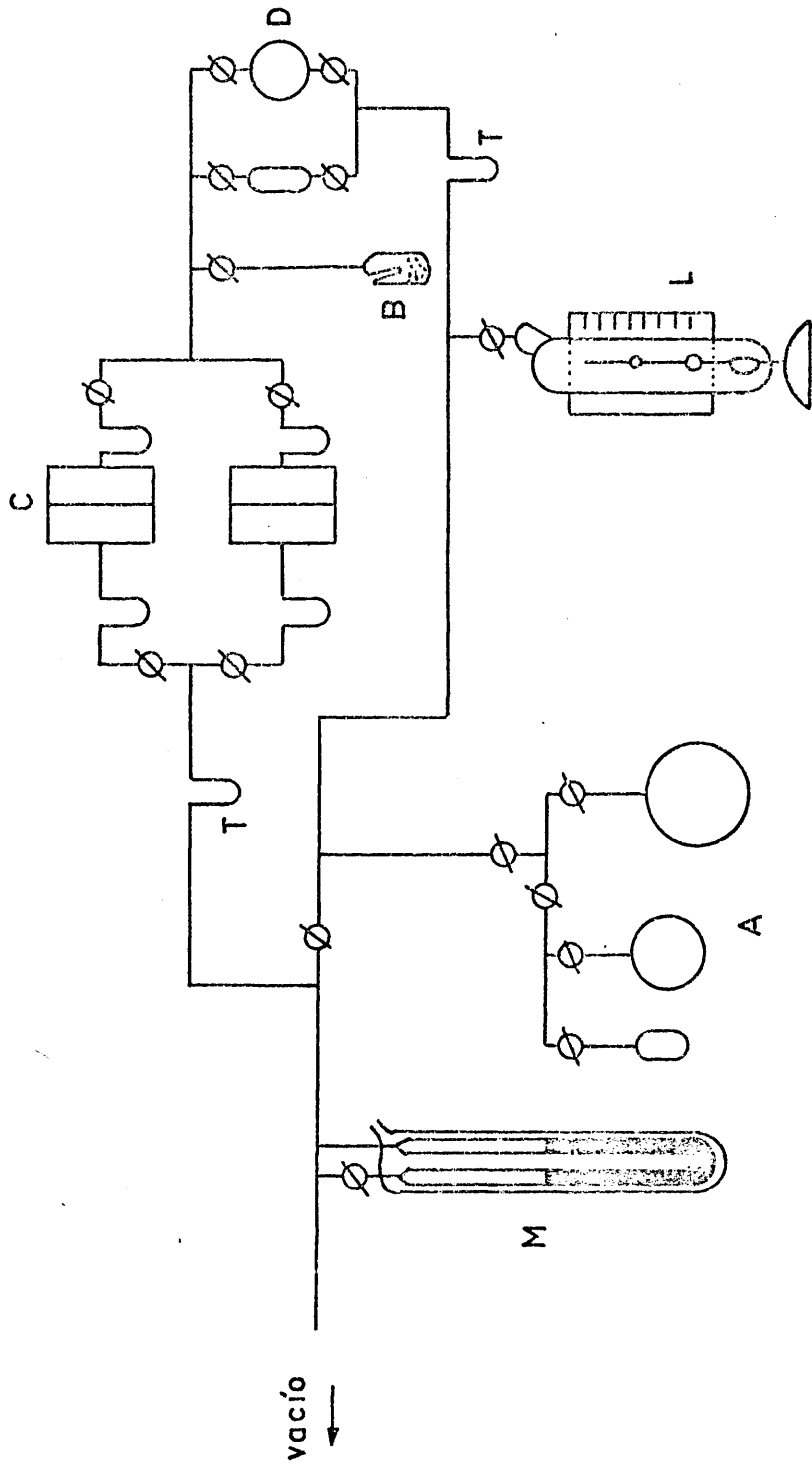


Fig. 9

agua para amortiguar las variaciones de la temperatura ambiente. Está -  
construido en vidrio de 20 mm, de diámetro interno para disminuir la  
depresión capilar del mercurio. Las lecturas de presión se realiza con -  
un catetómetro de alta precisión, de la Société Genevoise, que aprecia -  
0,02 mm. Va montado sobre una estructura pesada de hierro para evitar -  
vibraciones. Se aplican las correcciones habituales para tener en cuenta -  
la dilatación térmica del mercurio y la diferencia entre la gravedad en el  
laboratorio y la normal.

c) Un sistema de almacenamiento de gases que consta de dos -  
balones de 3 y 11. de capacidad, respectivamente. Van provistos de un pe-  
queño manómetro de mercurio para controlar la cantidad de gas que contie-  
nen y un bulbo que, sumergido en nitrógeno líquido, sirve para condensar  
el gas y eliminar el aire introducido al llenar los balones. También sirven  
para realizar destilaciones en vacío de uno a otro. Un tercer balón, de me-  
nor tamaño, sirve para dosificar adecuadamente la cantidad de gas que se  
introduce en la zona de medida.

d) Un manómetro McLeod, L, de la casa Bendix (USA), con - -  
tres escalas, una no lineal que mide presiones entre  $10^{-5}$  y  $10^{-1}$  mmHg y -  
otras dos lineales de 0 a 1 y de 0 a 10 mmHg respectivamente. Se emplea -  
para calibrar la cabeza de bajas presiones del manómetro de capacitancia.

e) Dos dosificadores, D, con volúmenes de 26,484 y 61,517 cm<sup>3</sup>,  
aislados con amianto, por debajo del cual se ha introducido un termómetro  
de mercurio. Los volúmenes de los dosificadores se determinaron previa- -  
mente por pesada con mercurio.

f) Un manómetro de capacitancia de Granville-Phillips (USA), -  
serie 213, modelo 03, con dos cabezas, C, para intervalos de medida de -

0 a 10 y de 0 a 1000 mmHg. Cada una de las cabezas tiene como elemento sensible un diafragma metálico que forma un condensador junto con otra pieza fija. La parte central del diafragma se desplaza por efecto de la presión; esto produce una modificación en la capacidad del condensador, que desequilibra un puente de capacitancias. La señal así obtenida se relaciona electrónicamente con la diferencia de presión a ambos lados del diafragma. El instrumento puede usarse para medidas absolutas de presión, haciendo vacío a un lado del diafragma, o diferenciales, introduciendo una determinada presión en dicho lado. Este último procedimiento aumenta la precisión de la medida y es el normalmente empleado. En el lado izquierdo del diafragma se introduce aire hasta conseguir la presión deseada. Para conseguir una mayor estabilidad en dicha presión, se ha introducido un recipiente de gran capacidad (~ 5l.) sumergido en agua, con lo que las variaciones de temperatura ambiente ejercen poca influencia. La presión de referencia se mide con el manómetro, M, o el McLeod, L, según los casos. La diferencia entre la presión que se desea medir y la de referencia puede amplificarse hasta poderse medir con precisión en la escala graduada del instrumento.

La distancia entre el diafragma y la pieza fija es sólo de alrededor de una milésima de pulgada. Por tanto, es de suma importancia conseguir que ninguna impureza, en especial mercurio, entre en las cabezas de medida. Para prevenir esta posibilidad, se han incorporado dos trampas, T, sumergidas en nitrógeno líquido o en una mezcla frigorífica etanol-nieve carbónica. Además los trozos de tubo de vidrio colocados entre las cabezas y las llaves se doblan en U para impedir la entrada de grasa. Las trampas T, aseguran que la zona de medida (cabezas manométricas, dosificadores y célula de adsorción) estén libres de la contaminación que podría producir el vapor de mercurio.

Un inconveniente del aparato es que la posición del diafragma -

puede cambiar si se producen cambios en la temperatura ambiente. Se han evitado éstos rodeando las cabezas de un tubo de plástico en el que va arrollada una resistencia eléctrica. El calentamiento se controla con un regulador electrónico y un termómetro de contacto, manteniendo así constante la temperatura de las cabezas.

Un registro gráfico Leeds & Northrup permite seguir la evolución de la presión con el tiempo. Esto es particularmente útil para detectar el punto en que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción.

g) La célula de adsorción B es un pequeño recipiente de vidrio de forma cilíndrica en cuyo interior se coloca el adsorbente. En su parte superior se ha practicado una hendidura en la que se aloja un termopar, que de esta forma, quede muy próximo al adsorbente.

Para regular la temperatura de la célula de adsorción se utiliza, entre  $-60$  y  $-45^{\circ}\text{C}$ , un criostato que consta de dos vasos Dewar concéntricos. El espacio comprendido entre ambos vasos se llena de una mezcla etanol-nieve carbónica; el recipiente interior se llena de etanol, en el que va sumergida la célula de adsorción. Dependiendo de la temperatura que se desea controlar, es necesario un mayor o menor grado de contacto térmico entre el etanol del vaso interior y la mezcla frigorífica del vaso exterior. Con esta finalidad, el vaso interior va provisto de una llave, mediante la cual la doble pared del mismo puede ser evacuada, llena de aire a distintas presiones o de etanol hasta distintas alturas. En el vaso interior se coloca un calentador eléctrico controlado por un termómetro de contacto de mercurio-talio y un relé electrónico. Las temperaturas del baño se miden (a  $\sim -60^{\circ}\text{C}$ ) con un termómetro de resistencia de platino previamente calibrado, con ayuda de un potenciómetro Tinsley, modelo 3387 B, y un galvanómetro Kipp & Zonen, modelo AL1. Entre  $-35$  y  $25^{\circ}\text{C}$  se emplea, para el control de temperatura, un

criostato Colora; entre 50 y 100°C, un termostato Gebriider Hacke, con agua a 50°C y aceite a 100°C como líquido termostático. Por encima de 100°C se usa un horno Sole Basic, desmontable, controlado por un termómetro de resistencia de platino y un regulador proporcional. Las temperaturas se miden con termómetros de mercurio o mercurio-talio entre -45 y 100°C y con un termopar de cromel-alumel 500°C.

El espacio muerto de la célula de adsorción, así como el resto de los espacios muertos del aparato, se calibran con helio en la forma habitual.

### II. 3. 2. Procedimiento experimental

Entre dos experimentos consecutivos se evacua el aparato hasta  $10^{-6}$  mmHg, a 500°C, durante una noche. En todos los experimentos se ha empleado la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada a 800°C. De esta forma sí, por accidente, la temperatura de evacuación se sobrepasa ligeramente, puede tenerse la certeza de que el adsorbente no ha sufrido modificaciones debidas a la temperatura. En todos los experimentos se empleó una masa de adsorbente de 4,996 g (peso determinado en aire).

Normalmente se determinan isotermas de adsorción de hidrocarburos sobre la  $\gamma$ -alúmina a 213, 228, 238, 253, 273, 298, 323, 373, 473, 573, y 673K. Sin embargo, en algunos casos se producen fenómenos de polimerización que obligan a reducir el intervalo. Estos fenómenos serán discutidos más adelante. Los experimentos se realizan en dos intervalos de presiones: uno de hasta aproximadamente 500 mmHg, o hasta que se alcanza la presión relativa unidad; el otro, con la cabeza manométrica de bajas presiones, hasta  $\sim 2$  mmHg, con objeto de explorar la zona inicial de la isoterma, de mayor interés teórico.

Evacuado el aparato, se coloca el baño adecuado en la célula de adsorción y se deja estabilizar la temperatura. Después se introduce, desde el sistema de almacenamiento, una determinada cantidad de gas en uno de los dosificadores (o en los dos). Se pone en comunicación, mediante la llave correspondiente, el dosificador con la cabeza manométrica adecuada. Se introduce por el otro lado del diafragma una presión de aire -- que casi iguale la presión de adsorbato introducida por el otro. Se mide -- la presión de referencia en el manómetro M, con ayuda del catetómetro, -- y la presión diferencial en el sistema electrónico del manómetro de capacidad. Este ha sido previamente calibrado frente al manómetro de mercurio o al McLeod, dependiendo de que se use la cabeza de altas o bajas -- presiones. Se miden igualmente las temperaturas de los dosificadores, la temperatura ambiente, a la que está el gas en el espacio comprendido -- entre las llaves de los dosificadores, la de la célula de adsorción y las cabezas manométricas, así como la temperatura de estas últimas.

Con estos datos se calcula la cantidad de gas introducido en -- la zona de medida, reducida a condiciones normales de presión y temperatura, mediante una ecuación de estado del virial

$$V_0 = V \frac{T_0}{p_0} \frac{p}{T} \frac{1 + \frac{Bp_0}{RT_0}}{1 + \frac{Bp}{RT}} \quad \{11\}$$

aplicado a cada una de las partes del aparato que se mantiene a distinta -- temperatura. Los volúmenes de dichas partes han sido calibrados previamente con helio.

El factor de corrección de no idealidad

$$f_c = \frac{1 + \frac{Bp_0}{RT_0}}{1 + \frac{Bp}{RT}} \quad \{12\}$$

es, en primera aproximación, una función lineal de  $p$ , por lo que los cálculos se realizan usando una función ajustada

$$f_c = A_0 + A_1 p \quad \{13\}$$

Los datos del segundo coeficiente del virial,  $B$ , necesarios para el cálculo; se toman de (57). Para la interpolación a las temperaturas a las que se realizan los experimentos (o para la extrapolación, cuando éstas caen fuera del intervalo de datos de  $B$ ), se ajustan a una ecuación del tipo

$$B = \sum_{i=0}^{\infty} C_i / T^i \quad \{14\}$$

Normalmente, con un valor máximo de  $i = 4$  se consigue la precisión suficiente.

A continuación, se abre la llave que aísla la célula de adsorción, con lo que el gas se pone en contacto con el adsorbente. Se sigue la evolución de la presión con el registro gráfico hasta que éste marca una recta paralela al eje del papel. Entonces se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Se mide, como antes, la presión y las temperaturas de las dis-

tintas partes del aparato y se calcula la cantidad que queda de gas libre. La diferencia con la cantidad introducida es el gas adsorbido. Se cierra la llave de la célula de adsorción, y se introduce una nueva cantidad de gas en los dosificadores. El proceso va repitiéndose hasta cubrir el curso de la isoterma. Los cálculos son fácilmente programables y se realizan en una computadora de mesa HP 9830 A.

#### II. 4. Resultados obtenidos

En todos los casos el adsorbente empleado ha sido la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , T-126, de Girdler, tratada a  $800^\circ\text{C}$  durante 48 horas. La desgasificación a  $500^\circ\text{C}$  durante una noche no debe, por tanto, producir ningún cambio en el adsorbente. Se ha pretendido determinar isotermas de adsorción en un intervalo amplio de temperaturas, de  $-60$  a  $400^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en algunos casos, aparecen fenómenos de polimerización que obligan a reducir el intervalo; en otros las cantidades adsorbidas a temperaturas altas o presiones bajas son tan pequeñas que la precisión experimental queda muy disminuída. Los experimentos se realizan en dos intervalos de presión, uno hasta aproximadamente  $7 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$  ( $\sim 525 \text{ mmHg}$ ) y otro hasta unos  $300 \text{ Nm}^{-2}$  ( $\sim 2-3 \text{ mmHg}$ ).

Los resultados obtenidos se han representado en las figuras 10-37 y se dan numericamente en las Tablas A-I hasta A-XVI del Apéndice. Para metano se dan isotermas a altas presiones hasta 373K. Por encima de esta temperatura, las cantidades adsorbidas son demasiado pequeñas para permitir una buena precisión experimental. Por la misma razón, sólo se han determinado isotermas de adsorción a bajas presiones hasta 228K.

METANO

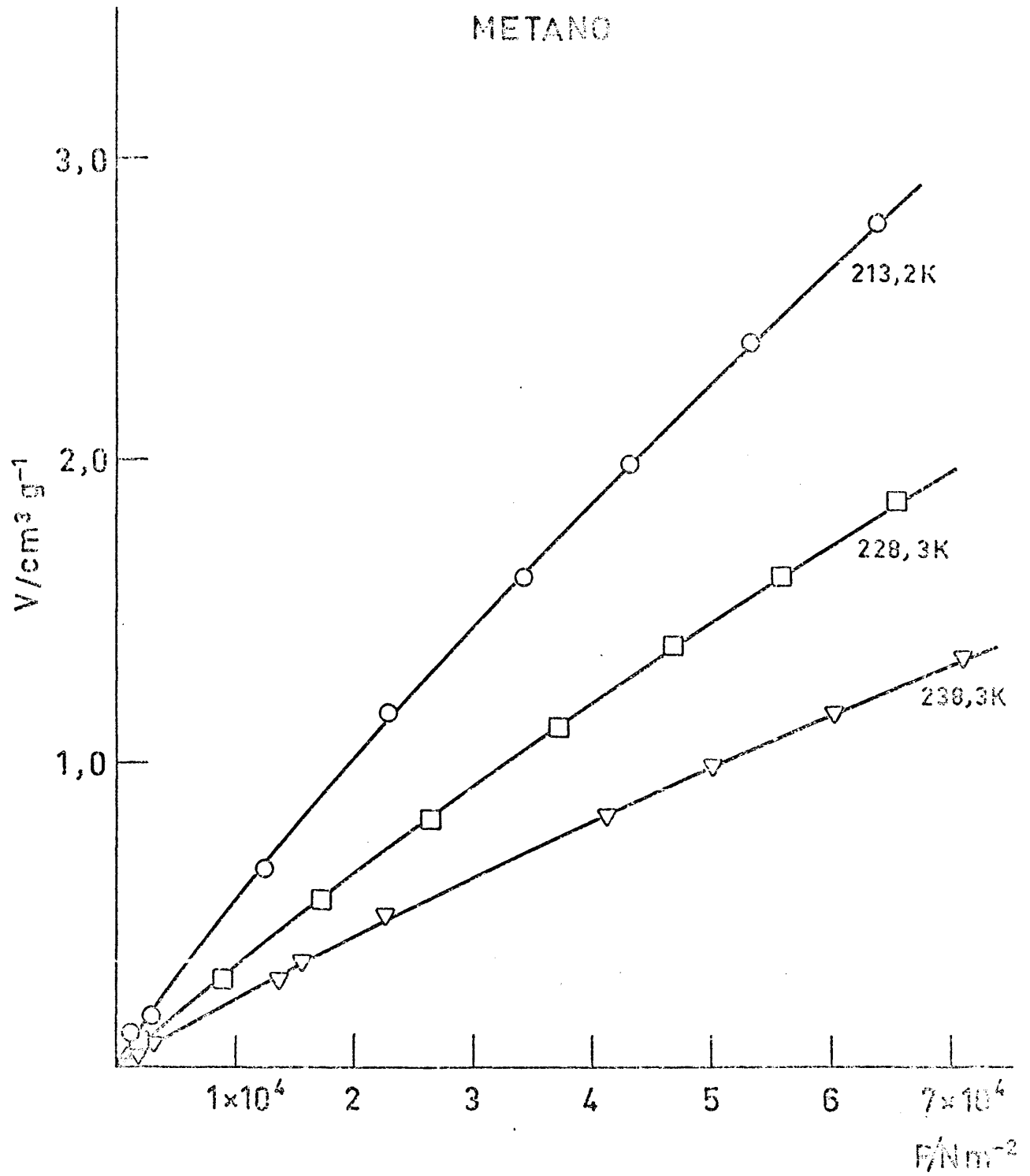


Fig.10

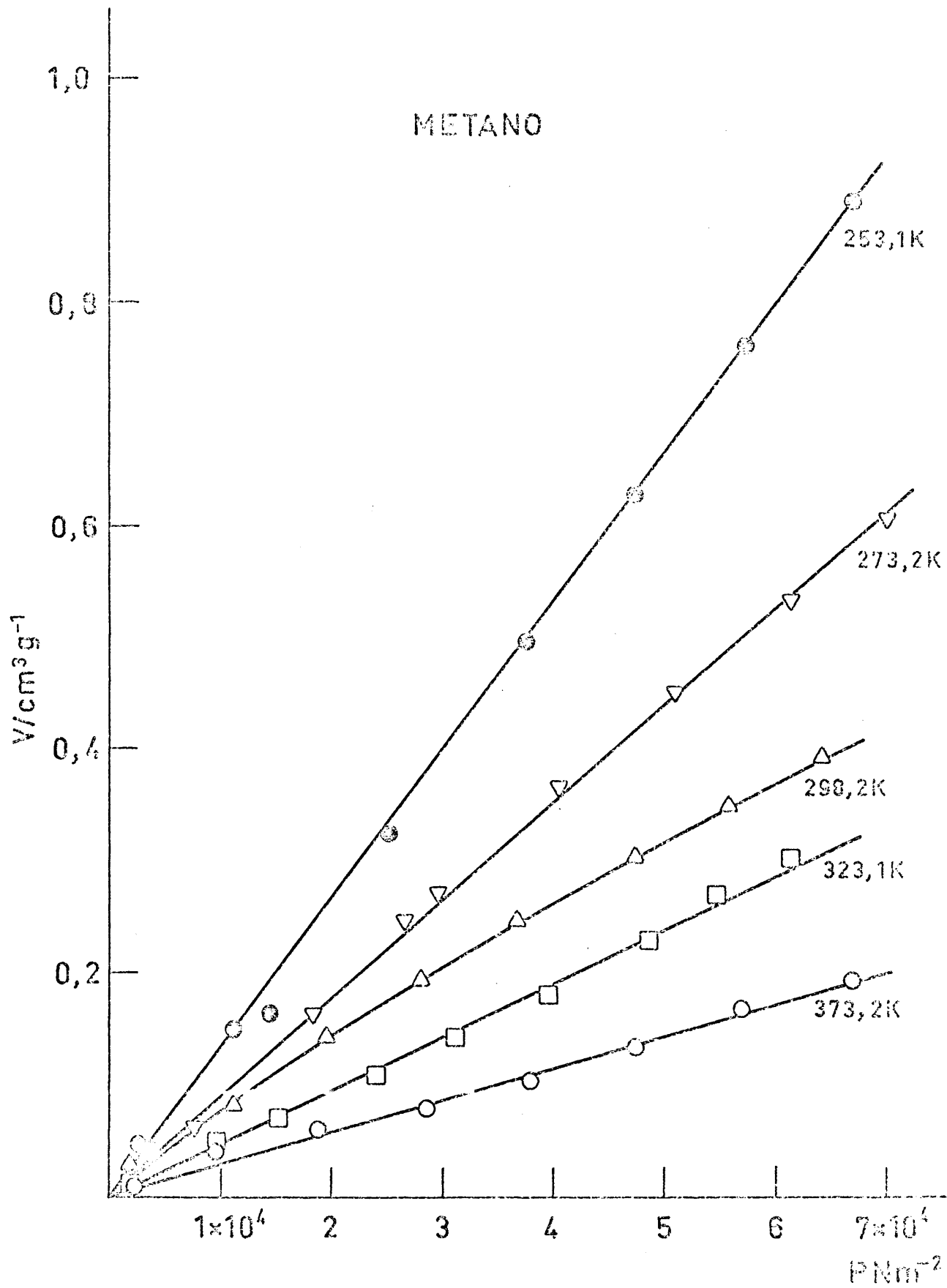


Fig. 11

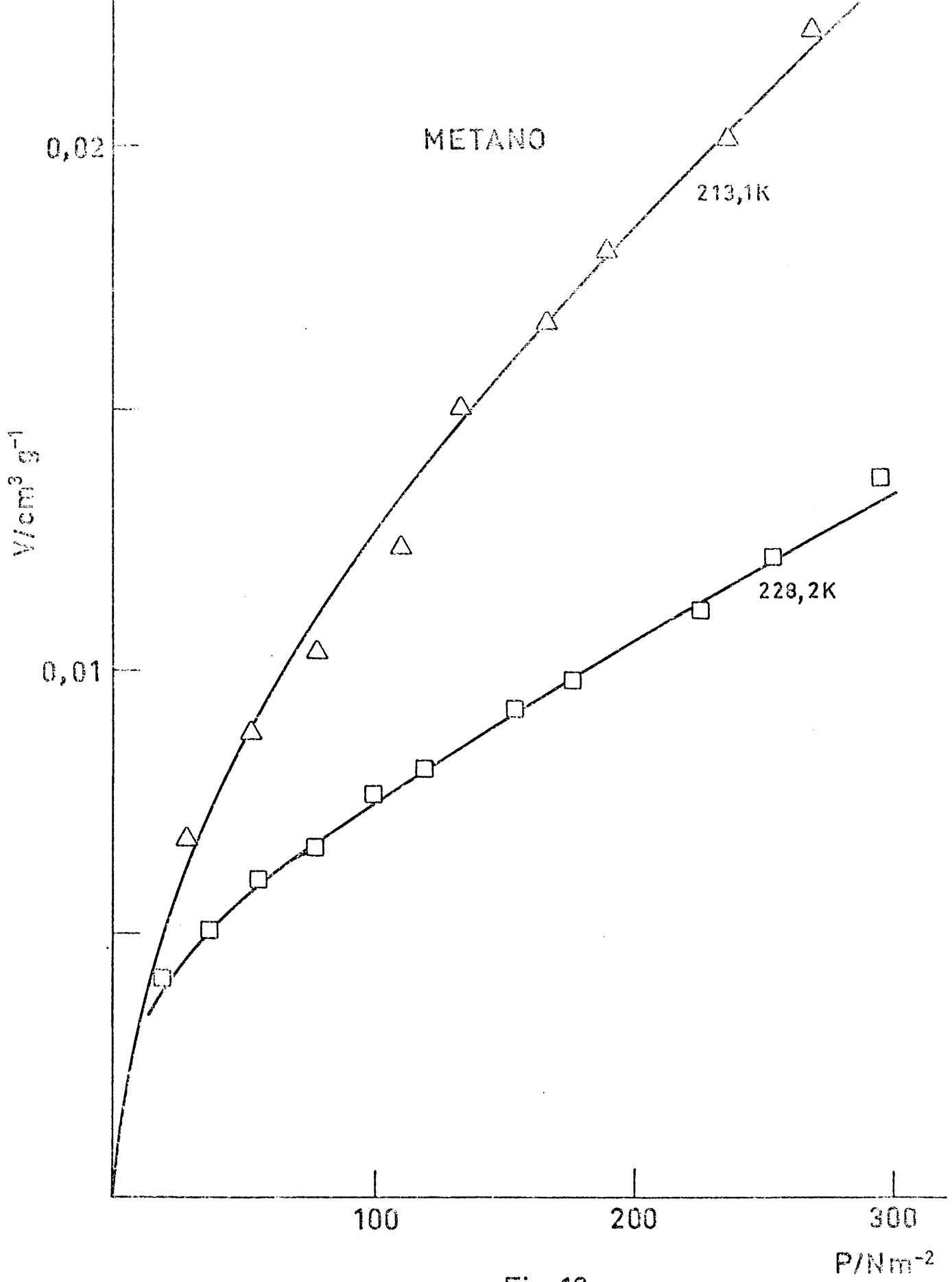


Fig.12

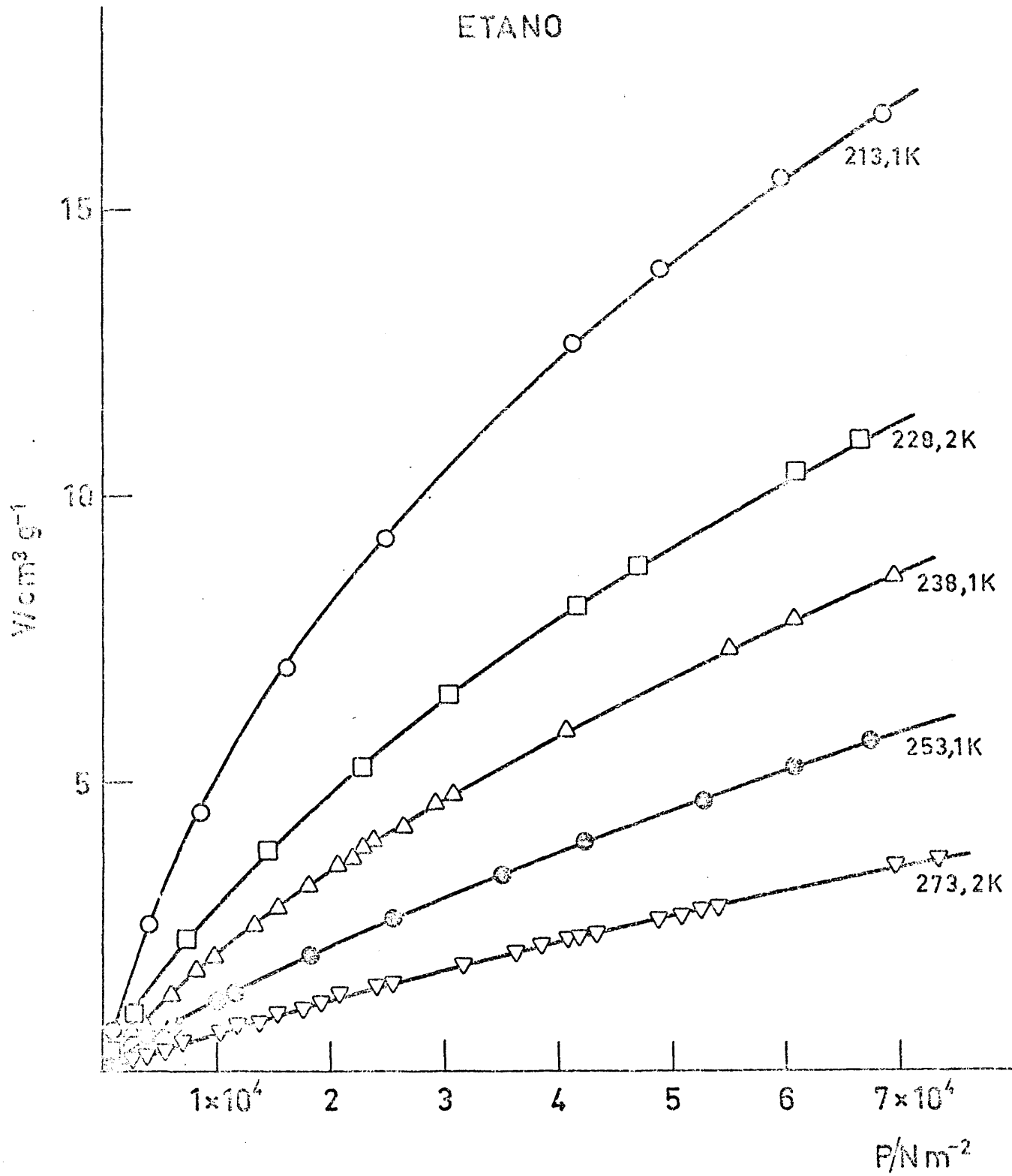


Fig.13

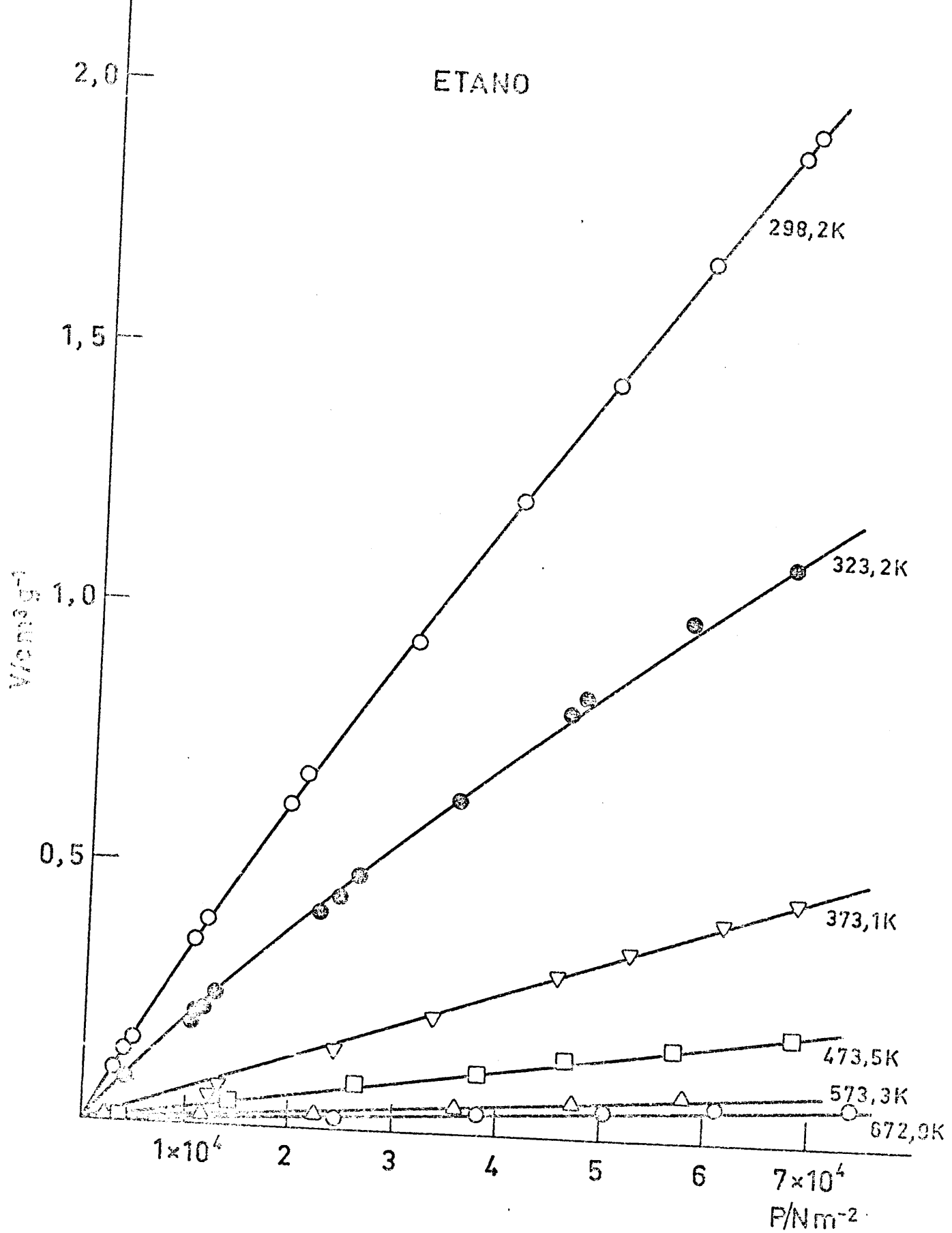


Fig.14

ETANO

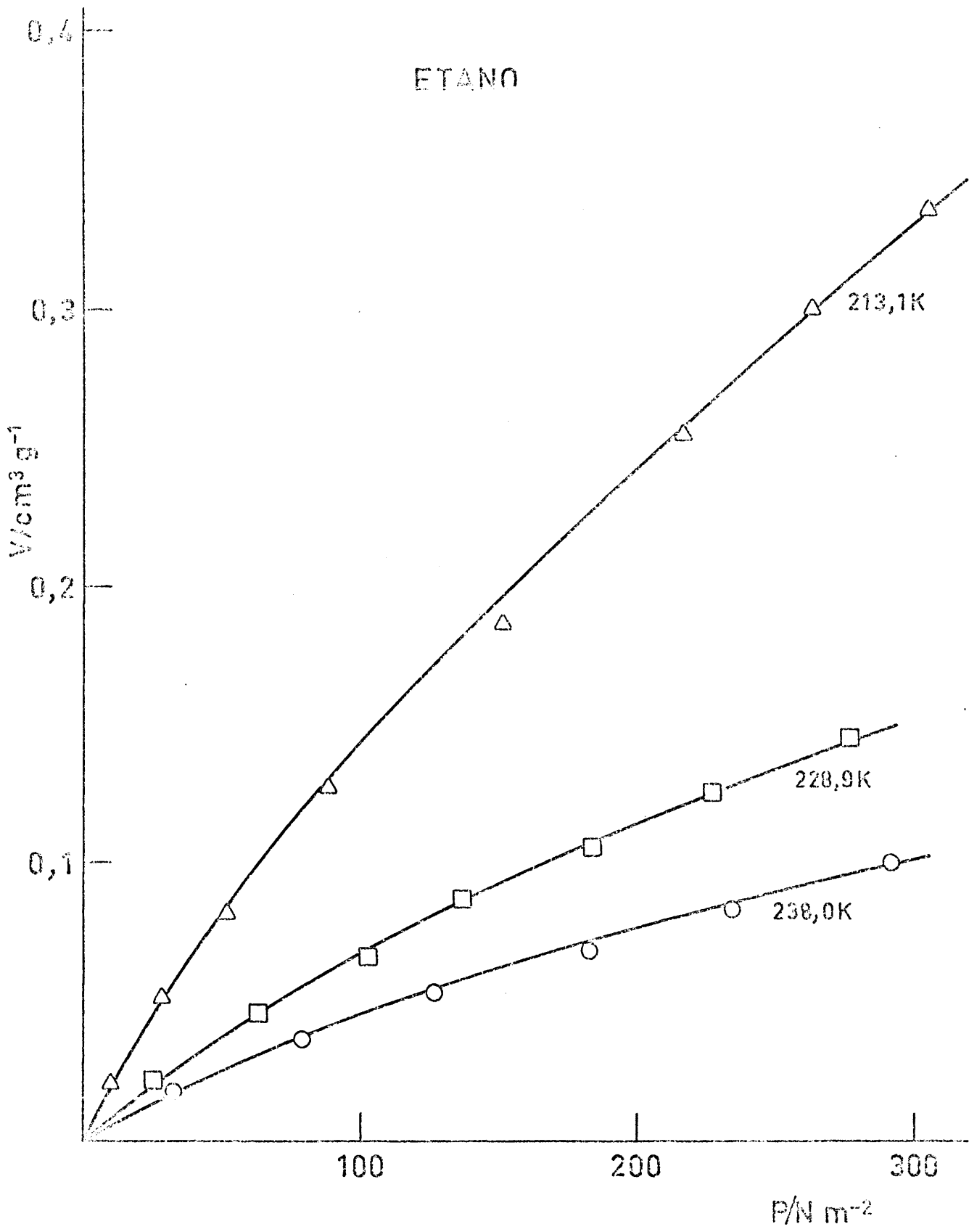


Fig. 15

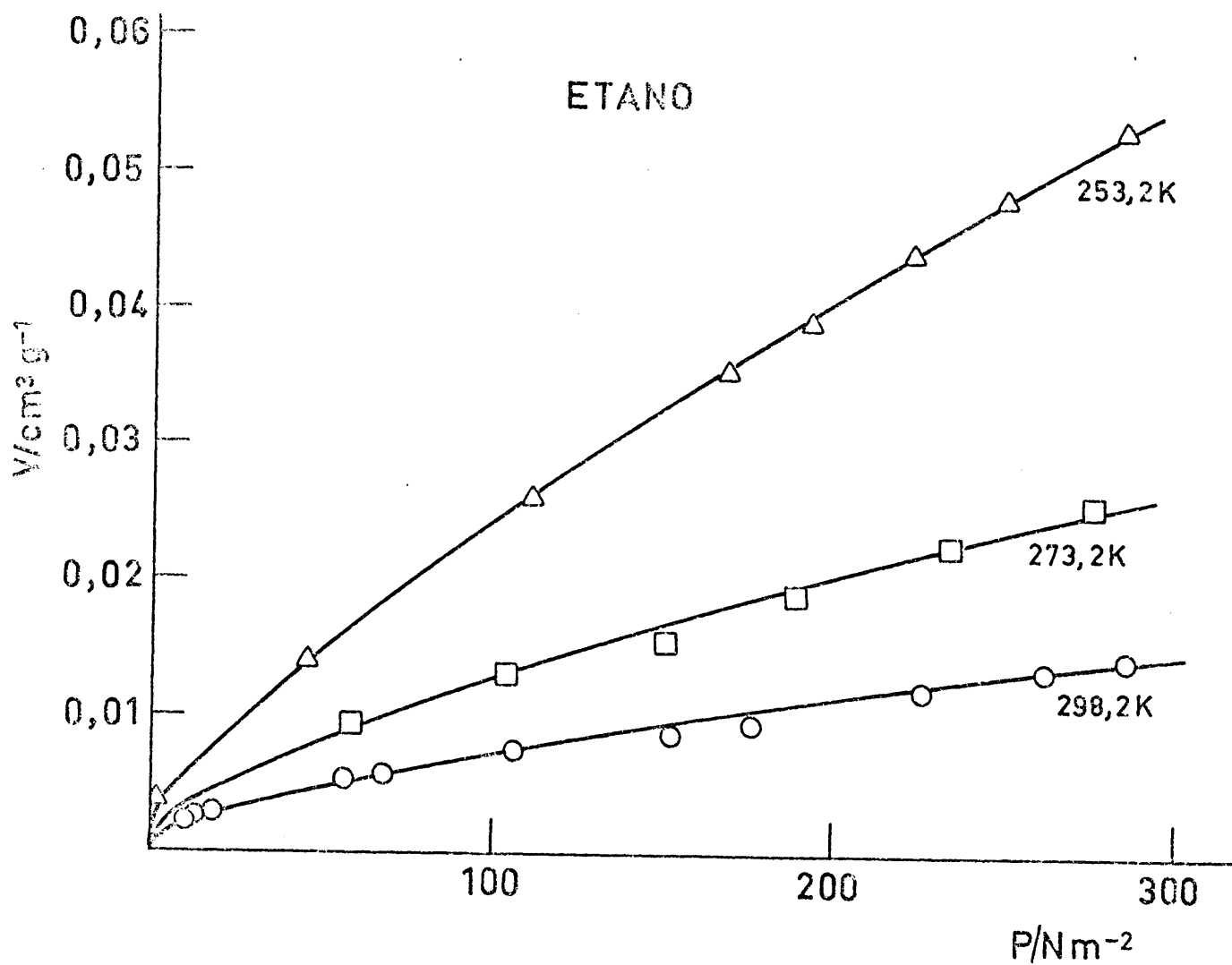


Fig.16

PROPANO

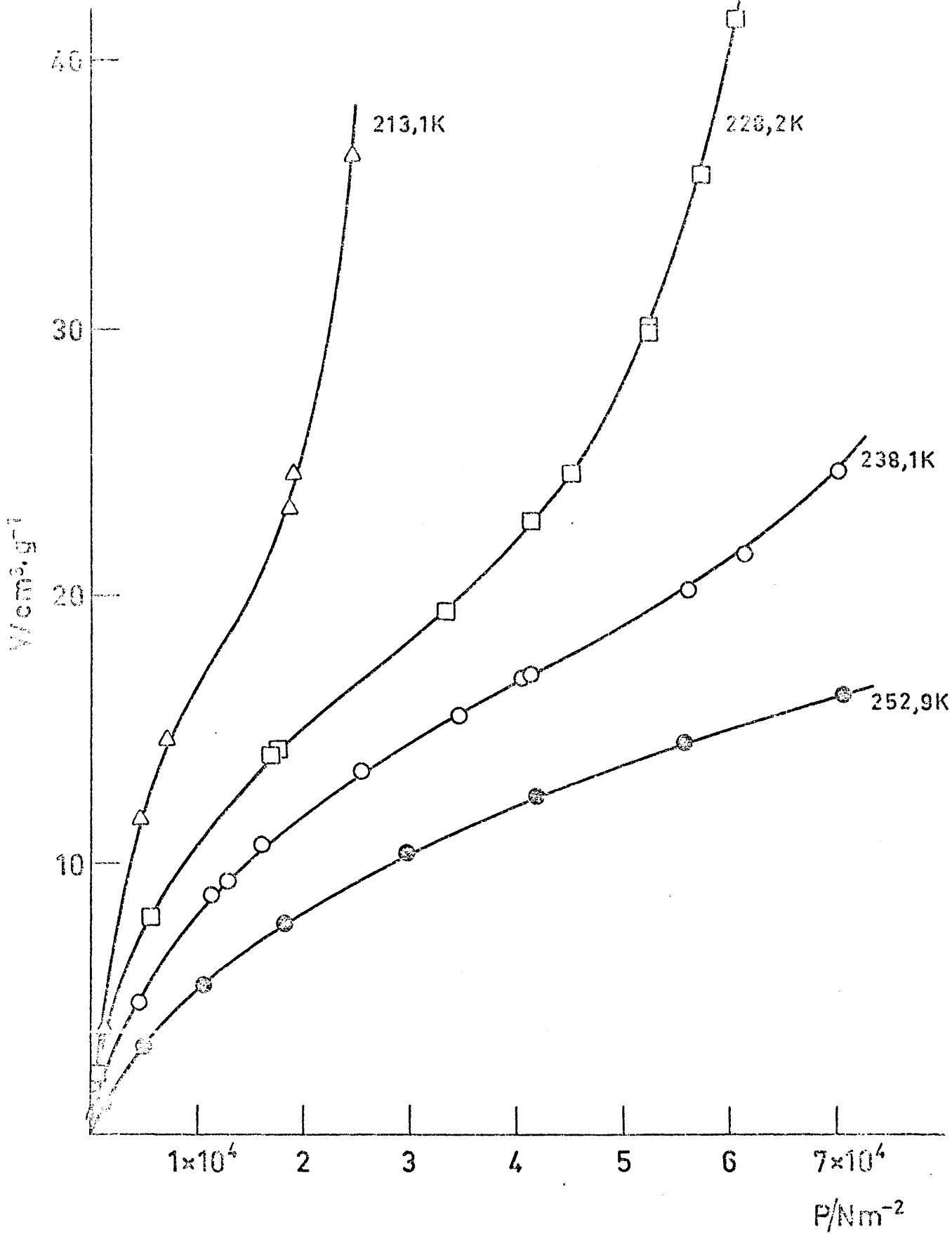


Fig.17

PROPANO

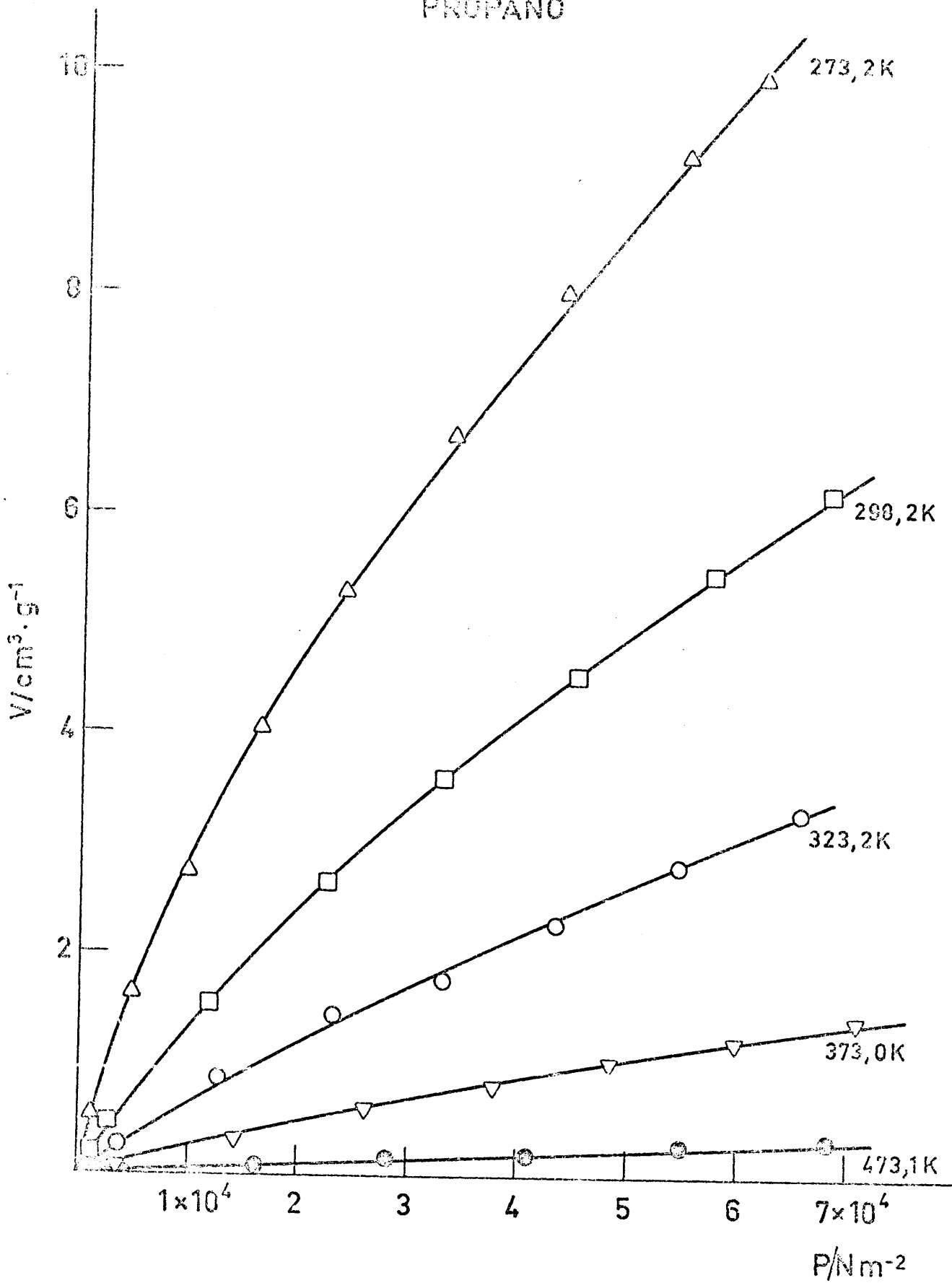


Fig.18

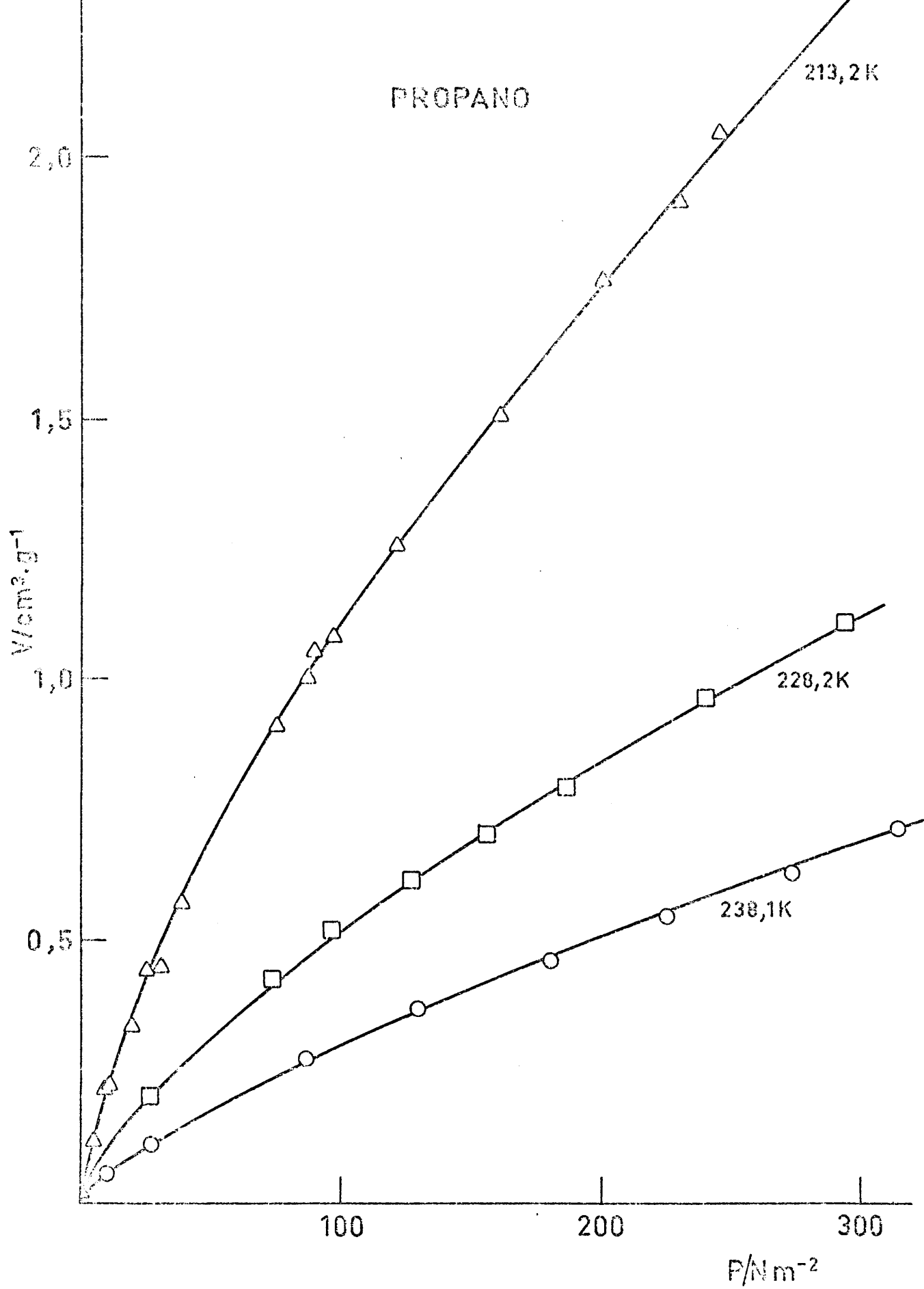


Fig. 19

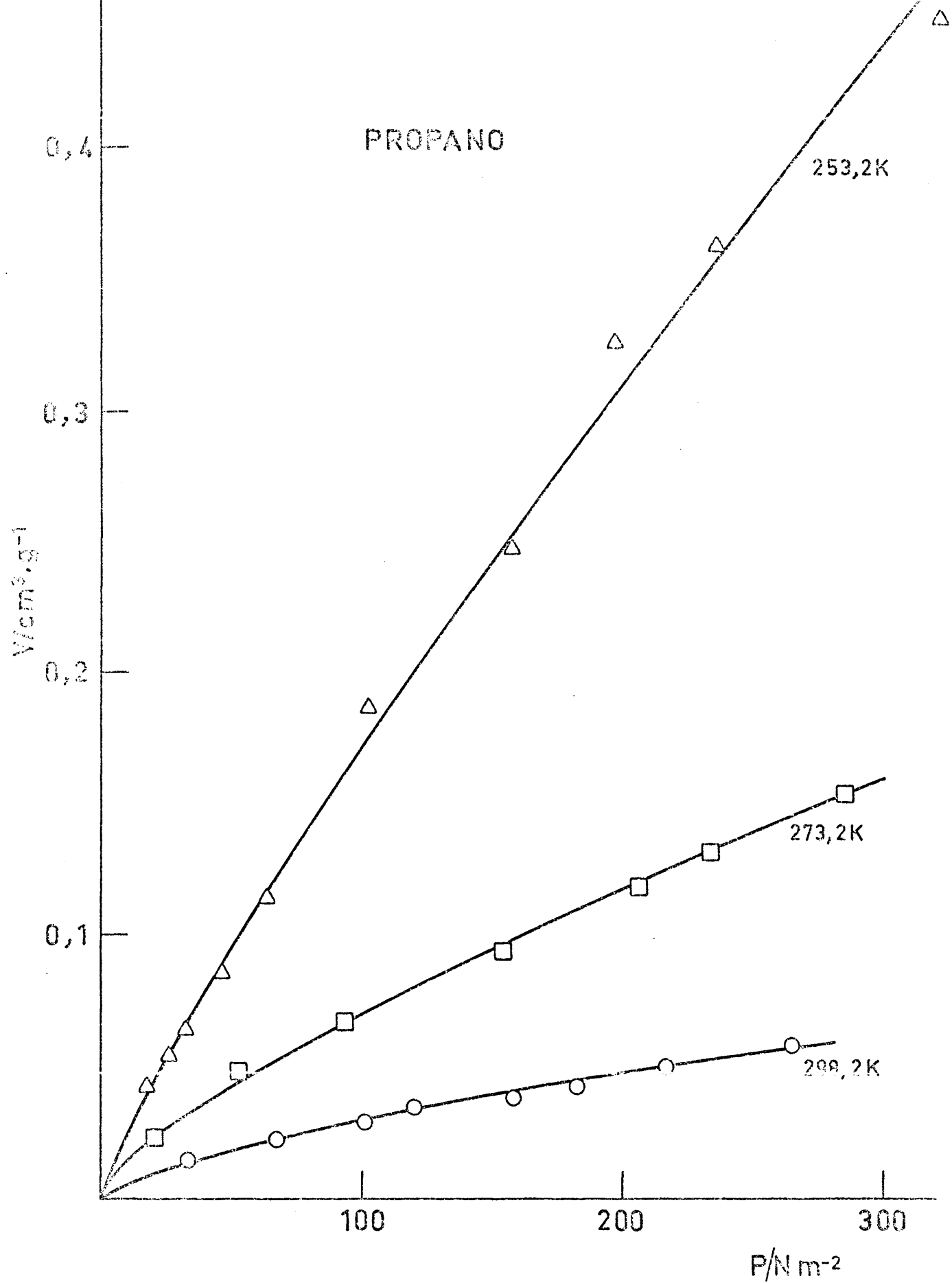


Fig. 20

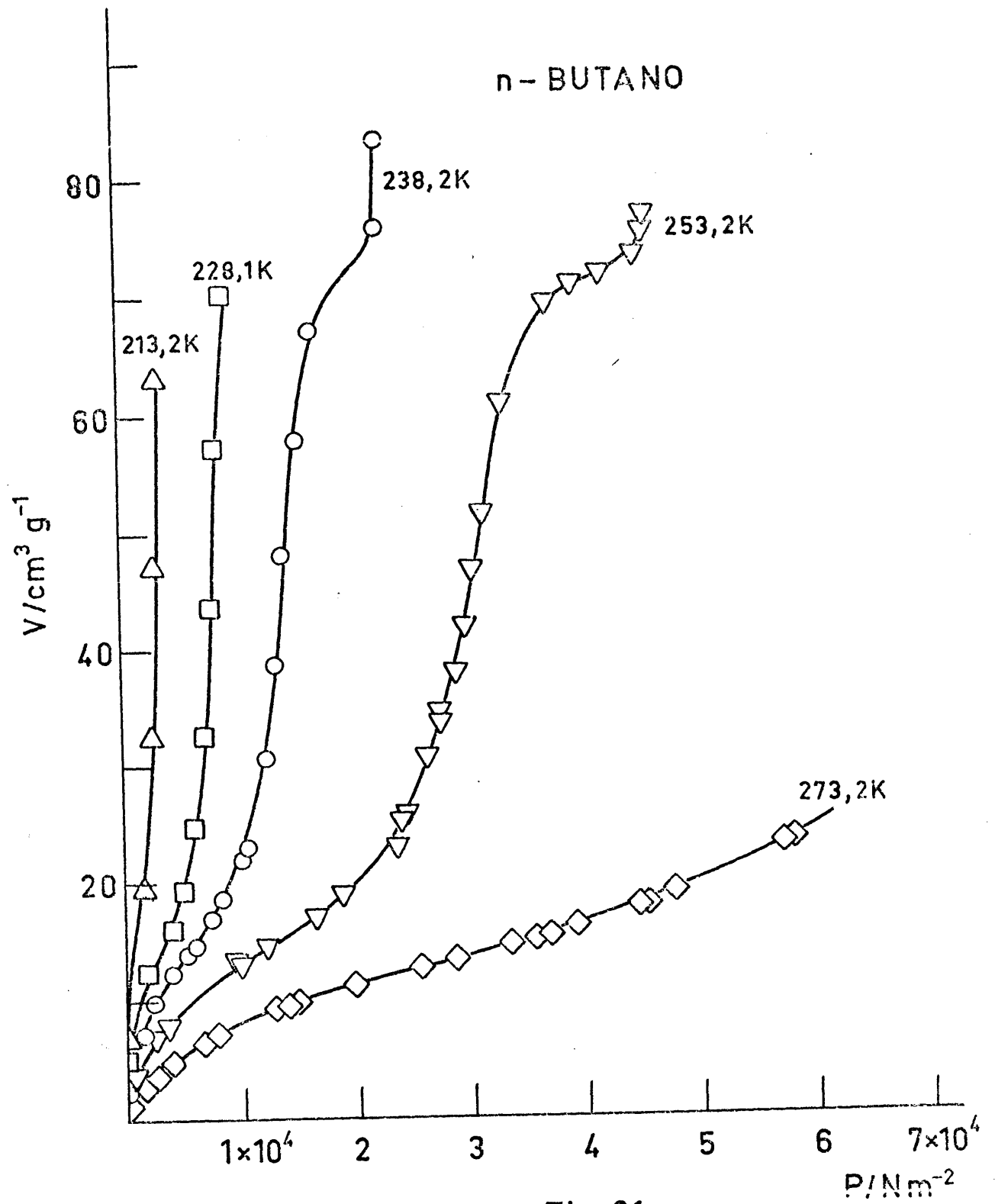
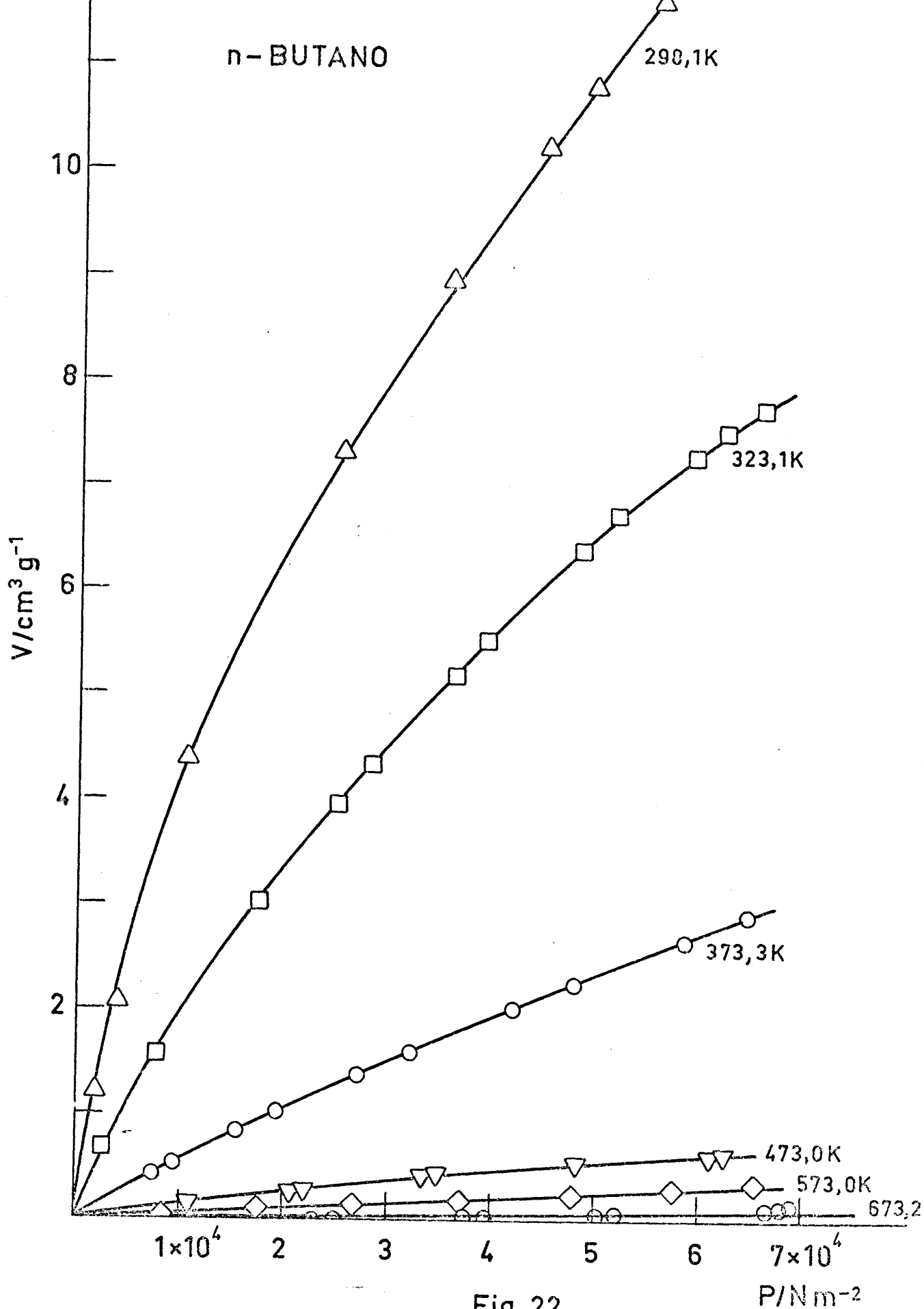


Fig. 21



n-BUTANO

290,1K

323,1K

373,3K

473,0K

573,0K

673,2

Fig. 22

P/Nm<sup>-2</sup>

V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>

1x10<sup>4</sup>

2

3

4

5

6

7x10<sup>4</sup>

10

8

6

4

2

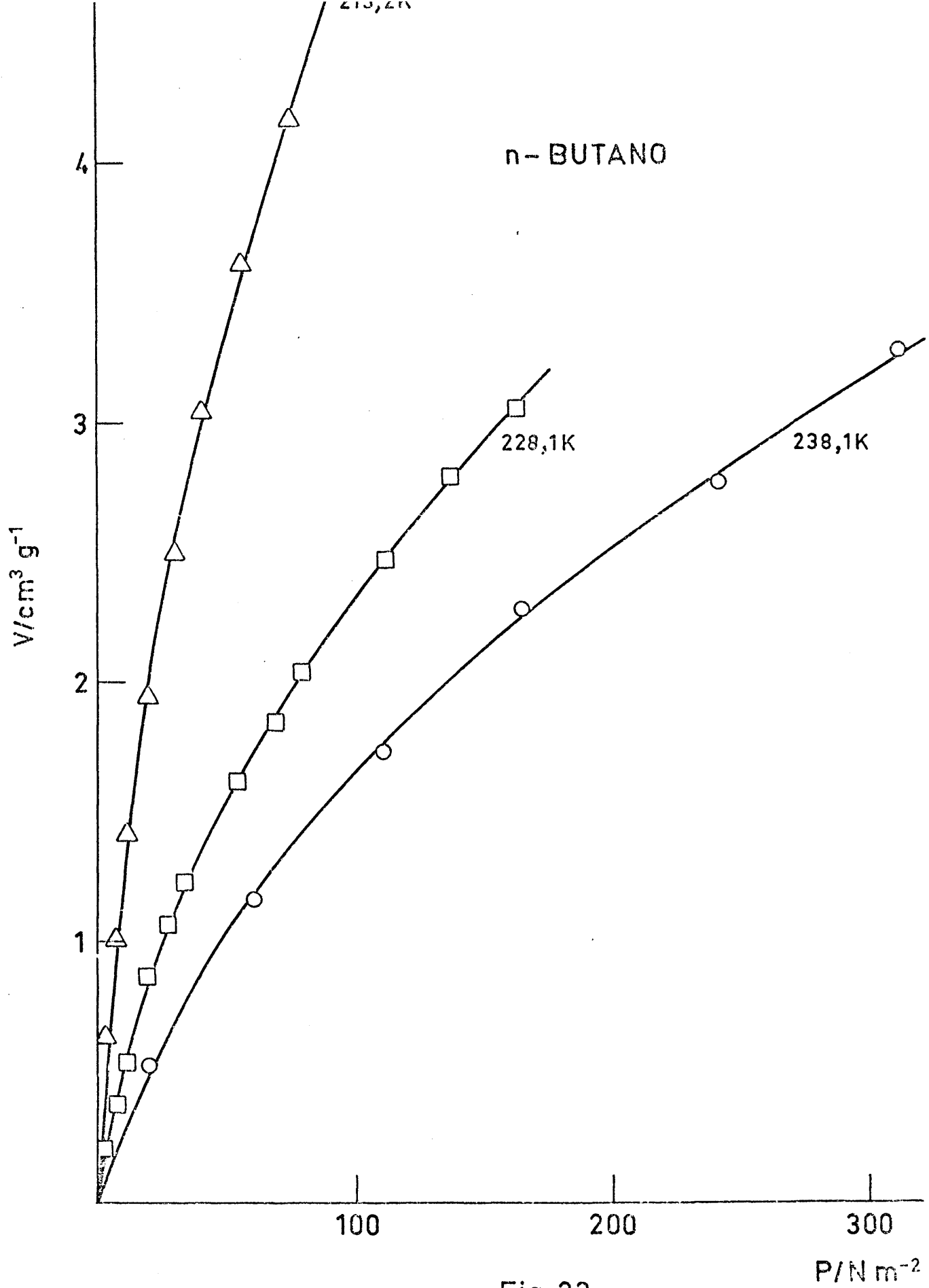


Fig. 23

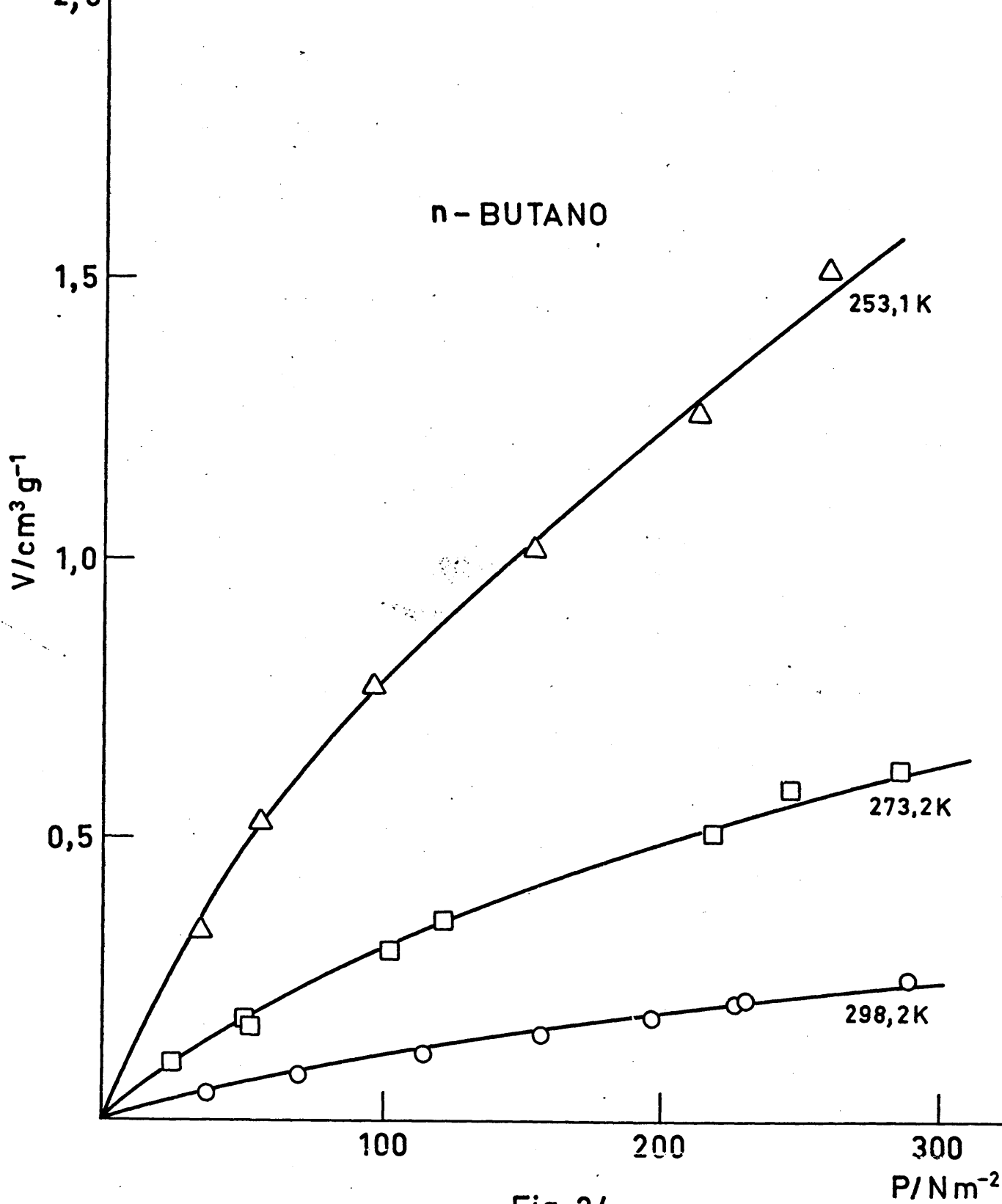


Fig. 24

ETILENO

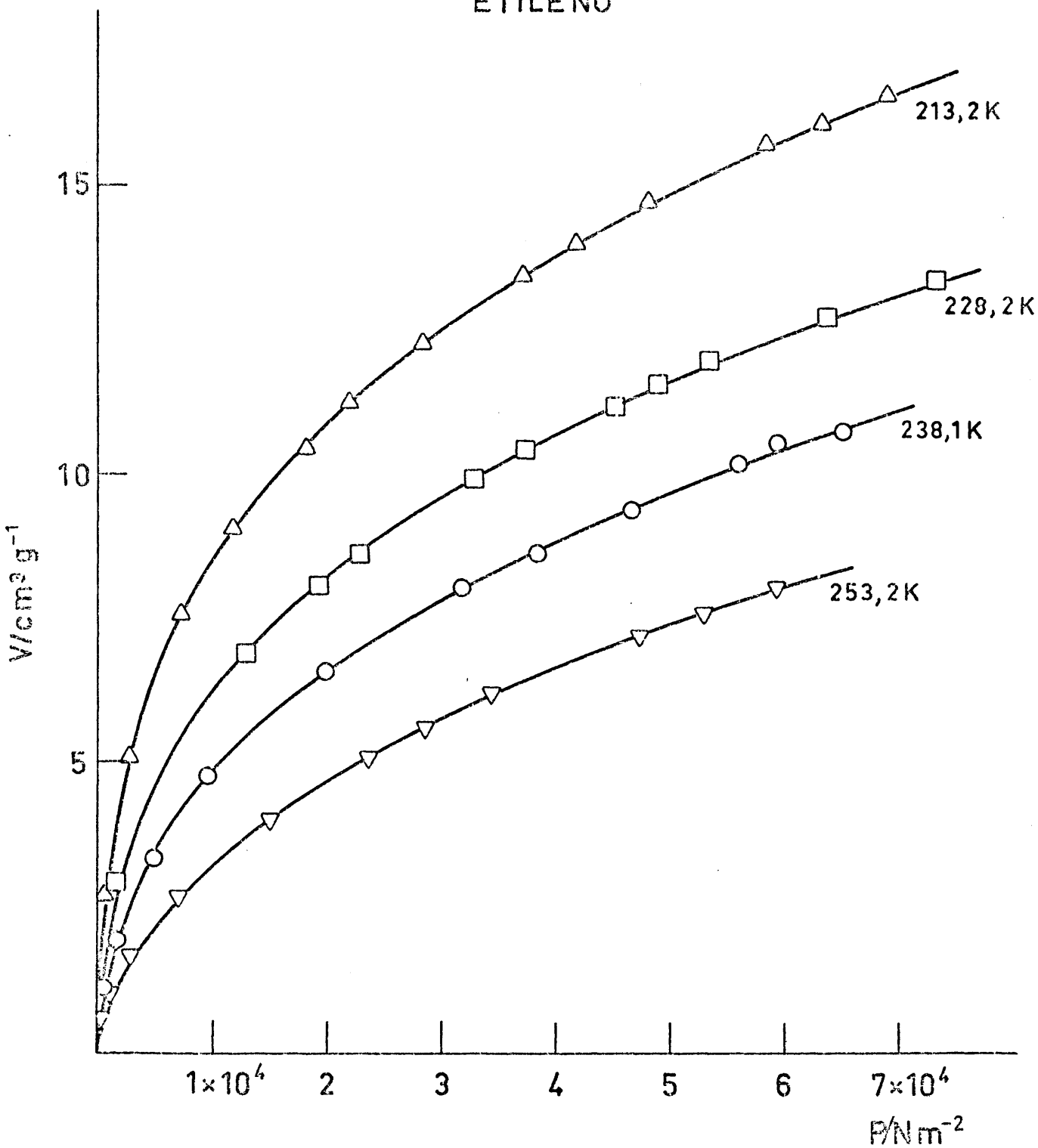


Fig. 25

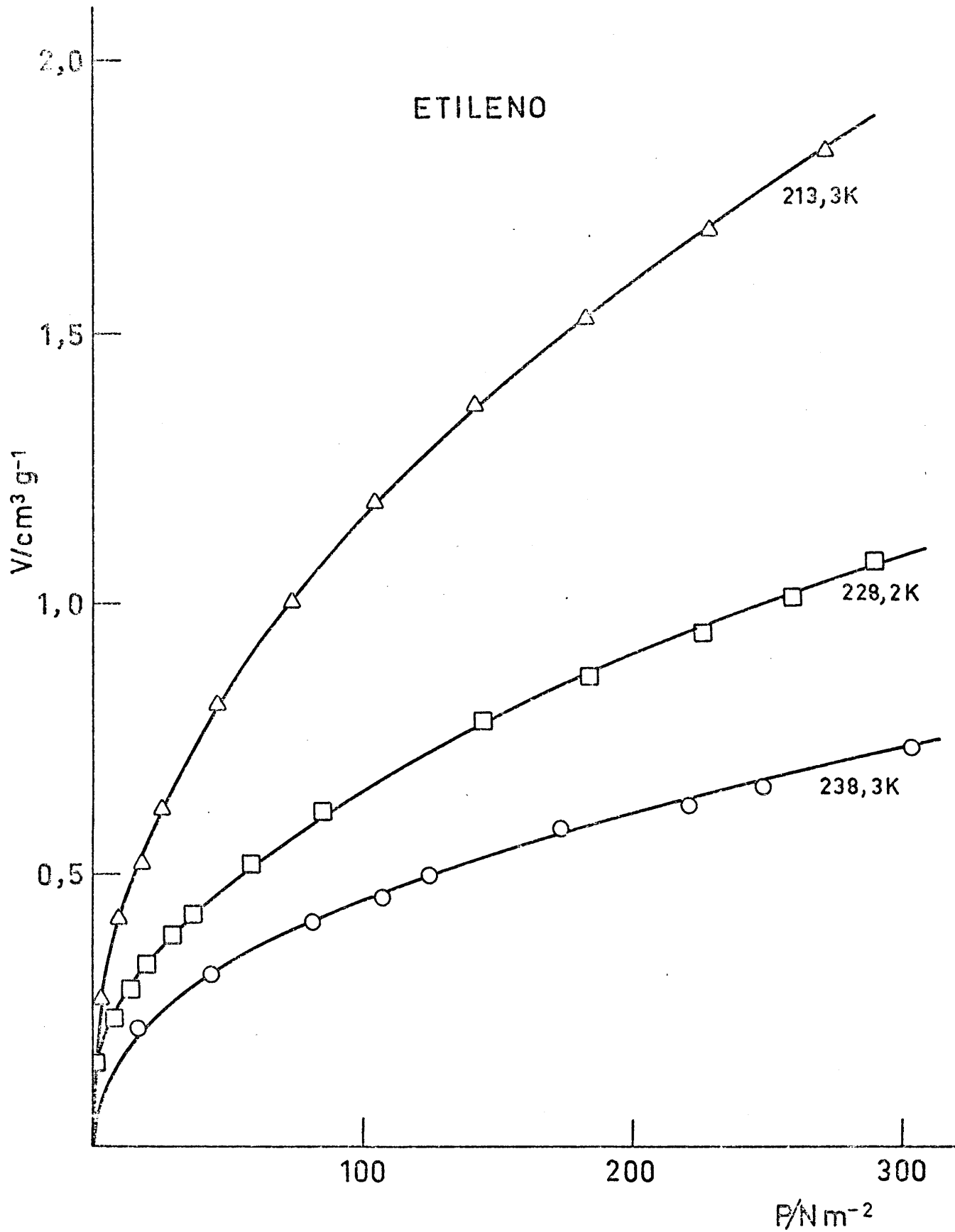


Fig. 26

ETILENO

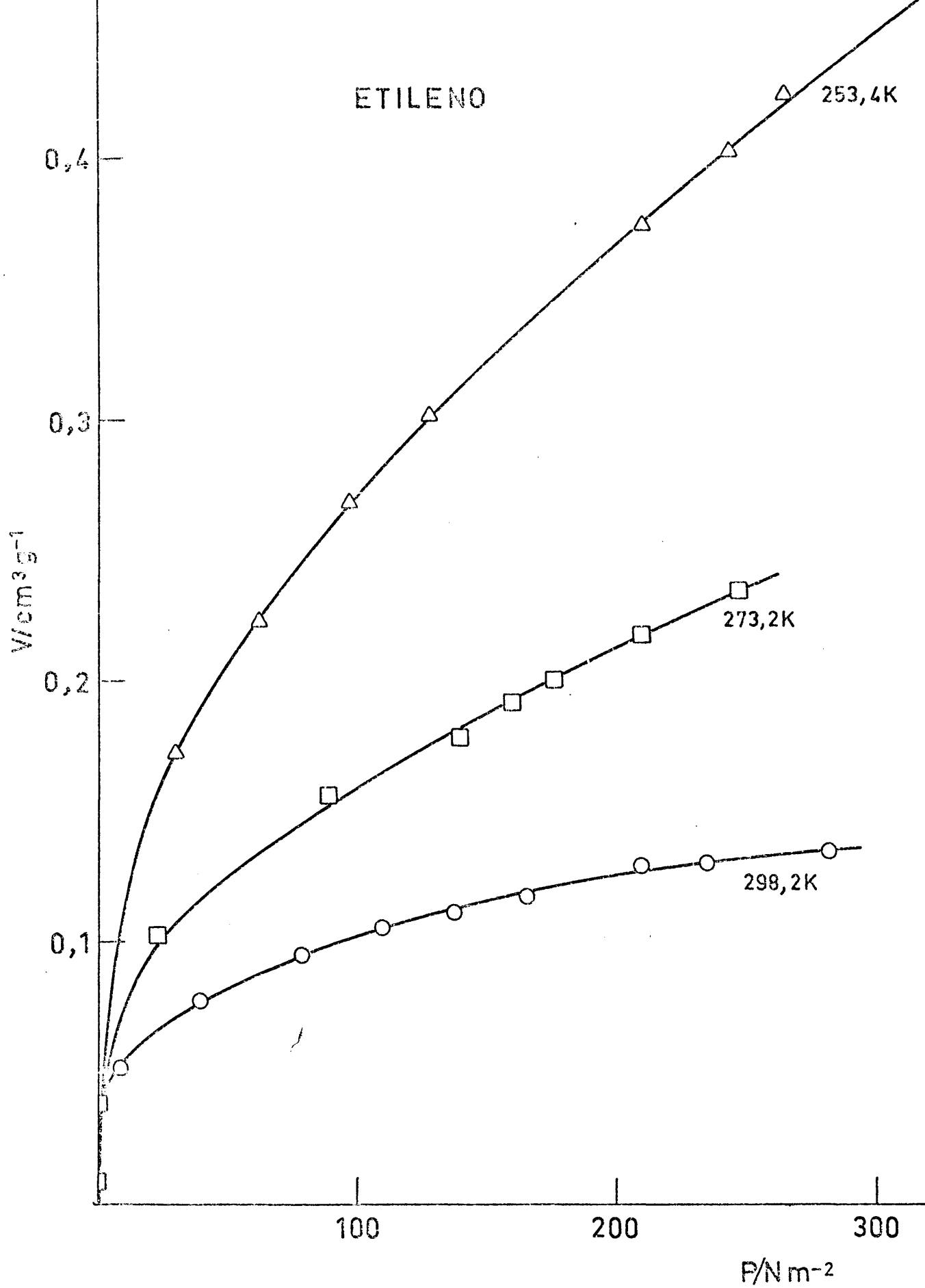


Fig. 27

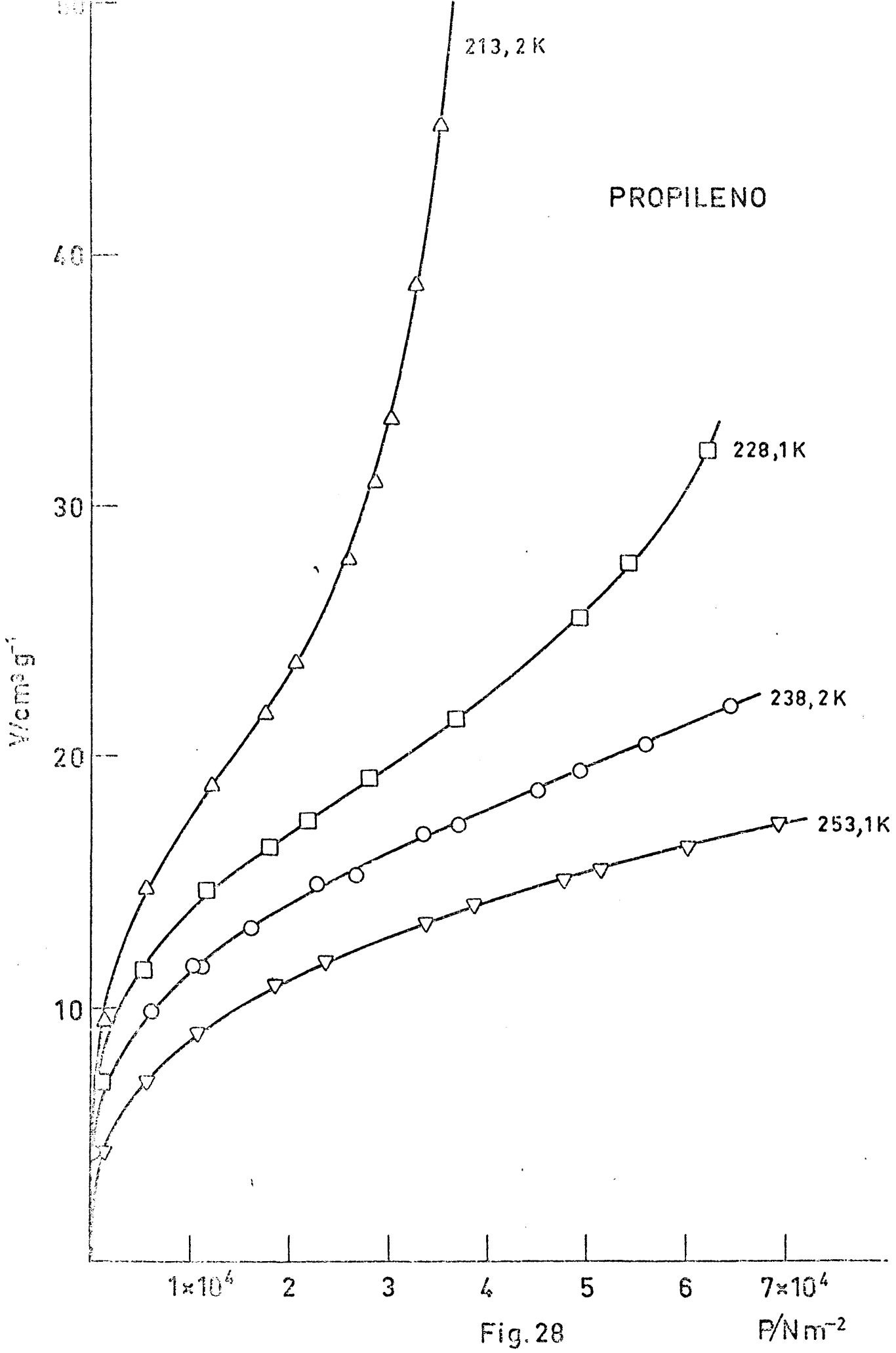


Fig. 28

PROPILENO

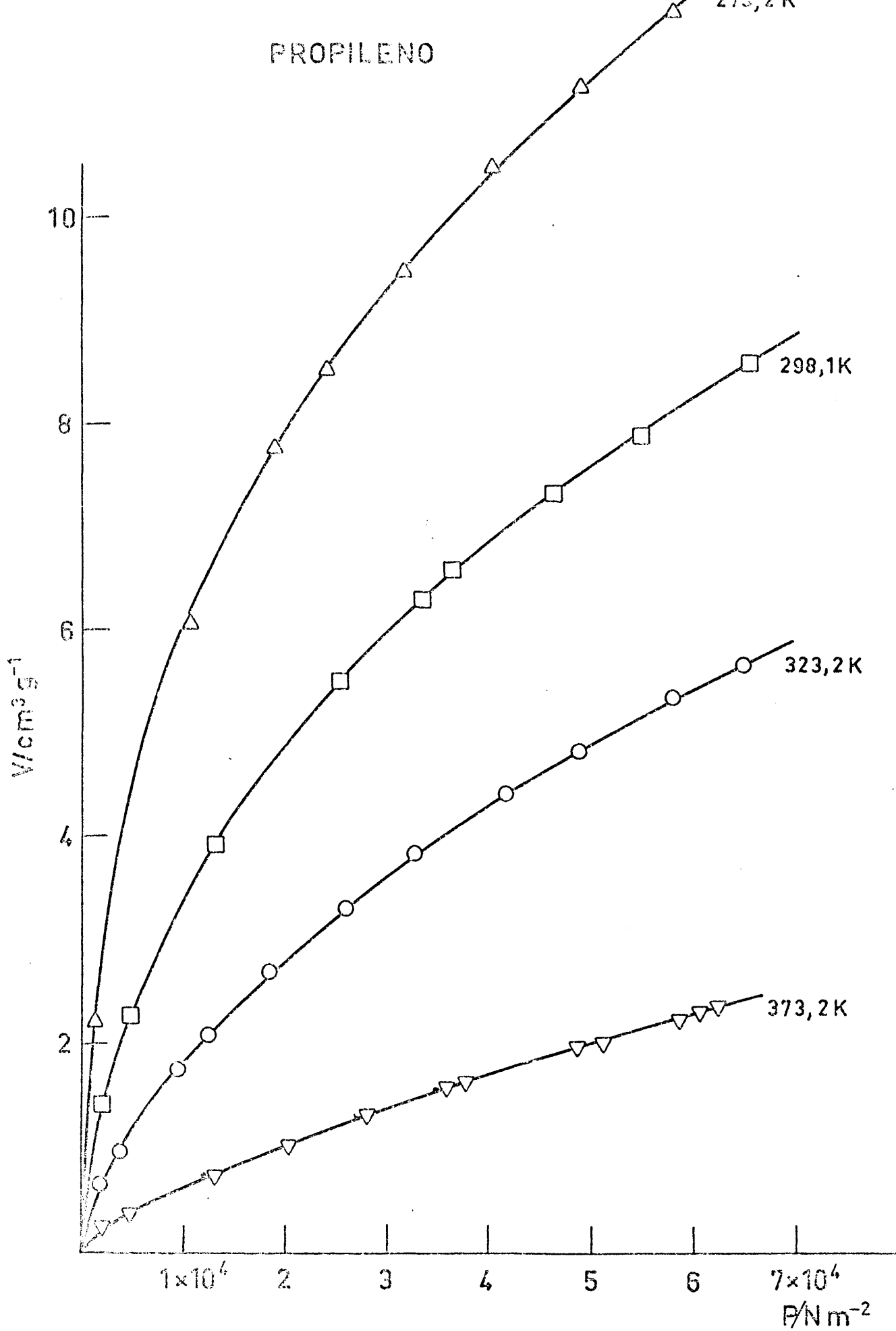


Fig. 29

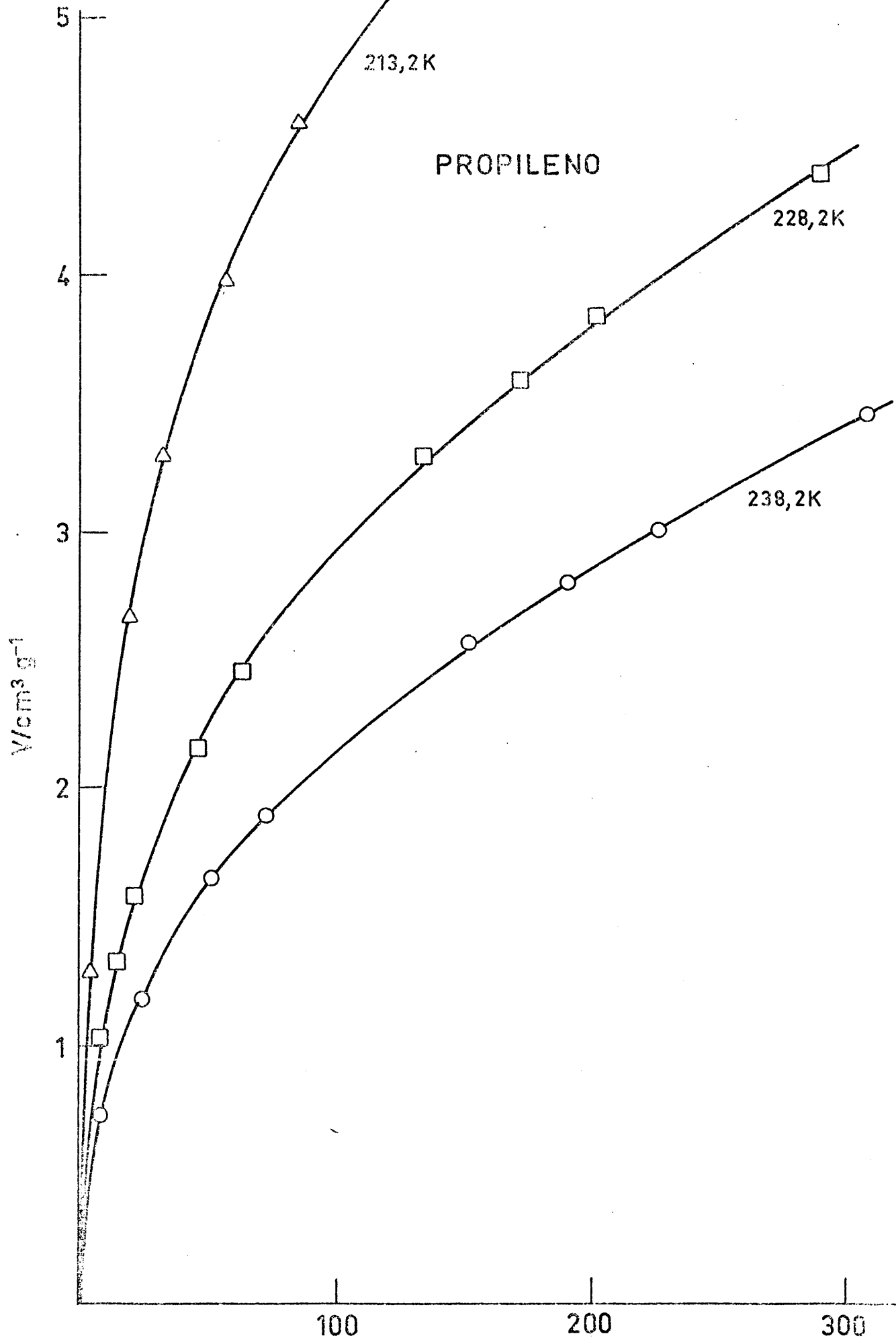


Fig. 30

$\text{N m}^{-2}$

PROPILENO

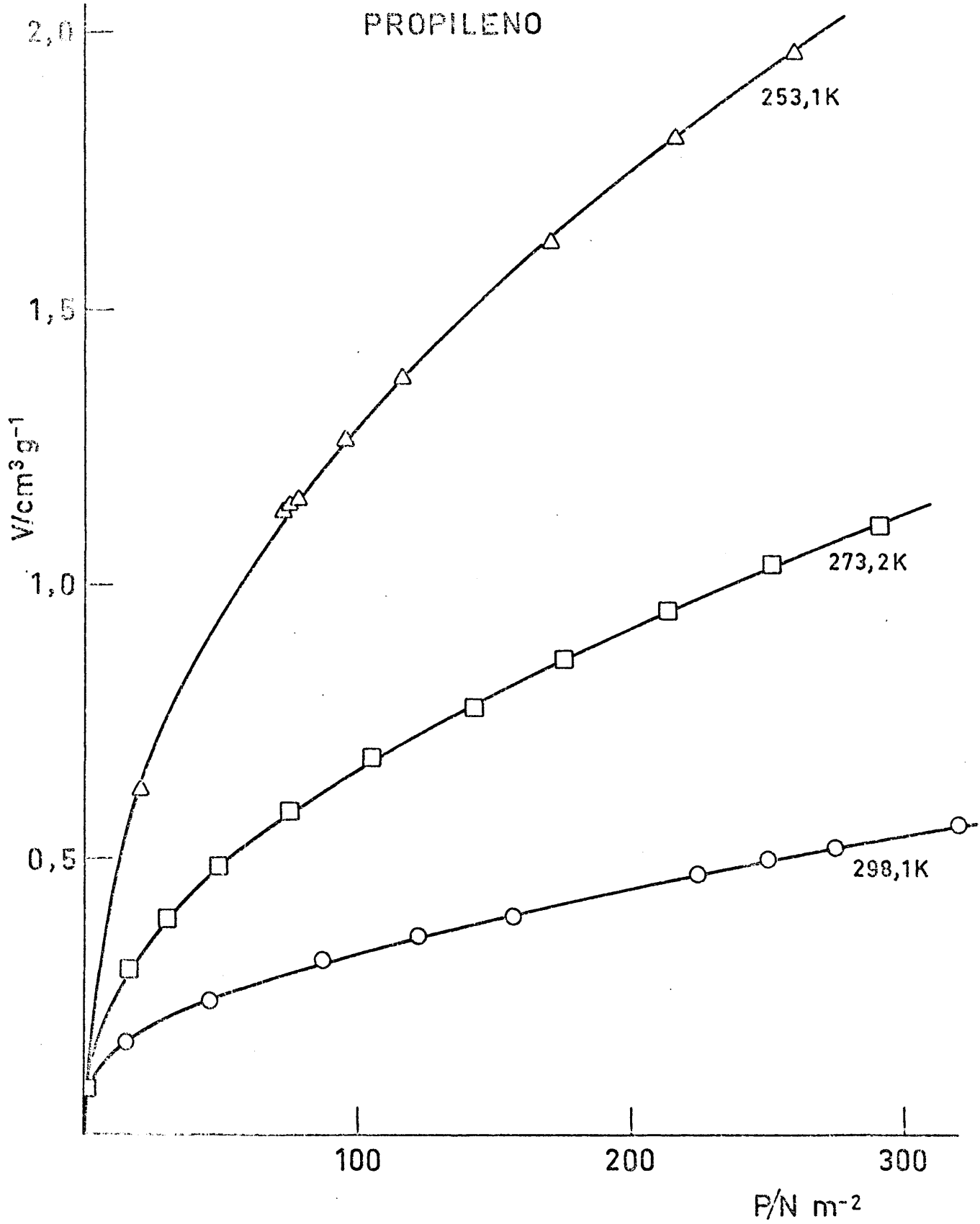


Fig. 31

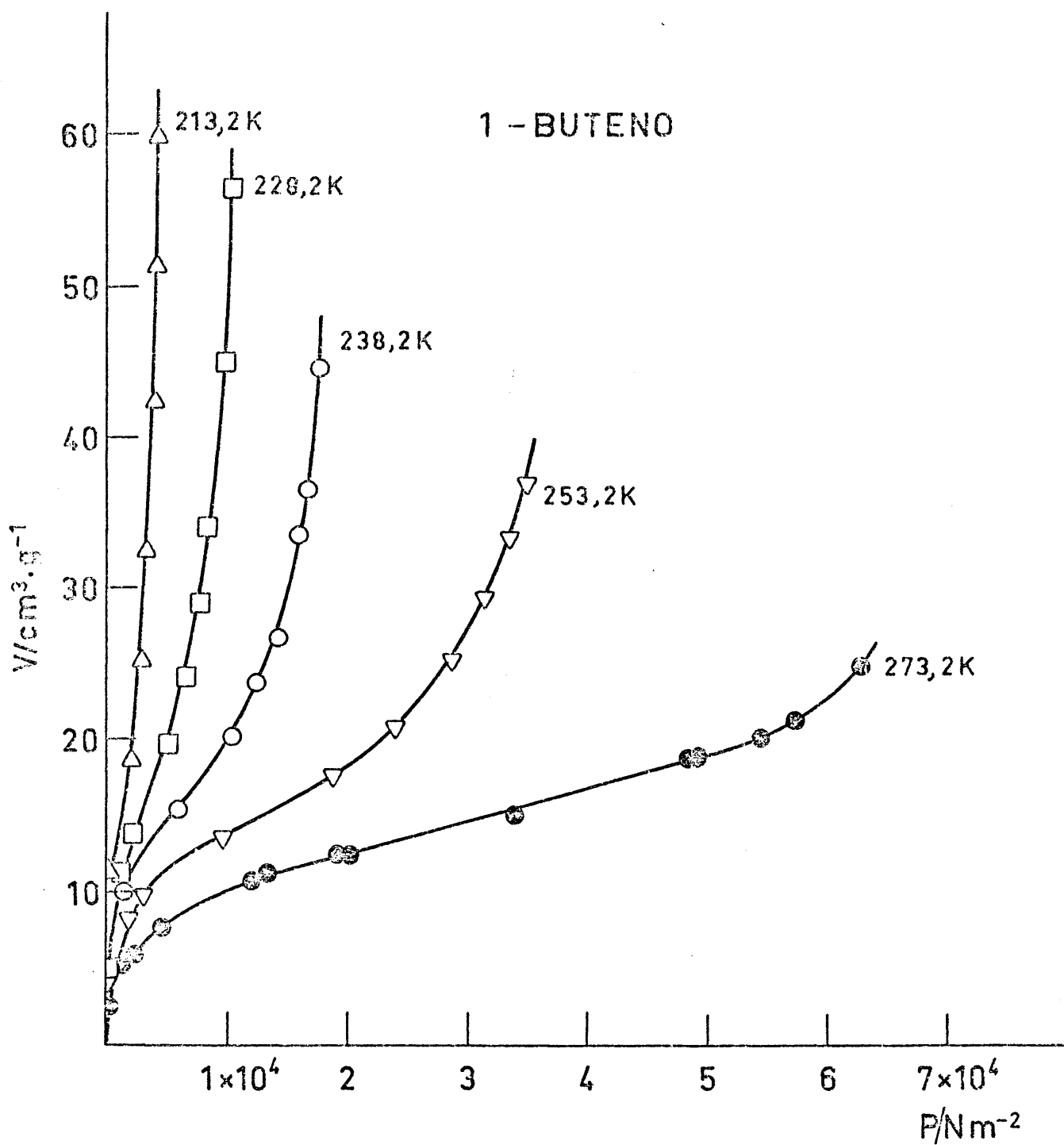


Fig. 32

# 1-BUTENO

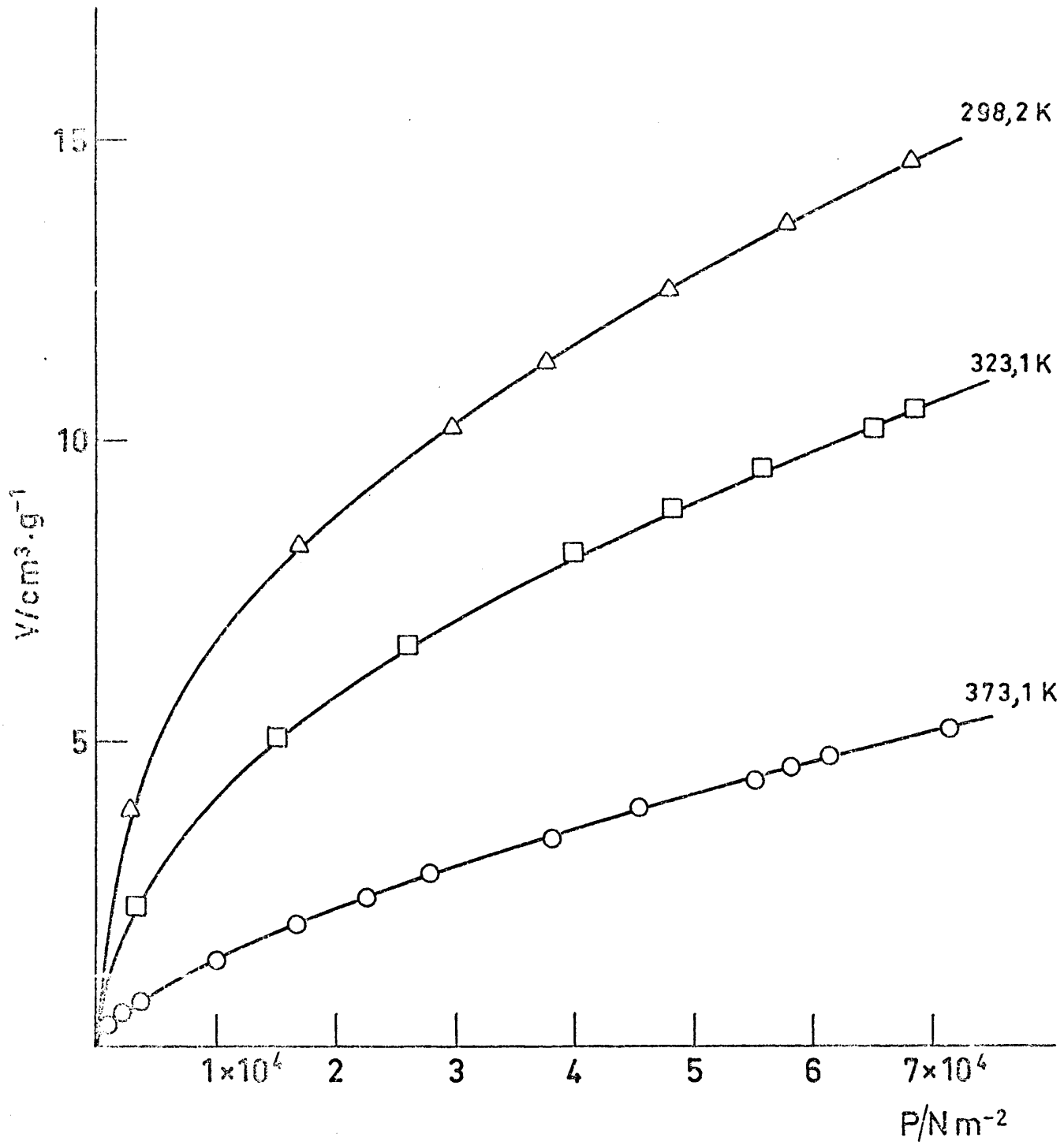


Fig. 33

1-BUTENO

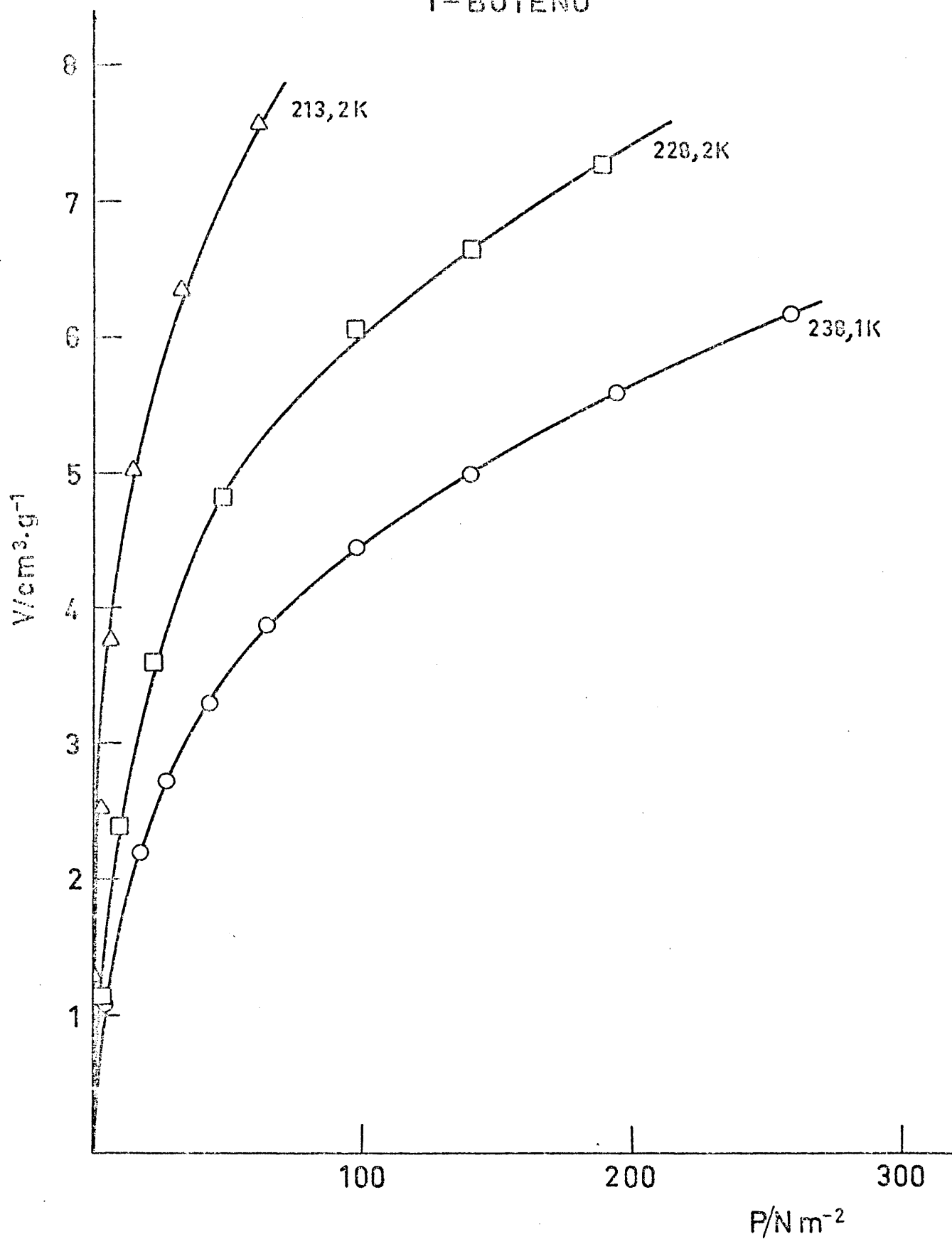


Fig. 34

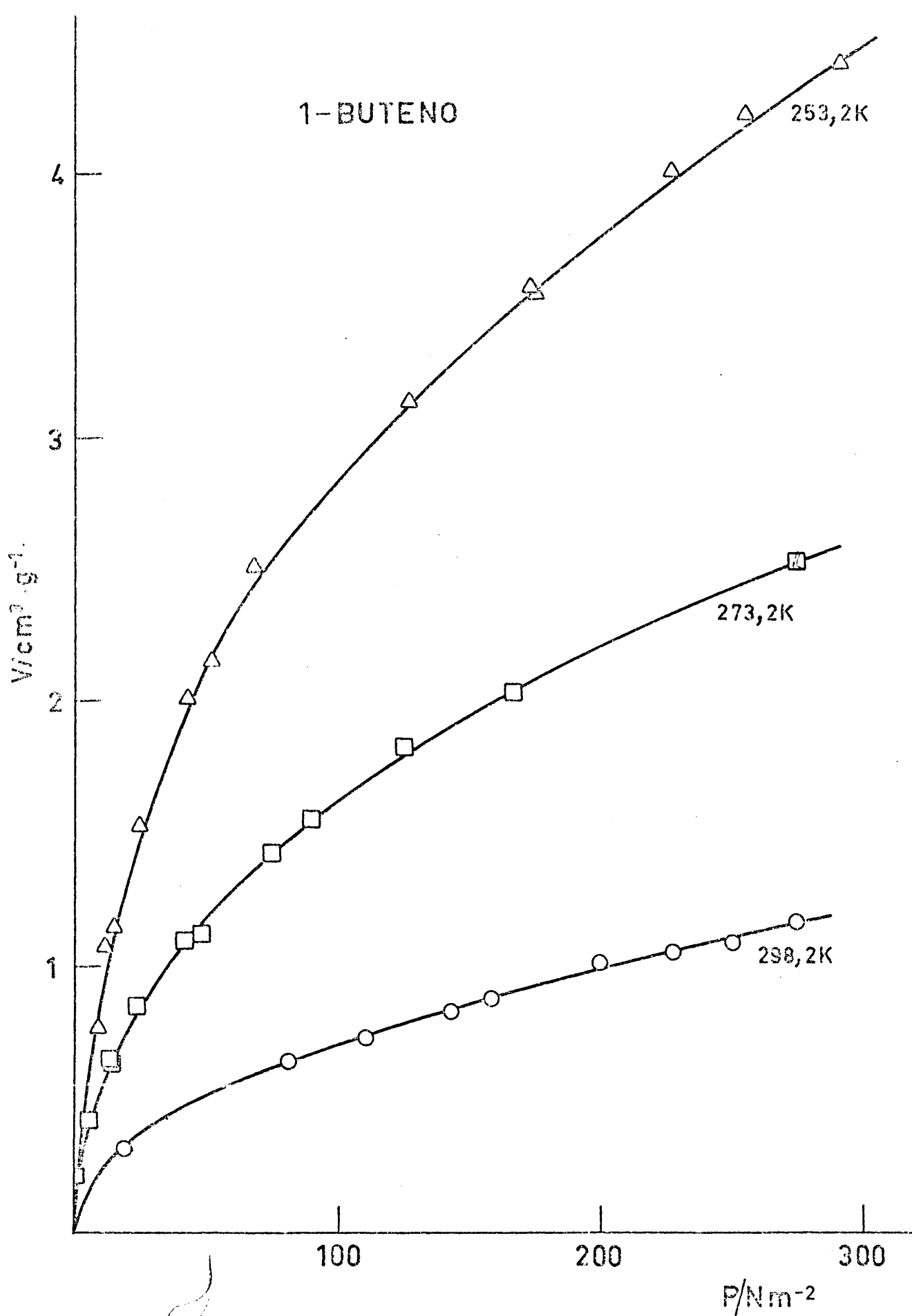


Fig. 35

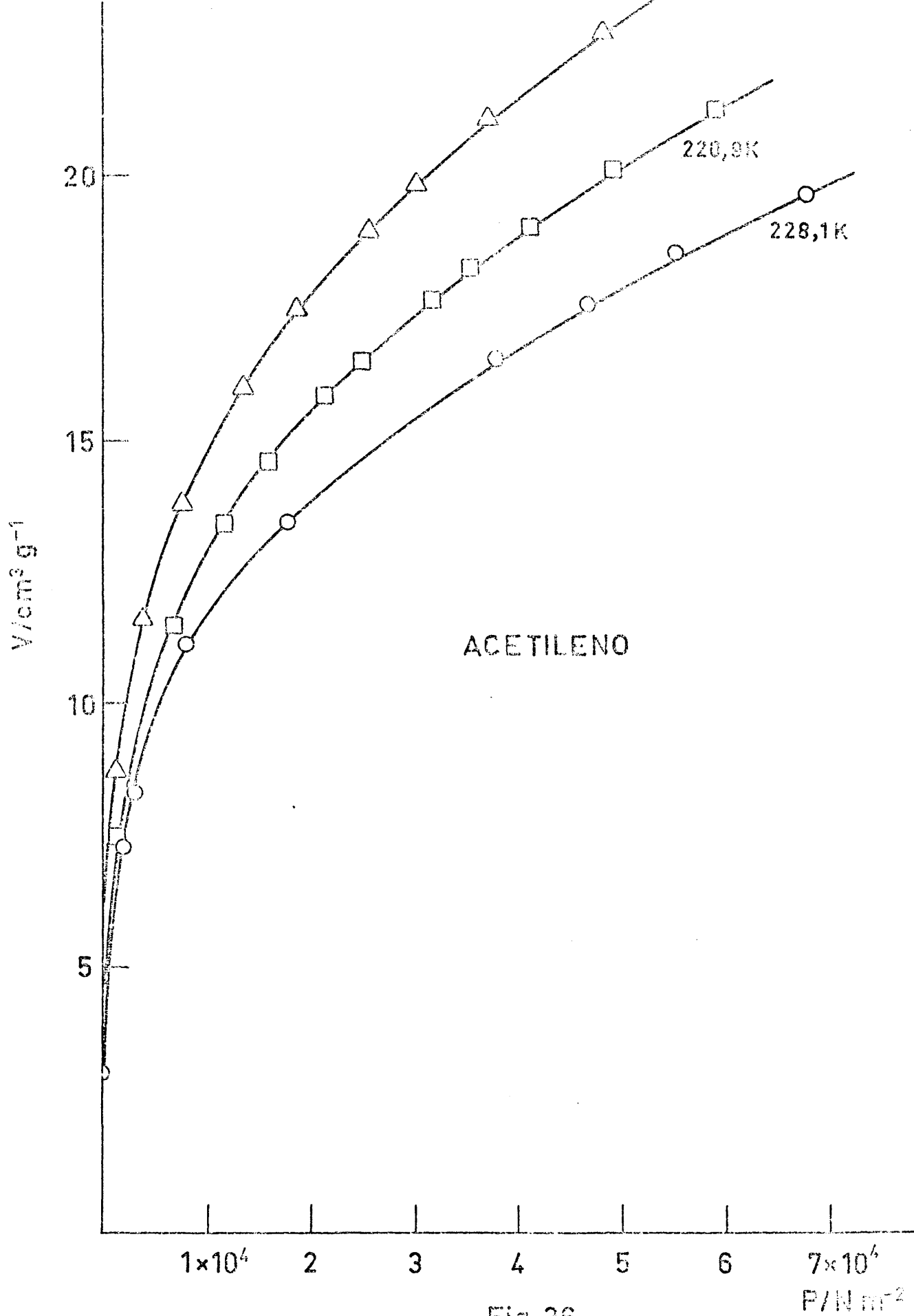


Fig. 36

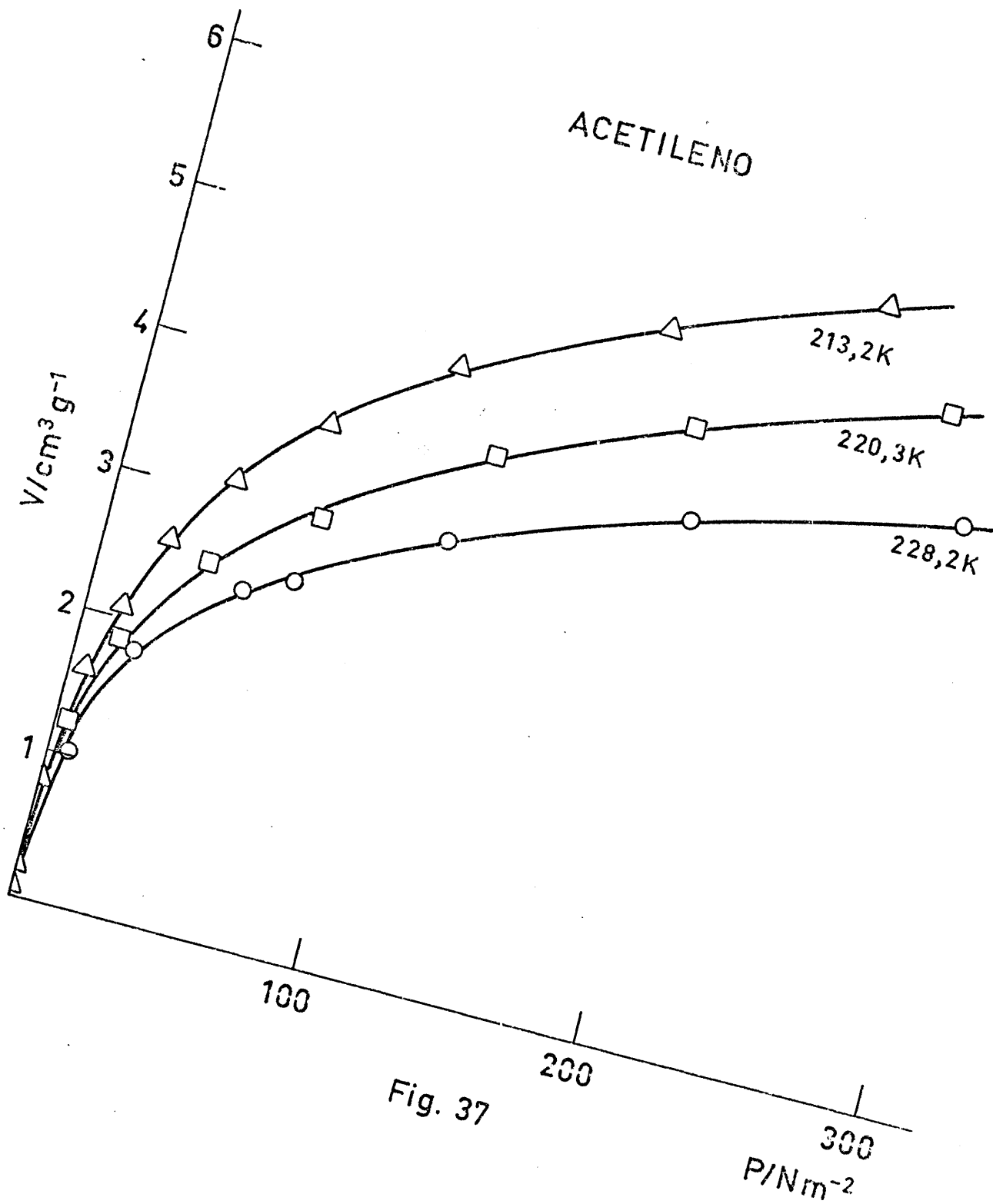


Fig. 37

En el resto de las sustancias las isothermas de bajas presiones llegan solamente hasta 298 K. En etileno se observó a 273 K un proceso de disminución de la presión con el tiempo sin que llegue a alcanzarse un equilibrio; se supone debido a un fenómeno de polimerización y se discutirá más adelante. A presiones bajas, sin embargo, este proceso no se ha observado hasta 323K por lo que se han determinado las isothermas a 273 y 298 K. Probablemente se presente también la polimerización pero en proporción tan pequeña que no afecta apreciablemente la presión de equilibrio. Fenómenos similares aparecen con propileno y 1-buteno a 473K; con acetileno, se observa ya a 278K por lo que el intervalo experimental es muy reducido.

Las isothermas obtenidas corresponden al tipo IV de la clasificación BDDT (18). El curso completo de la isoterma (hasta  $p/p_0 = 1$ ) puede observarse en las isothermas de butano a 238 y 253K. El resto de las curvas muestran solamente porciones de una isoterma tipo IV, dependiendo de la presión relativa alcanzada. En general, los puntos de inflexión no están bien definidos. Las isothermas obtenidas a temperaturas altas tienden a una forma lineal que correspondería a la ley de Henry. Según la regla de Gurvitsch (37), en la parte final de la isoterma, todos los poros están llenos de adsorbato en forma líquida, de modo que el volumen de adsorbato, considerado como líquido a la temperatura experimental, es igual al volumen de poros del adsorbente. Aplicando esta regla a las isothermas de butano antes citadas se obtiene en ambos casos un volumen de poros de  $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  en buen acuerdo con el obtenido con nitrógeno (Tabla I).

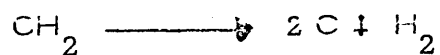
### III. ANALISIS DE RESULTADOS

### III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### III. 1. Polimerización de compuestos insaturados

Según se ha mencionado anteriormente, la obtención de isothermas de adsorción se ve dificultada, en el caso de compuestos insaturados, por fenómenos de polimerización que se producen en la superficie del adsorbente. Experimentalmente, esto se pone de manifiesto porque, en vez de alcanzarse el equilibrio de adsorción en un intervalo de tiempo de 20 a 30 minutos, como ocurre normalmente en estos sistemas, la presión sigue disminuyendo con el tiempo de un modo aproximadamente lineal durante largos períodos. Parece establecido (53) que la polimerización de olefinas sobre alúmina transcurre por reacción de una molécula de la fase gaseosa con otra adsorbida sobre el catalizador. Se han encontrado en este Departamento fenómenos similares -- sobre sílice (13) y sobre sílice-alúmina (16).

En acetileno se observa polimerización sobre alúmina a 238K y -- temperaturas superiores. Sobre gel de sílice (13), el fenómeno comenzaba a observarse a temperaturas más altas (253K), en tanto que sobre sílice-alumina (16) aparecía, ya a temperaturas muy bajas (193K) un proceso de signo -- contrario, es decir, de aumento de la presión con el tiempo. Este proceso se atribuyó a una disociación del acetileno adsorbido en sus componentes.



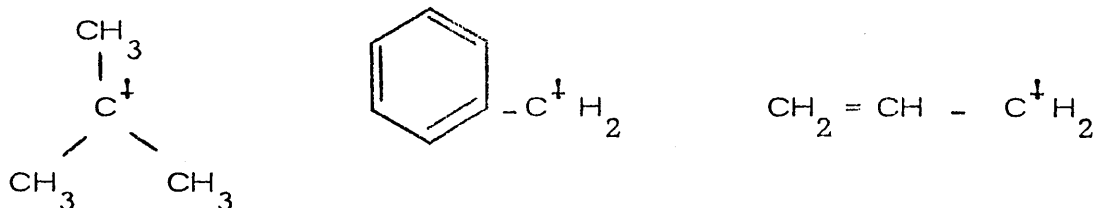
El carbono queda sobre la superficie del catalizador, de modo que, en realidad, el aumento de presión no puede atribuirse a un aumento del número de -- moles sino a que el hidrógeno producido se adsorbe en menor cantidad que el

acetileno, de modo que parte del mismo pasa a la fase gaseosa. Naturalmente, la explicación propuesta no es la única posible, si bien la formación de carbón se manifiesta por el color oscuro que toman las pastillas, originalmente blancas, de la sílice-alúmina. En cualquier caso, parece claro que la sílice es menos activa que la alúmina, en cuanto a su reacción con el acetileno, en tanto que la sílice-alúmina reacciona (o cataliza la reacción) de un modo más drástico incluso a temperaturas mucho más bajas.

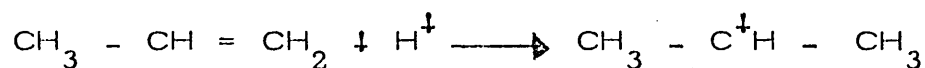
Limitándonos a las olefinas, las temperaturas más bajas a las que se observa polimerización sobre alúmina son 273K para etileno (aunque a presiones bajas no se manifiesta hasta 323K) y 473K para propileno y 1-buteno. En sílice-alúmina estas temperaturas son : 205 para etileno ; 213 para propileno y 228 para 1-buteno. En sílice hay polimerización a 673K para etileno; 473 para propileno y 323 para 1-buteno. Es decir, la sílice parece ser menos activa que la alúmina y esta menos activa que la sílice-alúmina en polimerización de olefinas. Por otra parte, la secuencia de temperaturas de polimerización sobre sílice es inversa a la que se observa en alúmina o sílice-alúmina, es decir, en sílice se polimeriza a menor temperatura el buteno que el etileno, mientras que en alúmina o en sílice-alúmina ocurre lo contrario.

Se acepta generalmente que los centros ácidos de ciertos óxidos son los catalizadores de diversas reacciones en la que intervienen hidrocarburos, tales como polimerización, isomerización, craqueo, etc., y que estos procesos transcurren a través de un mecanismo en que intervienen iones carbonio. Estos se definen como derivados de la especie trivalente cargada positivamente  $\text{CH}_3^+$ , en la cual los átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por otros restos orgánicos (45). De acuerdo con esta definición, los iones carbonio son cationes orgánicos con unacarga, que contienen un número par de electrones. Es esencial que los iones no puedan ser representados

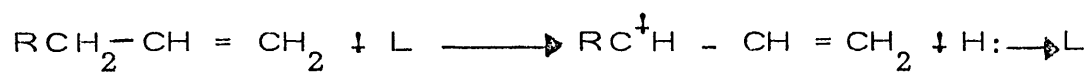
por ninguna fórmula en que se respeten las reglas normales de valencia. Debe, sin embargo, poder escribirse una representación en la que todos los átomos menos uno sean normales a este respecto, siendo el átomo diferente un carbono trivalente cargado positivamente. Así, por ejemplo, son iones carbonio las siguientes especies



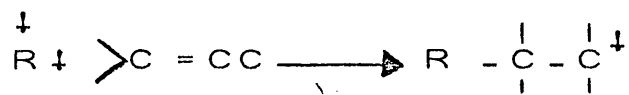
Los iones carbonio pueden formarse por protonación de una olefina, reaccionando con un ácido Brönsted



También un ácido Lewis, aceptor de electrones puede producir un ión carbonio por abstracción de un ión hidruro de una molécula de olefina



La polimerización se propaga por una reacción de adición al ión carbonio formado con otra olefina, que produce otro ión carbonio



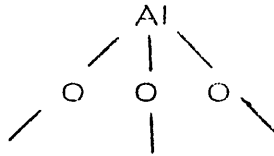
La acidez en estos sistemas ha sido estudiada por muy diversos métodos y existen numerosas revisiones sobre el tema (7-11) (60). Sin embargo, las conclusiones alcanzadas por distintos autores no siempre son coincidentes, a causa de la dificultad, ya mencionada, de obtener propiedades reproducibles por unidad de área superficial de estos sólidos. No sólo la

acidez, sino la estructura cristalina y la textura porosa de la alúmina dependen de los materiales de partida, de las condiciones de reacción y del tratamiento térmico, por lo que resulta aventurado extender a otras muestras los resultados obtenidos con un determinado tipo de alúmina.

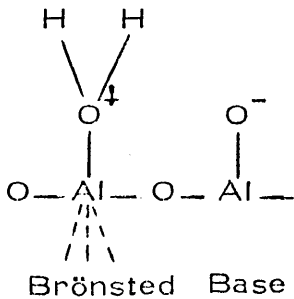
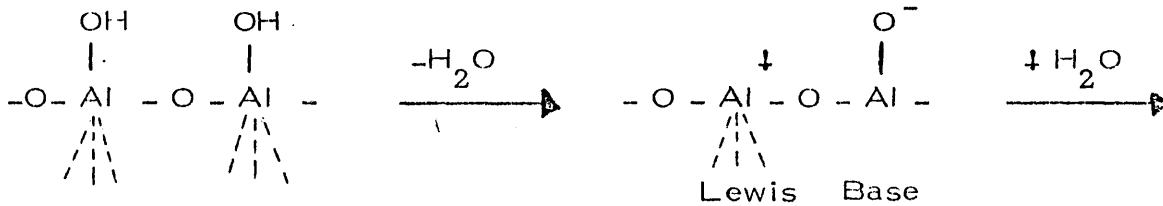
La química superficial de los óxidos está dominada, en gran medida, por la presencia de grupos hidroxilo. A temperaturas bajas, la superficie de la alúmina está cubierta por una monocapa de grupos hidroxilo, - - sobre los que se adsorben moléculas de agua. Según Hair (8), éstas se eliminan por evacuación a  $400^{\circ}\text{C}$ ; a temperaturas más altas van eliminándose lentamente los grupos hidroxilo. Este comportamiento está de acuerdo con nuestros experimentos de termogravimetría y análisis térmico diferencial, donde los efectos son prácticamente inapreciables a partir de  $500^{\circ}\text{C}$ . Investigaciones espectroscópicas revelan la existencia de por lo menos tres clases distintas de grupos OH (61).

Peri (60) ha propuesto un modelo, ya clásico, para la deshidroxilación de la alúmina, según el cual grupos hidroxilo adyacentes reaccionan formando moléculas de agua, que son evacuadas. El proceso simulado por un ordenador, continúa hasta que el 90,4% de los hidroxilos superficiales se han eliminado. En este momento ya no existen hidroxilos en posiciones adyacentes. El resto, en posiciones aisladas, sólo puede eliminarse, - por migración superficial hasta encontrar otro grupo con el que reaccionar. Los grupos hidroxilos aislados pueden tener entre 0 y 4 iones  $\text{O}^{\ominus}$  vecinos, - según puede verse en la figura, constituyendo centros de distinta acidez. El grupo A es un centro básico mientras el centro C, sin iones  $\text{O}^{\ominus}$  vecinos, es un ácido Brönsted fuerte. Experimentalmente se comprobó que la evacuación de muestras de alúmina a  $650^{\circ}\text{C}$  deja aproximadamente un 10% de hidroxilos superficiales. Estas muestras dan cinco bandas en el infrarrojo, que se - - asignan a las cinco posiciones citadas de grupos OH aislados.

Por otra parte existe en la superficie de la alúmina un segundo tipo de centro ácido, aceptor de electrones o ácido Lewis. Estos centros se adscriben generalmente a los átomos de Al en la superficie enlazados a tres átomos de oxígeno

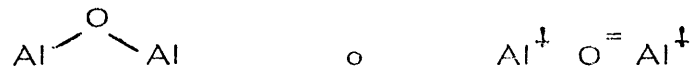


de modo que el Al es un aceptor de pares electrónicos. Según otro esquema (63), en los tratamientos de deshidroxilación y rehidroxilación, aparecen centros de naturaleza dual ácido-base, en los que el ácido puede ser Lewis o Brönsted, que pueden representarse del siguiente modo :



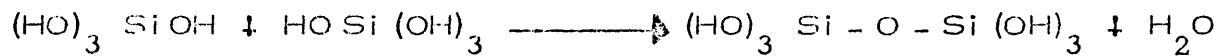
Por otra parte, se ha postulado (64) la existencia de centros activos en la adsorción de  $\text{CO}_2$ , llamados centros  $\alpha$ , a los que se atribuye una considerable importancia catalítica. También el número de estos centros depende de la temperatura del tratamiento previo. Se piensa que estos cen-

tros están constituidos por puentes aluminio-oxígeno distorsionados, tales como



que aparecen en el proceso de deshidroxilación.

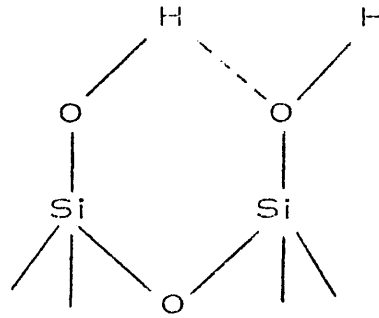
La sílice, por otra parte, se produce en medio acuoso (65) por condensación del ácido silícico formado, por ejemplo, en la neutralización de una solución de metasilicato sódico



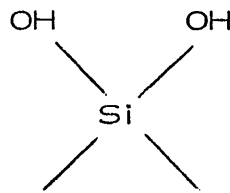
Esta condensación se ve influida por factores tales como el pH de la disolución, la temperatura y el tiempo de gelificación. Así se van formando macromoléculas de ácido silícico en forma de partículas de carácter coloidal. Las partículas consisten en una red irregular de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , en los que cada átomo de silicio está enlazado a cuatro de oxígeno y cada átomo de oxígeno a dos de silicio. Dependiendo de la velocidad de gelificación, la partícula atrapa mayor o menor cantidad de agua, que, luego, al evacuar a temperaturas más altas dará origen a una textura de poros y a una química superficial que dependerá de las condiciones de preparación y secado.

A temperatura ambiente, los átomos superficiales de silicio completan su coordinación uniéndose a grupos hidroxilo, de modo que toda la superficie está cubierta por tales grupos, sobre los cuales hay agua molecular adsorbida físicamente (1), (8), (10), (60), (65), que se elimina por evacuación a una temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ . Entre  $170$  y  $400^{\circ}\text{C}$  hay una deshidroxilación reversible. En este intervalo de temperaturas se distinguen varios

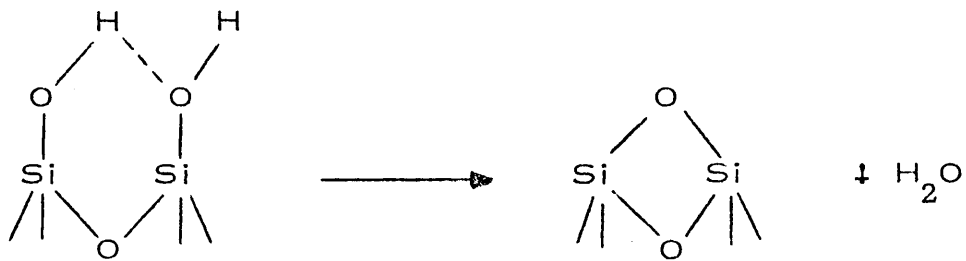
tipos de grupos hidroxilo (silanol) : hidroxilos libres, aislados, hidroxilos perturbados, sobre átomos de silicio adyacentes



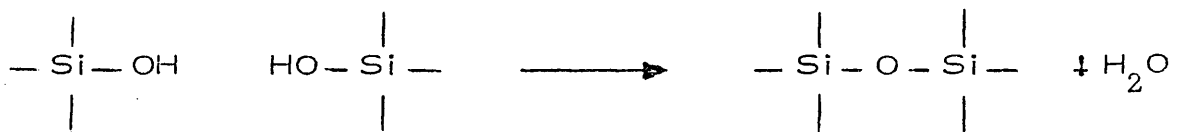
y grupos hidroxilos enlazados al mismo átomo de Si



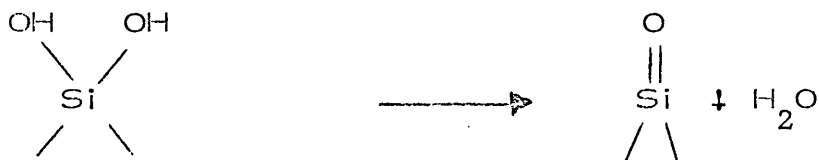
Durante la deshidroxilación hay desprendimiento de agua entre grupos hidroxilo perturbados para dar lugar a grupos siloxano



Se produce sinterización en poros



y se especula sobre la posible reacción

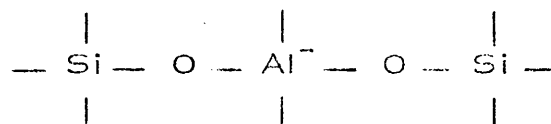


La deshidratación y deshidroxilación son reversibles hasta 400°C. Por encima de esta temperatura se produce una eliminación irreversible de grupos hidroxilo adyacentes y a 800°C quedan sólo algunos grupos hidroxilos aislados.

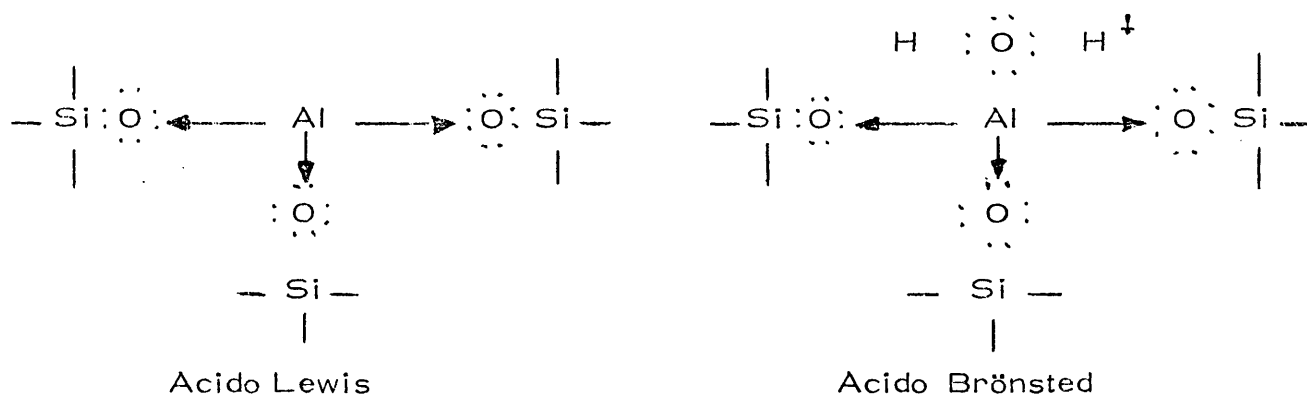
Las propiedades ácidas de la sílice se atribuyen a los hidroxilos superficiales y, según lo expuesto, deben variar de muestra a muestra, dependiendo de las condiciones de preparación y el tratamiento previo. En cualquier caso, el grado de protonación de los mismos es pequeño y sólo actúan como donantes de protón (ácidos Brönsted) frente a bases fuertes. De hecho, en algunas publicaciones (9) se afirma que la sílice pura carece de propiedades ácidas. En otros casos (60) se atribuyen las propiedades catalíticas de sílices comerciales (por ejemplo en polimerización de olefinas) a la presencia de impurezas, tales como óxidos de aluminio o de zirconio.

Los geles de sílice-alúmina son óxidos mixtos de aluminio y silicio combinados, al menos en parte, para formar compuestos químicos (8-10). Se producen generalmente por coprecipitación de sílice y alúmina. A pesar de las numerosas investigaciones llevadas a cabo sobre estos productos, motivadas fundamentalmente por la importancia de estos geles en la industria del petróleo, su estructura y propiedades superficiales no están completamente entendidas. Su actividad catalítica depende del método de preparación empleado y de la relación entre sílice y alúmina; se observa un máximo de actividad para contenidos en alúmina entre 13 y 25%. Las propiedades cata-

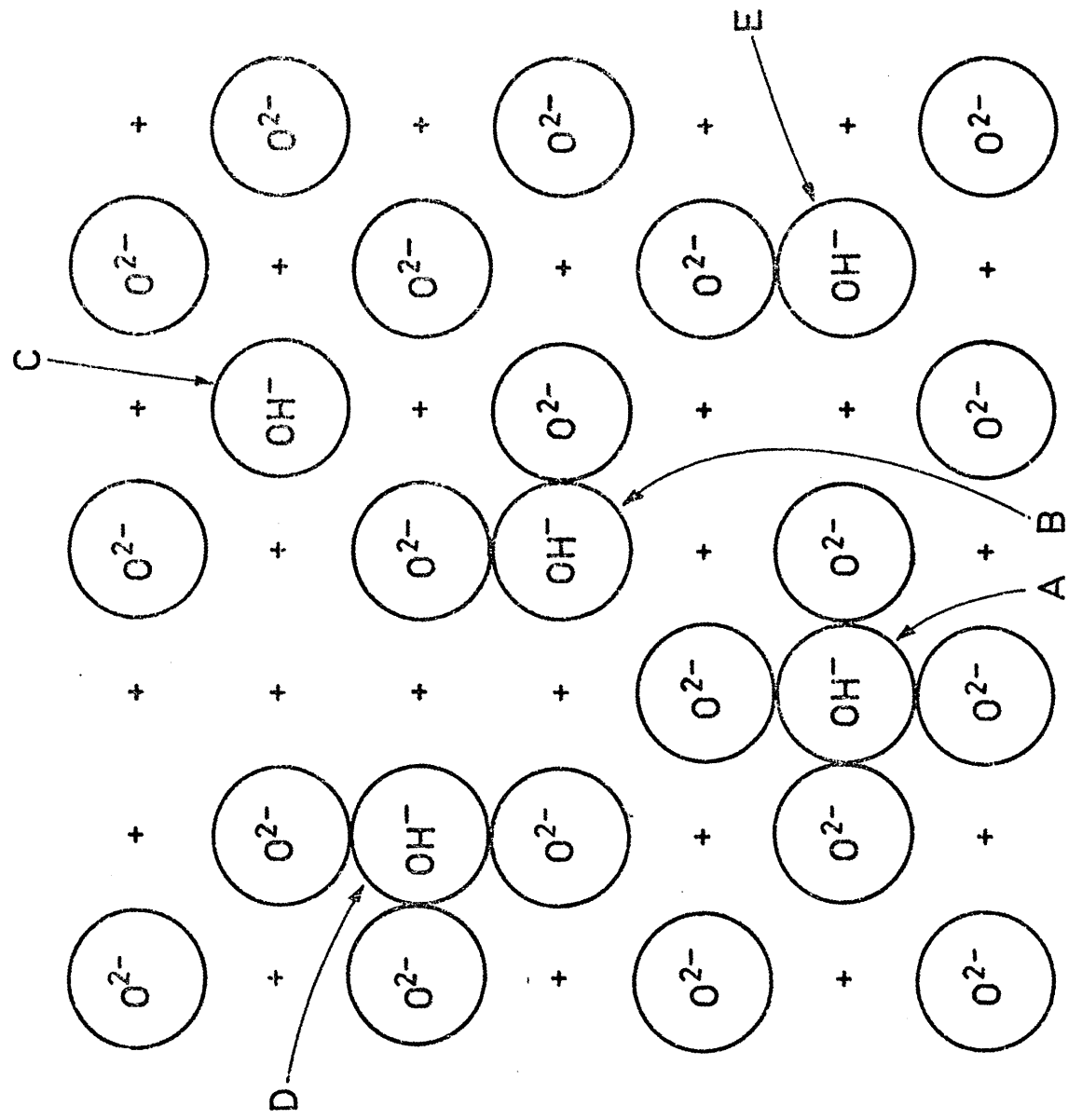
líticas se deben a la existencia de centros ácidos Brönsted y Lewis en la superficie. La acidez Brönsted se debe a los grupos hidroxilo superficiales; la sustitución isomorfa de un átomo de silicio por uno de aluminio en una red de sílice da lugar a una estructura



en la que aparece una carga negativa sobre el aluminio tetracoordinado, que debe ser neutralizada por un protón. Una concepción similar establece que el aluminio en estas condiciones tiende a aceptar un par electrónico, siendo un ácido Lewis en ausencia de agua o un ácido Brönsted en presencia de agua, según el diagrama siguiente



Los fenómenos de polimerización observados están relacionados con la acidez de estos materiales. De hecho, son frecuentes las correlaciones entre acidez y actividad catalítica (9), no sólo en polimerización, sino en otras reacciones. La acidez relativa parece ser, en general, mayor en sílice-alúmina que en alúmina y en ésta mayor que en sílice, aunque distintas muestras dan resultados diferentes. Los resultados dependen también del método de valoración empleado pues, en cada uno de ellos, se valoran centros



Esquema propuesto para la deshidroxilación de  $\gamma$ -alúmina

ácidos de distinta fuerza. La secuencia de acidez citada se refiere no sólo a la cantidad de centros ácidos sino a la fuerza de los mismos. La sílice-alúmina tiene más centros ácidos y más fuertes que la alúmina y ésta más que la sílice.

Teniendo ésto en cuenta, se explica fácilmente que la secuencia de actividad en polimerización de olefinas sea sílice-alúmina > alúmina > sílice. Queda sin explicar el hecho de que en sílice el buteno se polimerice más fácilmente que el etileno, mientras que en alúmina y sílice-alúmina ocurre lo contrario. Con los datos disponibles, es imposible dar una explicación definitiva a este hecho. De todas formas, puede adelantarse una hipótesis de trabajo compatible con lo expuesto, que consiste en suponer que en alúmina y sílice-alúmina el proceso de polimerización es catalizado por centros Lewis, mientras que en sílice, donde no existen estos centros, la polimerización sigue un mecanismo diferente, catalizado por centros ácidos tipo Brønsted. Naturalmente, tal hipótesis es provisional. Evidentemente, es necesaria más información experimental y, en este sentido, se están iniciando experimentos de adsorción térmica programada en estos sistemas.

### III. 2. Calores de adsorción

A partir de las isotermas, pueden calcularse con facilidad los calores de adsorción, mediante la conocida ecuación de Clausius-Clapeyron

$$q_{st} = R \left( \frac{\delta \ln p}{\delta 1/T} \right) V_{ads} \quad \{15\}$$

La magnitud  $q_{st}$  se denomina calor isostérico de adsorción y es el contenido calorífico diferencial molar de las moléculas adsorbidas, referido al gas en el estado tipo, es decir, el calor molar de transferencia de moléculas desde el estado gaseoso tipo a una superficie infinita, de modo que se mantenga constante la concentración superficial (36) (66-67).

La ecuación {15} es aproximada, puesto que se supone que el adsorbato se comporta como un gas ideal y que el volumen molar de las moléculas adsorbidas es despreciable comparado con el del gas libre, a la misma presión de equilibrio. Los errores cometidos al introducir estas modificaciones son, sin embargo, mucho más pequeños que los que normalmente se cometen en la determinación de los calores de adsorción.

### III. 2. 1. Isosteras de adsorción

El procedimiento de cálculo comúnmente empleado consiste en obtener, de las isotermas de adsorción de cada sustancia, para un mismo valor de la cantidad adsorbida, diferentes valores de la presión a distintas temperaturas. Así pueden representarse las isosteras de adsorción en la forma  $\ln p$  frente a  $1/T$ . De la pendiente de las isosteras, calculada por mínimos cuadrados, se calcula el calor de adsorción aplicando {15}.

Ahora bien, las isosteras de adsorción son rectas bastante bien definidas en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $-60$  y aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$ . En los alrededores de esta temperatura se produce una discontinuidad, siendo la isostera correspondiente a temperaturas más altas más horizontal, lo que representa valores más bajos de  $q_{st}$ . Conviene tener en cuenta que esta zona corresponde a cantidades adsorbidas más pequeñas, de modo que el error relativo de las medidas experimentales

PROPANO - ALUMINA

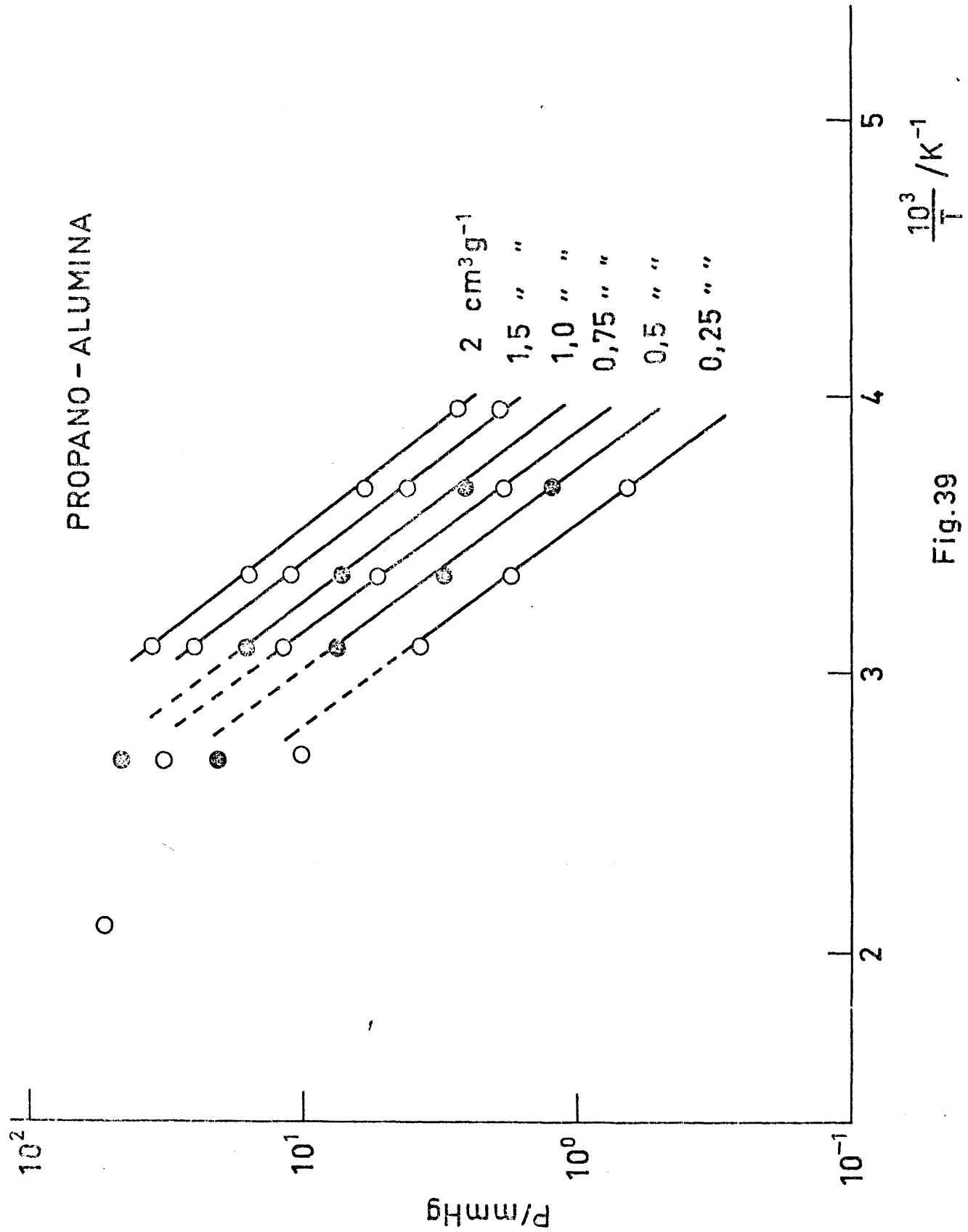


Fig.39

tales es considerablemente mayor. De hecho, las isosteras de adsorción en esta zona de temperaturas son prácticamente horizontales, por lo que es difícil atribuir correctamente los valores de  $p$ ,  $V$  y  $T$ . No obstante, las desviaciones observadas en las isosteras son sistemáticas, es decir, se producen aproximadamente a la misma temperatura para todos los adsorbatos estudiados y siempre en el sentido de dar calores de adsorción más pequeños a temperaturas más altas, por lo que resulta difícilmente admisible atribuir estas desviaciones a errores experimentales. Por otra parte, este tipo de comportamiento se había observado anteriormente en estudios de adsorción de hidrocarburos sobre geles de sílice y sílice-alúmina (12-15), si bien no siempre la discontinuidad se produce a la misma temperatura. En la figura 39 se dan, a título de ejemplo algunas isosteras de adsorción de propano.

En realidad, el calor isostérico de adsorción debe depender de la temperatura según la ecuación

$$\frac{d q_{st}}{d T} = - \Delta \bar{C}_p = (C_g - \bar{C}_a)_p \quad \{16\}$$

donde  $C_g$  es la capacidad calorífica molar de las moléculas gaseosas y  $\bar{C}_a$  es la capacidad calorífica molar parcial del gas adsorbido. Por consiguiente, el coeficiente de temperatura de  $q_{st}$  es distinto de cero siempre que las capacidades caloríficas de la fase adsorbida y del estado gaseoso no sean iguales.

Sin embargo, Huang (68) ha demostrado que la ecuación {16} conduce a variaciones del calor isostérico con la temperatura mucho más pequeña que las que se han observado experimentalmente. Por otro lado, esta

ecuación conduciría a una curvatura continua en las isosteras de adsorción, pero no a una discontinuidad abrupta como la observada en este trabajo.

Huang (68) y Koubek et al. (69) llegan a la conclusión de que la curvatura de las isosteras es consecuencia de la heterogeneidad de la superficie y de la adsorción preferente, según la temperatura, sobre diferentes partes de la misma. Una superficie heterogénea puede tratarse teóricamente, de un modo aproximado, como una suma de las contribuciones de distintas partes de la superficie, cada una de las cuales tiene un contenido energético constante dentro de ciertos límites. Los citados autores consideran que, para cada una de las partes homogéneas de la superficie, la adsorción puede describirse adecuadamente por una isoterma de Langmuir :

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad \{17\}$$

donde  $\theta$  es el recubrimiento,  $V_m$  la capacidad de la monocapa y  $b$  un coeficiente de adsorción, que depende de la temperatura según

$$b = b_0 \exp ( q/RT) \quad \{18\}$$

Para toda la superficie, la isoterma de adsorción viene dada por la suma de las isotermas de adsorción correspondientes a las diferentes partes de la superficie :

$$\theta = \frac{V}{\sum_{i=1}^n V_{mi}} = \sum_{i=1}^n \frac{p b_{0i} \exp (q_i/RT)}{1 + p b_{0i} \exp (q_i/RT)} \quad \{19\}$$

Una superficie heterogénea viene entonces caracterizada por los valores de los parámetros  $q_i$  y  $b_{0i}$  y por una función de distribución que describa el número de partes diferentes de la superficie y el número de centros de adsorción en cada parte. De este modo, pueden calcularse de {19} una serie de isothermas de adsorción, a partir de las cuales se obtienen las correspondientes isosteras. En determinadas condiciones de presión, temperatura y volumen adsorbido, éstas muestran discontinuidades bruscas similares a las encontradas en este trabajo.

El tratamiento es similar al ya clásico propuesto por Ross y Olivier (70), en el que también el método de plantear la heterogeneidad superficial consiste en postular que la superficie está compuesta de un cierto número de porciones homogéneas, que adsorben según el potencial de adsorción propio de cada una. El volumen total adsorbido es la suma de las contribuciones de cada porción de superficie. Se supone una distribución gaussiana de potenciales de adsorción, en torno a un potencial medio  $y$ , para cada porción homogénea de la superficie se acepta que la adsorción viene descrita por la ecuación de Hill-de Boer (71)

$$p = K \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left( \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2\alpha\theta}{KT\beta} \right) \quad \{20\}$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los análogos bidimensionales de las constantes de van der Waals  $a$  y  $b$ .

La influencia que la heterogeneidad superficial ejerce sobre la forma de las isosteras de adsorción pone de manifiesto la necesidad de expresar con claridad las condiciones experimentales en las que se han obtenido los calores isostéricos de adsorción. En lo que sigue nos referiremos

Únicamente a los obtenidos de los tramos lineales de las isosteras, es decir, entre  $-60$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , y deben considerarse válidos sólo en esa zona de temperaturas.

### III. 2. 2. Variación del calor de adsorción con el recubrimiento

En las figuras 40-42 se ha representado la variación con el recubrimiento de los calores de adsorción de las sustancias estudiadas. En realidad, se ha representado la variación con el volumen adsorbido puesto que, según se discutirá más adelante, es difícil obtener con precisión en estos sistemas valores fiables para la capacidad de la monocapa. Naturalmente, los intervalos de volúmenes adsorbidos son distintos según las sustancias. Cuando en una misma curva se representan puntos con distintos -- símbolos, los que corresponden a cantidades adsorbidas más pequeñas han sido obtenidos a partir de experimentos realizados con la cabeza manométrica de bajas presiones. Puede observarse que la concordancia entre -- ambas series de resultados es satisfactoria.

En compuestos de una serie homóloga, la magnitud de los calores isostéricos de adsorción crece con el número de átomos de carbono de la cadena. Así, en las parafinas, la secuencia de calores de adsorción es metano < etano < propano < n-butano. Análogamente, la secuencia para las olefinas es etileno < propileno < 1-buteno. En compuestos con igual número de átomos de carbono, se observa que, a recubrimientos bajos, los compuestos insaturados presentan mayor calor de adsorción. Así el calor de adsorción de acetileno es mayor que el del etileno y éste mayor que el del etano. Lo mismo ocurre con las parejas propano-propileno y n-butano-1-buteno. También a recubrimientos bajos, la longitud de la cadena se ve compensada por la insaturación, de modo que el acetileno y el etileno tienen

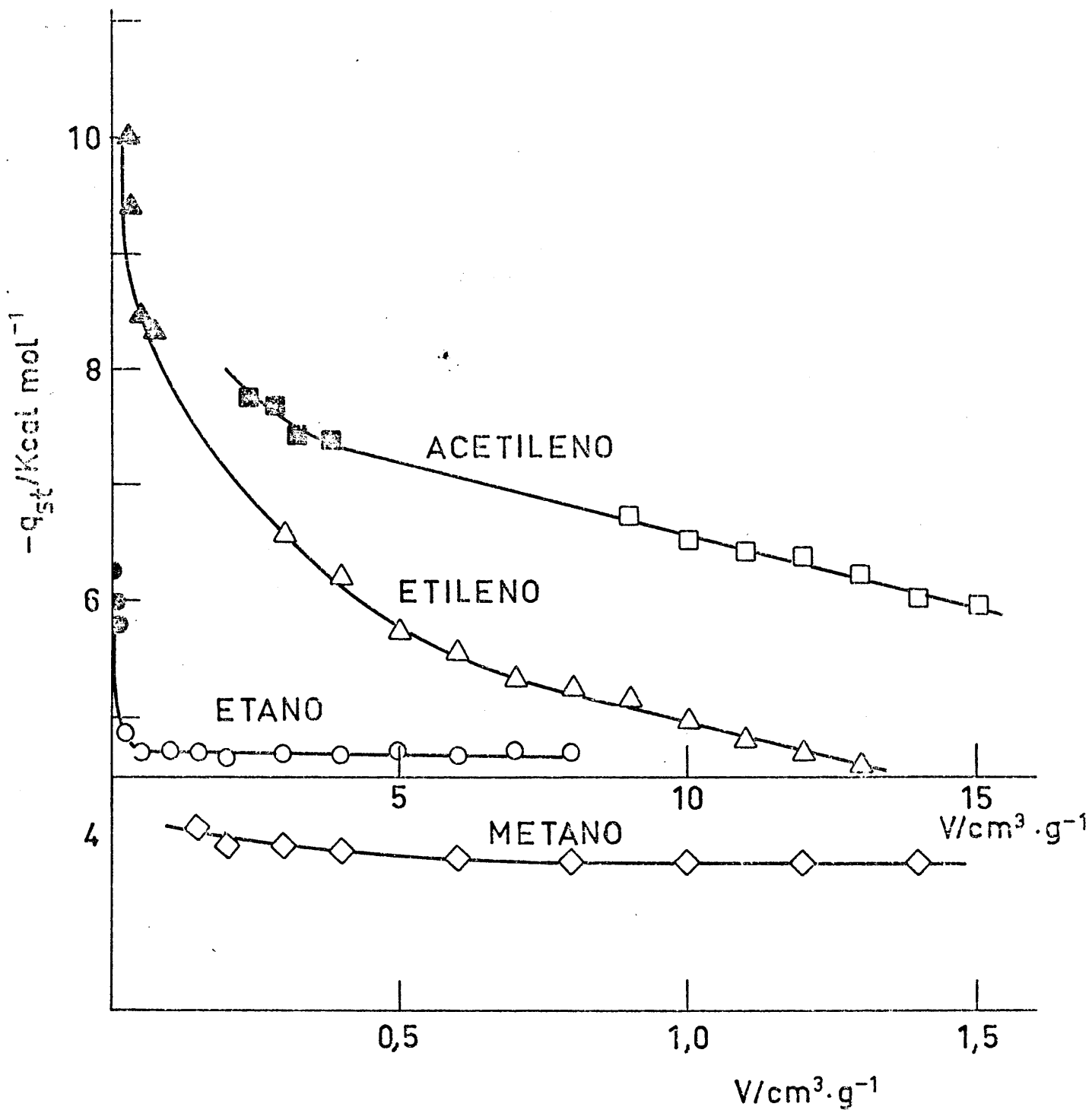
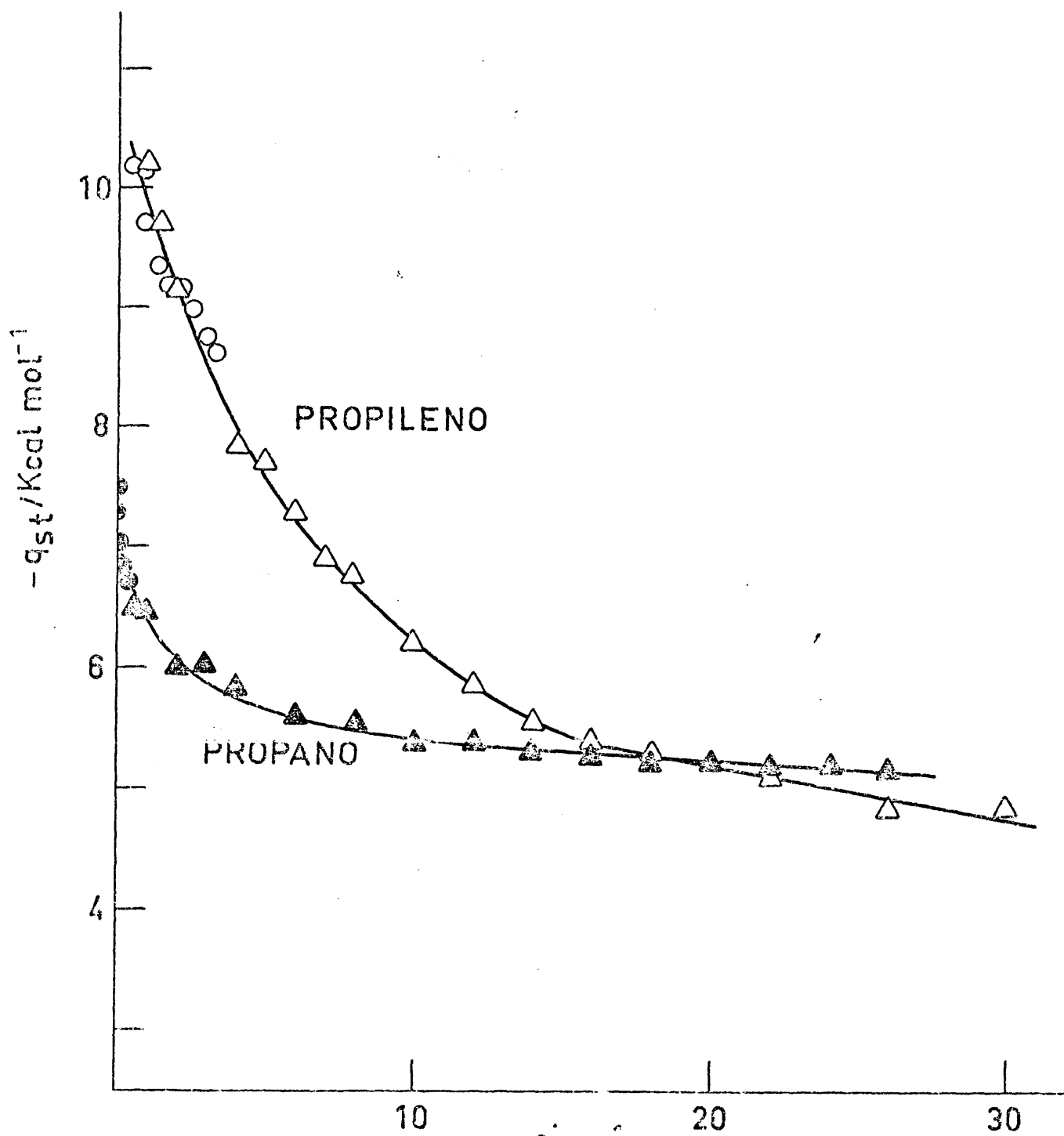


Fig. 40



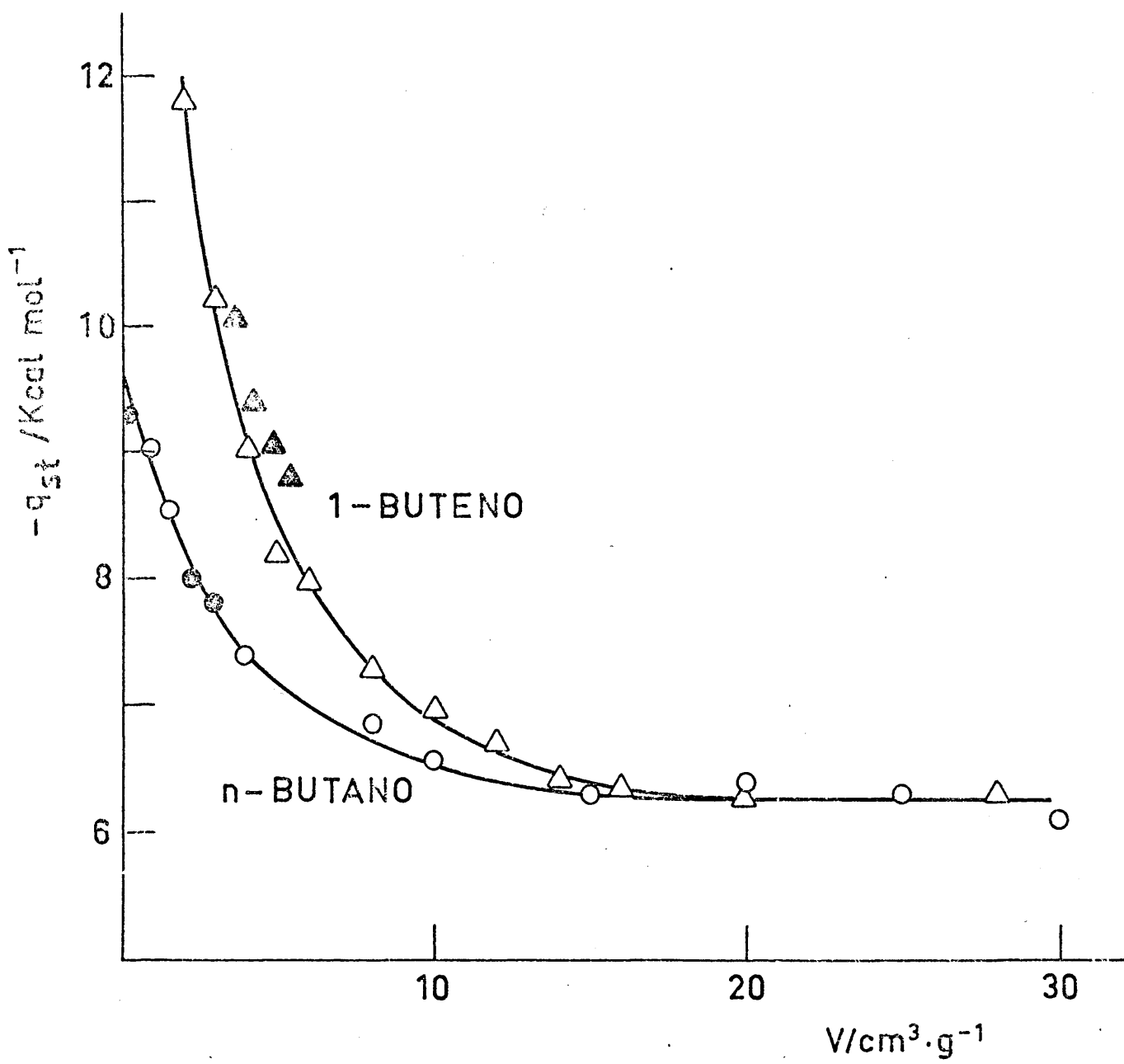


Fig. 42

un calor de adsorción mayor que el propano y el propileno mayor que el n-butano. Al aumentar el recubrimiento, los calores de adsorción de las parafinas y olefinas tienden a igualarse e incluso hacerse mayor el de la parafina, como puede apreciarse en la figura 42, en el caso del propano y propileno.

Los valores más bajos de  $q_{st}$ , a los recubrimientos más altos estudiados son los siguientes: metano 3,75, etano 4,70, propano 5,20, n-butano, 6,25, etileno 4,40, propileno 4,80, 1-buteno 6,25 y acetileno 5,90 Kcal/mol. Están claramente dentro del rango característico de adsorción física y son ligeramente más altos que los correspondientes calores de licuefacción en el punto de ebullición (72) (73): metano 1,96, etano 3,52, propano 4,49, n-butano 5,35, etileno 3,24, propileno 4,40, 1-buteno 5,24 y acetileno 4,05 Kcal/mol.

Por otra parte, estos calores de adsorción a recubrimientos altos son muy parecidos a los obtenidos con anterioridad sobre sílice y sílice-alúmina (13-16). Esto parece indicar que la influencia del adsorbente es pequeña y la interacción predominante es la adsorbato-adsorbato, lo cual se ve confirmado porque las mayores diferencias entre los calores de adsorción y los de licuefacción aparecen en metano, donde la interacción adsorbente-adsorbato aún juega un papel predominante, puesto que no se ha alcanzado la monocapa, y en acetileno, donde la interacción específica es más fuerte y ejerce una mayor influencia incluso a recubrimientos más altos.

En la zona inicial, la variación del calor de adsorción con el recubrimiento es muy acentuada, con la excepción del metano, quizá por su carácter más inerte. Esta variación abrupta obedece a heterogeneidad superficial e induce a pensar que, a recubrimientos más bajos, los calores podrían alcanzar magnitudes propias de quimisorción. Según esta hipótesis, habría quimisorción inicial en los centros más activos de la superficie, con toda probabilidad los centros ácidos discutidos anteriormente, seguida de una

adsorción física sobre el resto de la superficie y en las sucesivas capas. A temperaturas más altas, las moléculas quimisorbidas sobre los centros ácidos de la superficie se convierten en iones carbonio, iniciando así el proceso de polimerización.

El hecho de que, a recubrimientos bajos, los calores de adsorción de las olefinas sean mayores que los de las correspondientes parafinas encuentra una explicación adecuada en las ideas de Kiselev (74-75), que distingue entre adsorción específica y no específica. Esta distinción se basa en que las fuerzas involucradas en la adsorción sean fuerzas de dispersión o electrostáticas. Las primeras, siempre presentes, conducen a adsorción no específica, en tanto que las segundas, que sólo se presentan cuando la distribución electrónica es suficientemente asimétrica, dan lugar a contribuciones específicas. Atendiendo a estos factores, cabe dividir los adsorbentes en tres grupos :

- I. - Sin iones o grupos positivos (p. ej. carbón grafitizado, teflón)
- II. - Con cargas positivas concentrada (p. ej. grupos OH)
- III. - Con cargas negativas concentradas (p. ej.  $\delta^-$ ,  $\delta^- C = O$ )

A su vez, los adsorbatos pueden dividirse en cuatro grupos :

- a. - Con capas electrónicas de simetría esférica o enlaces (p. ej. gases nobles o hidrocarburos saturados)
- b. - Con enlaces  $\pi$  (p. ej. hidrocarburos no saturados o aromáticos) o pares electrónicos solitarios (p. ej. éteres, aminas terciarias)

- c. - Con cargas positivas concentradas
- d. - Con grupos funcionales que tengan densidades electrónicas y cargas positivas concentradas (p. ej. moléculas con grupos OH, NH)

De ahí resultarán las siguientes interacciones

Adsorbato	Adsorbente		
	I	II	III
a	n	n	n
b	n	n + e	n + e
c	n	n + e	n + e
d	n	n + e	n + e

donde n significa interacción no específica y e interacción específica.

De acuerdo con estas ideas, la interacción parafinas-alúmina es del tipo a II, es decir, no específica, mientras que la interacción olefinas-sílice es bII, en la cual una interacción específica entre enlaces  $\pi$  de las olefinas y los grupos activos del adsorbente se suma a las fuerzas de dispersión dando origen a un calor de adsorción más alto. La interacción con el triple enlace del acetileno es aún más fuerte, lo que explica la posición relativa del calor de adsorción de este compuesto.

En la zona de recubrimientos altos, según se ha dicho, las interacciones dominantes no son ya las adsorbente-adsorbato sino las adsorbato-adsorbato, de modo que los calores de adsorción están relacionados con los calores de licuefacción.

Queda, por último, señalar que en los hidrocarburos de tres y cuatro átomos de carbono, las curvas de calor de adsorción frente a volúmenes adsorbidos se extienden a la zona en que, según las isothermas de adsorción, ya se ha iniciado la condensación capilar. El proceso de condensación (o el de evaporación si se analizara la rama de desorción) no corresponde a un verdadero equilibrio termodinámico (40-41), por lo que, en principio, la ecuación de Clausius-Clapeyron es inaplicable. Es probable, por tanto, que los calores de adsorción en dicha zona se vean afectados de cierto error por esta causa. Se han presentado ejemplos (76-77) en los que los calores isostéricos de adsorción y los determinados calorimétricamente coinciden a recubrimientos bajos, pero difieren a recubrimientos altos, tanto si se emplea la rama de adsorción como la de desorción para el cálculo de calores isostéricos. En ambos casos se comparan con los resultados calorimétricos obtenidos para el proceso de adsorción o de desorción respectivamente.

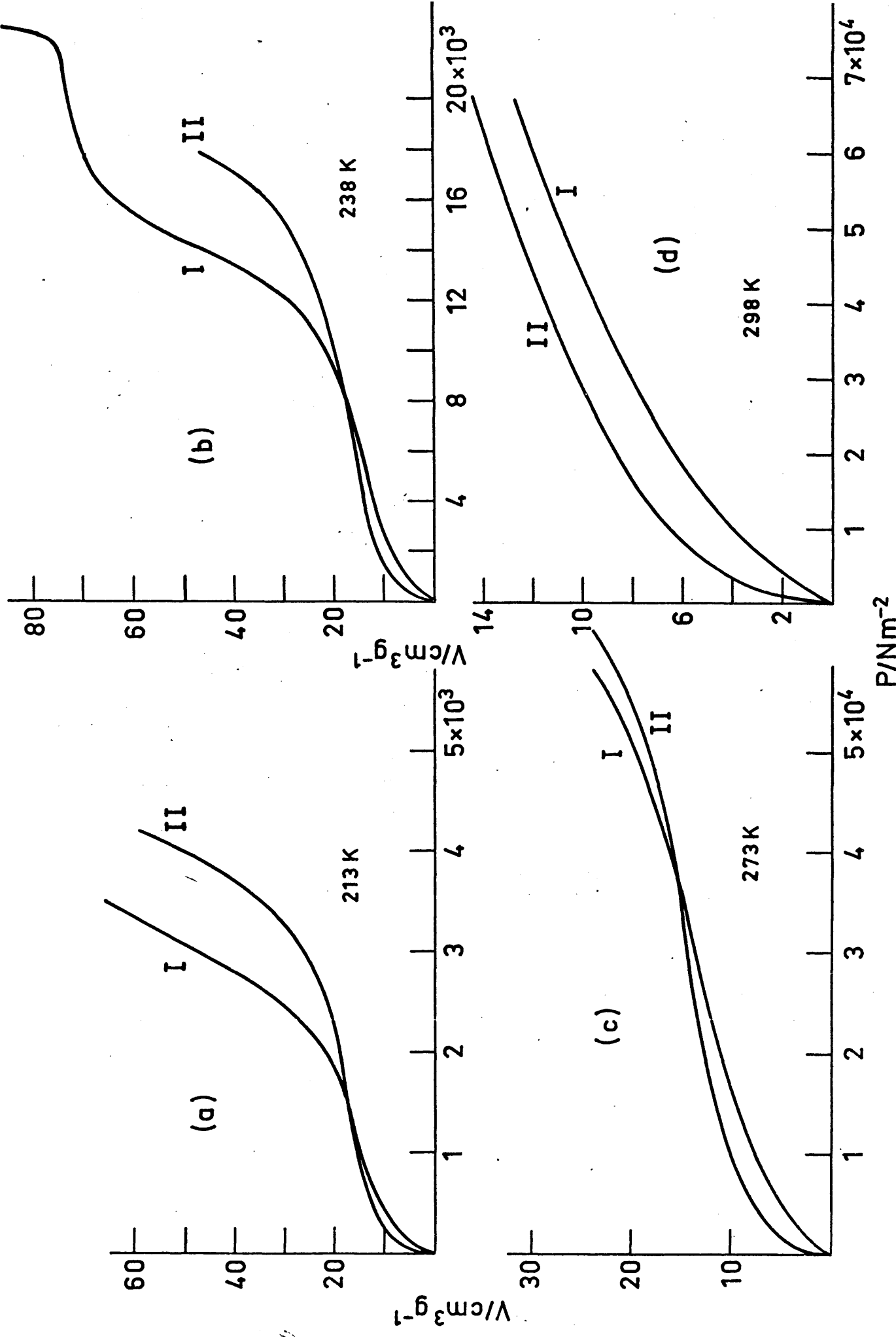
### III. 3. Comparación de datos de equilibrio

Las isothermas de adsorción proporcionan fundamentalmente un dato básico : las cantidades de adsorbato que un determinado sólido es capaz de adsorber y cómo varían esas cantidades con la presión y la temperatura. Desde este punto de vista es conveniente examinar las secuencias de adsorción de los hidrocarburos estudiados sobre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es

decir, qué hidrocarburos se adsorben más en las mismas condiciones de presión y temperatura. Además, en la práctica, tal comparación puede tener interés con vistas al posible empleo de los datos obtenidos en procesos de separación de hidrocarburos. Conviene, también, incluir en este examen los datos de adsorción de los mismos hidrocarburos sobre distintos adsorbentes (12-16).

Puede observarse, comparando las isotermas de adsorción, que la secuencia de cantidades adsorbidas, a una determinada temperatura, es, a bajas presiones, la siguientes:  $\text{CH}_4 < \text{C}_2\text{H}_6 < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_2\text{H}_2 < \text{C}_3\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6 < n\text{-C}_4\text{H}_{10} < 1\text{-C}_4\text{H}_8$ . Es decir, en general, se adsorben más los compuestos con un número mayor de átomos de carbono y, en compuestos con el mismo número de átomos de carbono, se adsorben más los más insaturados. Así, el acetileno se adsorbe, a cualquier temperatura, en mayor cantidad que el etileno a la misma temperatura y éste en mayor cantidad que el etano. La misma secuencia se sigue, a bajas presiones en las parejas propano-propileno y n-butano-1-buteno. La secuencia citada se ha encontrado igualmente a bajas presiones en sílice (13) y sílice-alúmina (15-16). La mayor capacidad de adsorción de los compuestos no saturados está evidentemente relacionada con la interacción específica de los compuestos no saturados con los centros activos de la superficie, mencionada anteriormente en relación con los calores de adsorción.

Sin embargo, a presiones altas, el orden se invierte en las parejas n-butano-1-buteno, propano-propileno y etano-etileno a ciertas temperaturas, pasando a adsorberse en mayor cantidad el compuesto saturado. La situación viene descrita en las figuras 43 y 44. A 213K (fig. 43a) las isotermas de n-butano y 1-buteno se cruzan a presiones relativamente bajas. Al aumentar la temperatura, los puntos de cruce van desplazándose a presiones más altas (fig. 43 b y c), hasta que a 298K (fig. 43 d) ya no se observa ningún



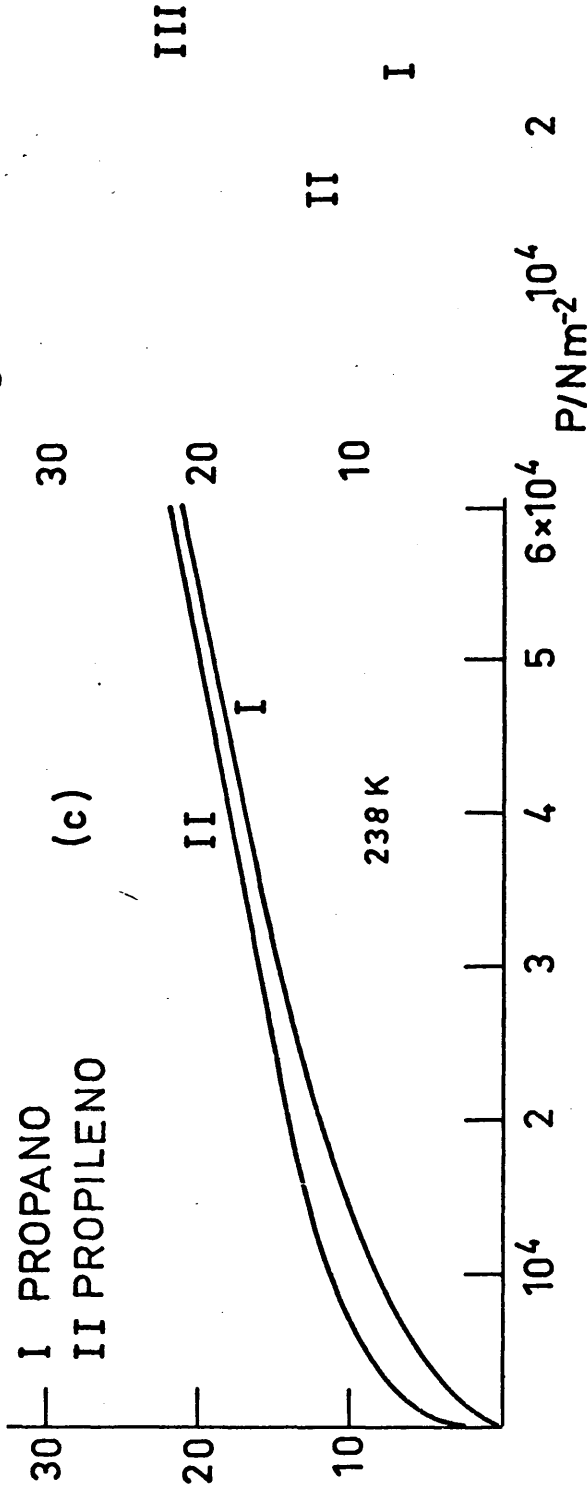
I n-BUTANO II 1-BUTENO

Fig. 4.3

I ETANO  
 II ETILENO  
 III ACETILENO

(d)

$V/cm^3 g^{-1}$



I PROPANO  
 II PROPILENO

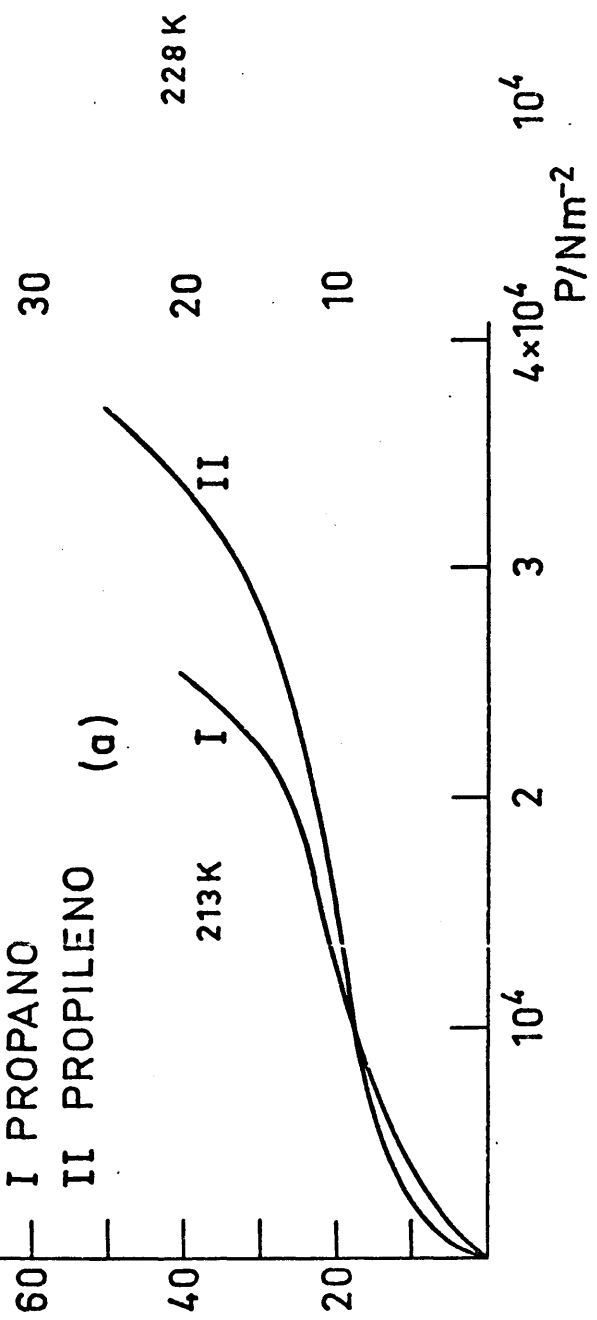
(c)

238 K

$V/cm^3 g^{-1}$

I ETANO  
 II ETILENO

(b)



I PROPANO  
 II PROPILENO

(a)

213 K

I PROPANO  
 II PROPILENO

Fig. 44

cruce de isoterma y, en todo el intervalo de presiones, se adsorbe en -- mayor cantidad el compuesto insaturado. Una situación semejante ocurre -- con la pareja propano-propileno, donde se observan cruces de isoterma a 213K y 228K, pero no a 238K o temperaturas superiores (fig. 44 a, b y c). Por último, las isoterma de etano y etileno sólo se cruzan a la temperatura más baja de las estudiadas y a presiones altas (fig. 44 d). Puede observar-- se en esta última que la isoterma de acetileno se mantiene claramente por -- encima de las otras dos. Hechos similares se observaron en la adsorción de estos mismos hidrocarburos en sílice y en sílice-alúmina. También en la bi-- bliografía pueden encontrarse ejemplos parecidos. Así Lewis et al. (78) ob-- servaron que las isoterma de etano y etileno en un gel de sílice a 298K se aproximan a altas presiones. Potter y Sussman (79) señalaron que, en un ca-- talizador de cobre-magnesio las isoterma de propano y propileno se cruzan a 273K mientras que las de etano y etileno, a la misma temperatura, se acer-- can a altas presiones. A temperaturas más altas, las isoterma se mantienen separadas.

Si, como se ha mencionado, la mayor adsorción de olefinas está relacionada con una interacción adsorbente-adsorbato más fuerte , la inver-- sión del orden de adsorción debe estar relacionada, no ya con el proceso -- primario de adsorción, sino con un proceso secundario de condensación ca-- pilar. Tales procesos vienen regidos por la ecuación {6}, de Kelvin, ya -- mencionada en relación con la estructura porosa del adsorbente. Aplicando -- esta ecuación se obtienen los resultados que figuran en la Tabla III. En ella, los volúmenes molares se han tomado de (80) y (81), las presiones de vapor -- de (81) y (82) y las tensiones superficiales de (72) y (83).

El valor absoluto de los radios de poro de la última columna, po-- ros que se llenan, según la ecuación de Kelvin, a las presiones indicadas en la columna anterior, debe ser considerado con precaución, puesto que en la

213, 15K

	$V/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\gamma/\text{dina cm}^{-1}$	$P_0/\text{Nm}^{-2}$	$P/\text{Nm}^{-2}$	$r/\text{\AA}$
Etano	58,7	11,6	378000	60000	4,2
Etileno	55,9	8,5	753000	60000	2,1
Propano	73,2	17,9	42400	15000	14,2
				20000	19,7
				25000	28,0
Propileno	67,2	18,6	55700	15000	10,8
				20000	13,8
				25000	17,6
n-Butano	87,7	22,2	5020	1000	13,6
				2000	23,9
				3000	42,7
1-Buteno	81,6	23,2	6566	1000	11,4
				2000	18,0
				3000	27,3

273, 15K

Propano	83,3	9,8	475000	50000	3,2
Propileno	77,0	10,0	588000	50000	2,8
n-Butano	96,7	14,8	103000	30000	10,2
				40000	13,3
				50000	17,4
1-Buteno	90,5	15,1	128000	30000	8,3
				40000	10,3
				50000	12,8

aplicación de la ecuación de Kelvin se han introducido dos hipótesis simplifi-  
cativas : considerar los poros cilíndricos y tomar  $\cos \phi = 1$ . Por otra parte,  
no se ha tenido en cuenta a causa de la inexistencia de curvas  $t$  para estos -  
sistemas, la existencia de una capa multimolecular adsorbida antes de que -  
los poros se llenen por condensación capilar. Los radios de poros calcula--  
dos serán, por esta razón, inferiores a los reales. No obstante, la relación  
entre radios de poro llenos a distintas presiones será aproximadamente váli-  
da. Así, es evidente, que, a una determinada presión, por ejemplo  $3000 \text{ Nm}^{-2}$   
el n-butano se habrá condensado en poros de un determinado radio; ( $\sim 43 \text{ \AA}$ ),  
a la misma presión y temperatura, sin embargo, el 1-buteno no habrá llenado  
todavía esos poros, y no lo hará hasta alcanzar presiones más altas. En - -  
otras palabras, la condensación capilar de n-butano empieza a presiones más  
bajas que la de 1-buteno, de modo que, aunque en la zona inicial de la isoter-  
ma, la olefina se adsorbe en mayor cantidad, debido a una interacción más -  
fuerte, al aumentar la presión, la parafina alcanza antes la región de conden-  
sación capilar y, en consecuencia, la curvatura hacia arriba de la isoterma,  
que cruza así la correspondiente isoterma de la olefina. Lo mismo ocurre en  
las parejas etano-etileno y propano-propileno, si bien, en estos casos, al -  
ser mayores las presiones normales de vapor, la zona de condensación capi-  
lar no se alcanza hasta presiones más altas y, por consiguiente, los cruces -  
de las isotermas se desplazan en el mismo sentido. Al aumentar la temperatu-  
ra, ocurre el mismo fenómeno, es decir, al ser mayores las presiones de va-  
por, la zona de condensación capilar se alcanza a presiones más altas o no -  
se alcanza en absoluto, permaneciendo en este caso separadas las isotermas.  
Así, en la pareja propano-propileno a  $273,15 \text{ K}$ , es evidente que, por mucha  
que sea la imprecisión en la aplicación de la ecuación de Kelvin, debida a -  
los factores ya discutidos, en los poros del adsorbente no puede haber con--  
densación capilar a las presiones alcanzadas experimentalmente.

Esta explicación viene reforzada por el hecho de que, si las - -

isotermas se representan en función de la presión relativa, permanecen separadas en todo el intervalo de presiones. Así puede observarse en la figura 45 a y b para propano y propileno a 213 y 228K respectivamente y en c y d para n-butano y 1-buteno a las mismas temperaturas. Esto confirma la idea de que el factor decisivo en el cruce de las isotermas de parafinas y olefinas es el fenómeno de condensación capilar. Más concretamente, y puesto que los productos  $V_{\gamma}$  a bajas temperaturas son muy parecidos para propano y propileno, por un lado, y para n-butano y 1-buteno, por otro, la magnitud fundamental es la presión de vapor. Escribiendo la ecuación de Kelvin en la forma

$$r = \frac{2 V_{\gamma}}{RT \ln (p_0/p)} \quad \{21\}$$

puede apreciarse que, al ser más baja la presión de vapor de las parafinas, a una misma presión, el término  $\ln \frac{p_0}{p}$  será más pequeño y los radios de los poros que se llenan a esa presión más grandes. A igualdad de presión relativa, en cambio, las características de condensación capilar serán prácticamente las mismas.

Cuando se comparan las isotermas de adsorción de los distintos hidrocarburos representados frente a la presión relativa, aparece un fenómeno inesperado : en contra de lo que intuitivamente cabía esperar, es decir, que, a cualquier presión relativa, los compuestos con cuatro átomos de carbono se adsorbieran más que sus homólogos con tres átomos de carbono, se encuentra, a presiones relativas bajas, el comportamiento contrario. El fenómeno viene descrito en las figuras 46 y 47. A bajas temperaturas se observan cruces de las isotermas correspondientes a los compuestos de tres carbonos y a los términos homólogos con cuatro carbonos. A presiones relativas

I PROPANO    II PROPILENO

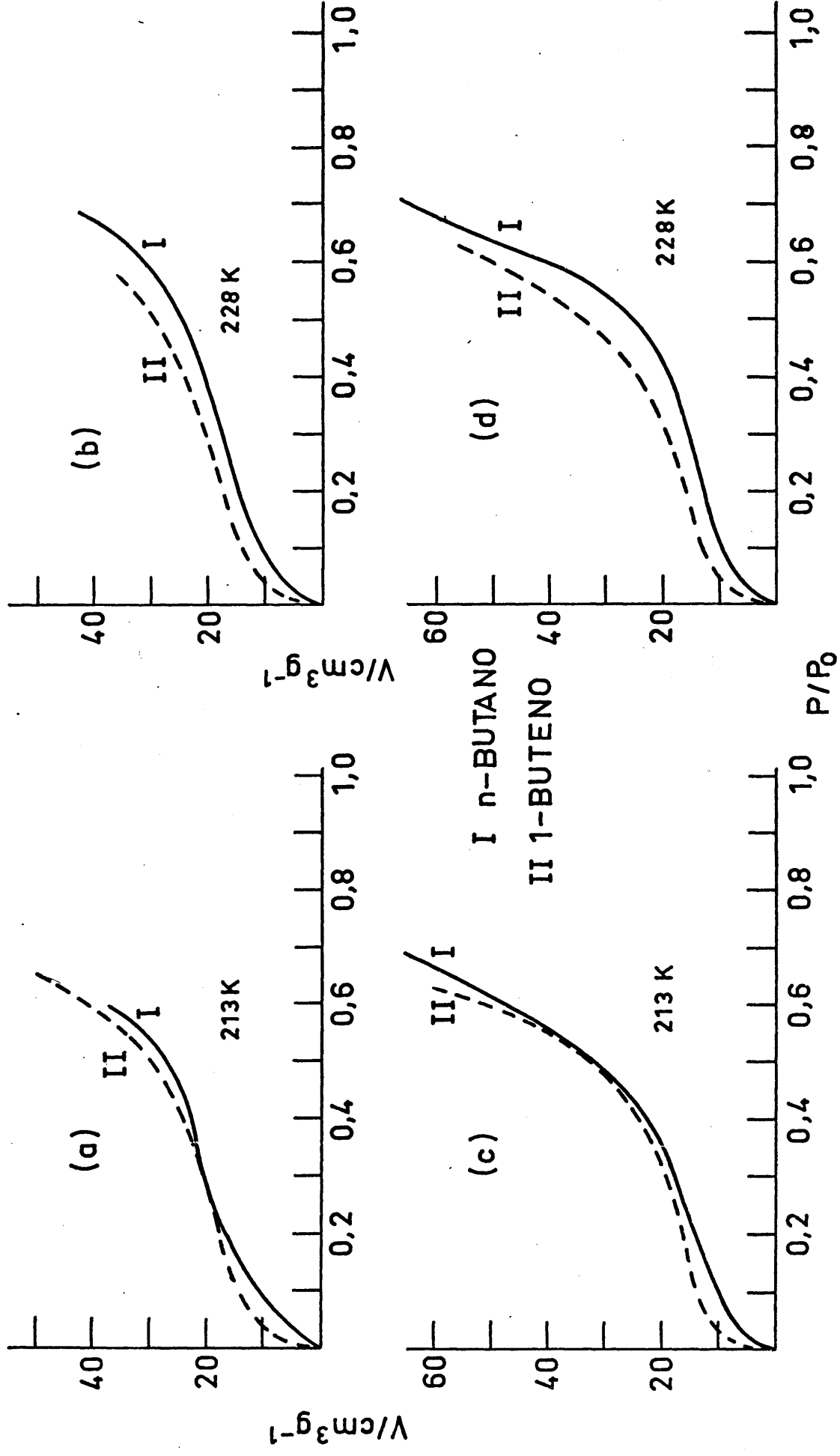
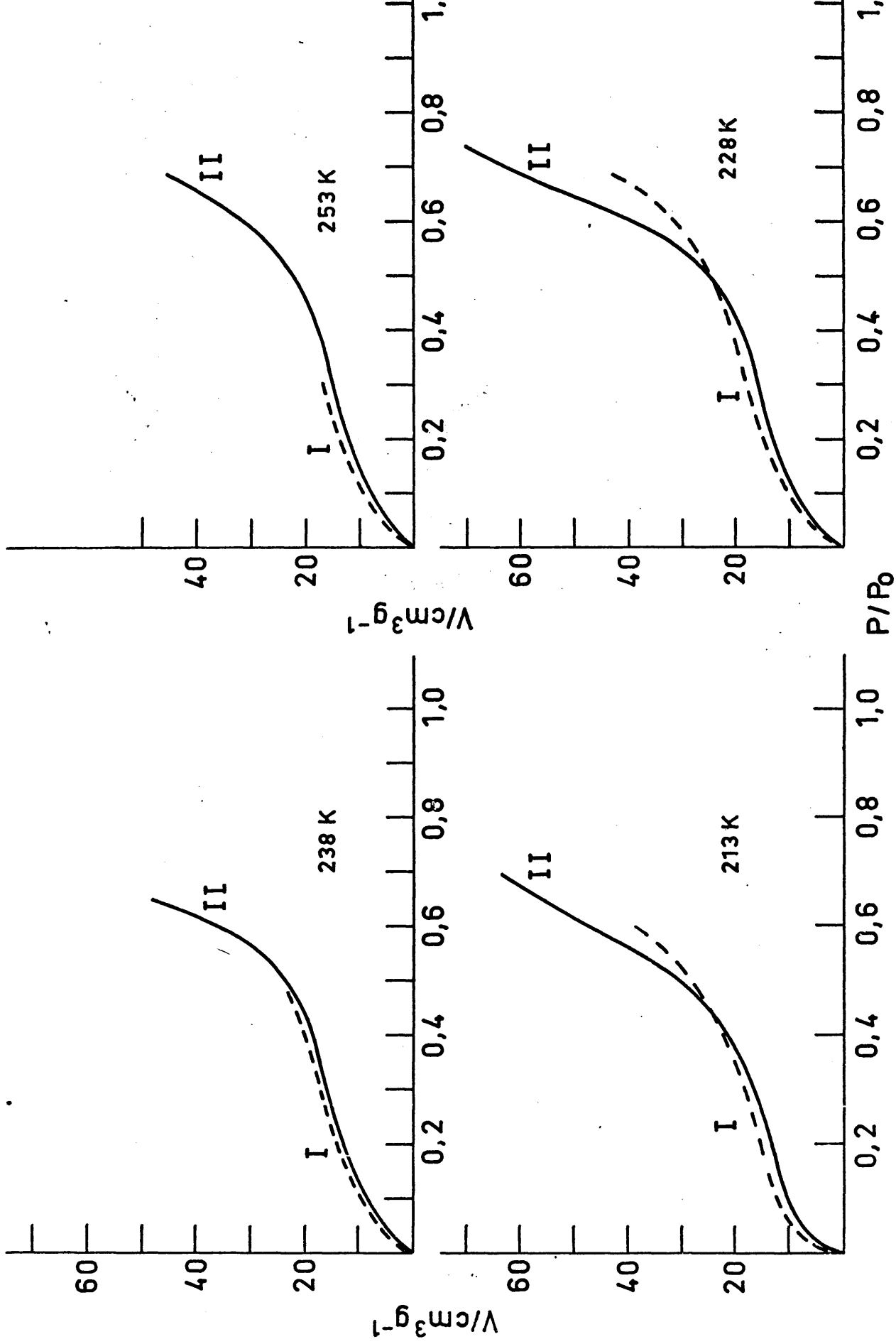
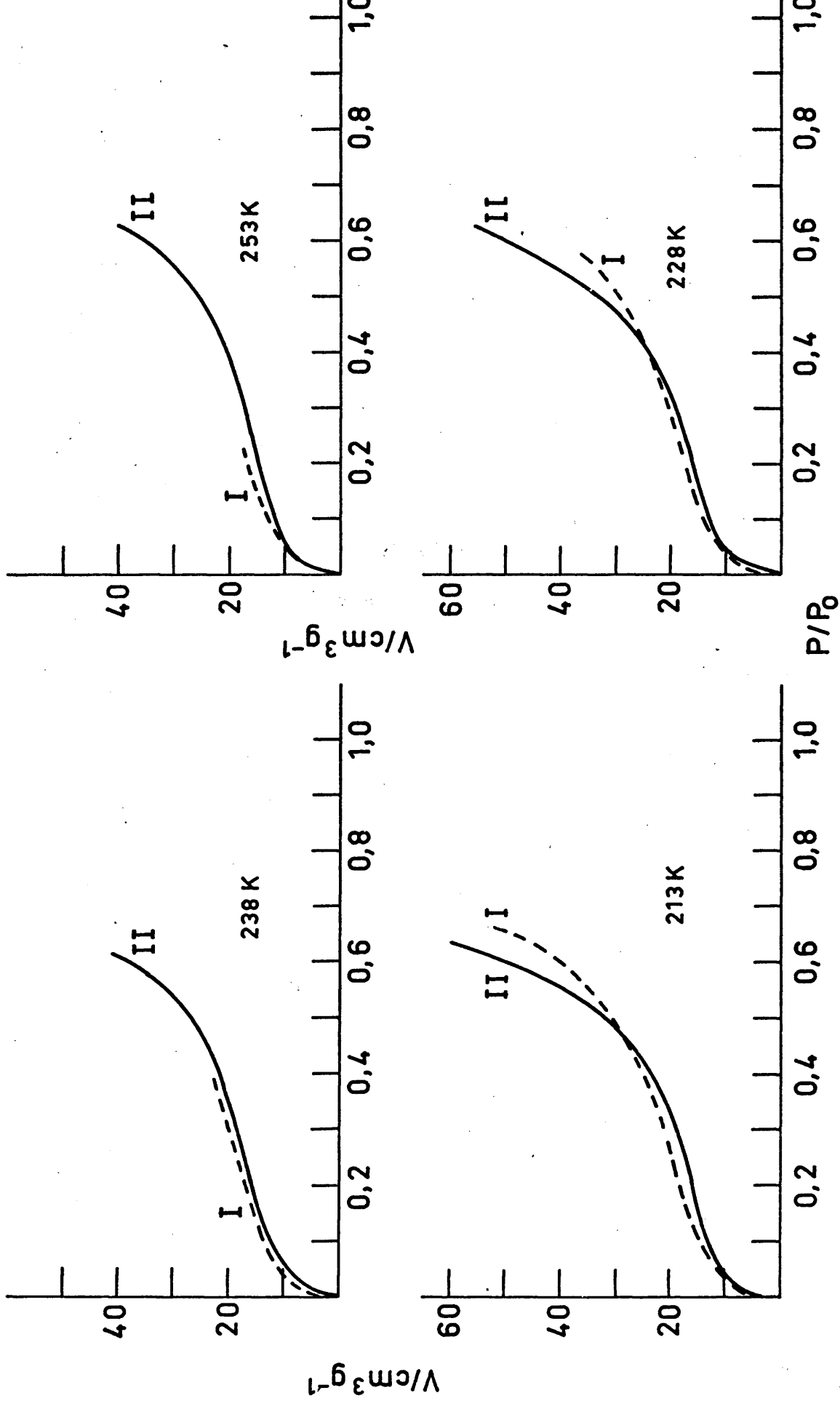


Fig. 45



I PROPANO II n-BUTANO

Fig. 46



I PROPILENO II 1-BUTENO

Fig. 47

bajas se adsorbe en mayor cantidad el compuesto de tres carbonos, en tanto que, a presiones relativas altas ocurre lo contrario. Al aumentar la temperatura, las presiones relativas alcanzadas por los compuestos con tres átomos de carbono son bajas y no llega a producirse el cruce de las isotermas. Por esta misma razón, las isotermas de adsorción de los compuestos con dos átomos de carbono (no incluidas en las figuras) se mantienen a cualquier temperatura por encima de las isotermas de los compuestos homólogos con tres y cuatro átomos de carbono. Fenómenos similares se han encontrado en la adsorción de hidrocarburos en sílice y en sílice-alúmina (13) (15-16).

Puede encontrarse una interpretación a este fenómeno basada en la ecuación fundamental de adsorción propuesta por de Boer (71)

$$\sigma = \underline{n} \tau \quad \{22\}$$

donde  $\sigma$  es la concentración superficial (número de moléculas por unidad de área del adsorbente),  $\underline{n}$  es el número de moléculas que chocan con la unidad de área del adsorbente en la unidad de tiempo y  $\tau$  es el tiempo de adsorción, es decir, el tiempo medio de residencia de una molécula adsorbida en la superficie. La concentración superficial será tanto mayor cuanto mayor sea el número de moléculas que lleguen a la superficie y más largo tiempo permanezcan en ella.

La teoría cinética de los gases da para  $\underline{n}$  la expresión

$$\underline{n} = \frac{N p}{(2 \pi M R T)^{1/2}} \quad \{23\}$$

A la misma temperatura y presión relativa, es evidente que el valor de  $\underline{n}$  es mayor para los compuestos con tres átomos de carbono. En efecto

$$\left( \frac{n_{3C}}{n_{4C}} \right)_{\frac{p}{p_0}, T} = \frac{p_{03C} / p_{04C}}{(M_{3C} / M_{4C})^{1/2}} \quad \{24\}$$

donde los subíndices se refieren a compuestos homólogos, es decir, si 3C se refiere a propano, 4C debe referirse a n-butano, etc. Por ejemplo, en la pa-  
reja propano-n-butano, la relación  $\frac{n_{3C}}{n_{4C}}$  vale 9,76, a 213K.

Por otra parte, parece lógico suponer que el tiempo de adsor-  
ción es mayor para los compuestos de cuatro átomos de carbono. En efecto,  
 $\tau$  está relacionado con el calor de adsorción, según la expresión

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad \{25\}$$

donde  $\tau_0$  es un tiempo de oscilación de las moléculas en el estado adsorbido, característico del adsorbente, y Q es el calor de adsorción, mayor para los compuestos con cuatro carbonos. Así pues,  $\tau_{4C} > \tau_{3C}$ . La condición para que los compuestos de tres carbonos se adsorban en mayor cantidad ( $\sigma_{3C} > \sigma_{4C}$ ) es, por tanto,

$$\frac{n_{3C}}{n_{4C}} > \frac{\tau_{4C}}{\tau_{3C}} \quad \{26\}$$

mientras que, si la desigualdad es de signo contrario, serán adsorbidos en -

mayor cantidad los compuestos de cuatro carbonos. El cruce de las isoterma-- se producirá cuando, en una zona de presiones relativas se cumple la expresi-- sión {26}, mientras que, en otra zona, la desigualdad cambie de signo.

Recientemente (13) se ha desarrollado una interpretación que pue-- de dar cuenta del cambio de signo de expresión {26}, basada en distinguir -- entre el tiempo de residencia de la molécula adsorbida en la superficie libre -- y el tiempo de residencia en capas sucesivas. El primero,  $\tau$ , está relaciona-- do con el calor de adsorción en la primera capa y, admitiendo las hipótesis -- de la teoría BET, podría calcularse a partir de la constante  $\underline{c}$  de dicha ecua-- ción, en tanto que el tiempo de adsorción en capas sucesivas,  $\tau'$ , estaría re-- lacionado con el calor latente de condensación del adsorbato. Se demostró -- que para la adsorción de los mismos hidrocarburos sobre un gel de sílice,

$$\frac{\tau'_{4C}}{\tau'_{3C}} > \frac{\tau_{4C}}{\tau_{3C}} \quad \{27\}$$

donde las relaciones entre los valores de  $\tau'$  se ha calculado de {25}, intro-- duciendo en la ecuación los calores de licuefacción de los adsorbatos, mientras que la relación entre los valores de  $\tau$  se calcula también de {25} con los calo-- res de adsorción obtenidos a partir de la constante  $\underline{c}$  de la ecuación BET. Nu-- méricamente, la razón de que la expresión {27} se cumpla obedece al hecho de que, para la adsorción en sílice, los valores de la constante  $\underline{c}$  para los hidro-- carburos con tres átomos de carbono son mayores que los valores correspon-- dientes de  $\underline{c}$  para los compuestos homólogos. Con cuatro carbonos este resul-- tado, un tanto extraño, se ve corroborado por algunos datos de la bibliografía (78-79) (84), aunque no se cumpla, como veremos más adelante, en las isoter-- mas estudiadas en esta Memoria.

Esta interpretación presenta ciertos inconvenientes. En primer --

lugar, el hecho de calcular el calor de adsorción en la primera capa a partir de la constante  $\underline{c}$ , parece indicar un calor constante en dicha capa. Según hemos visto en el apartado anterior, esto dista mucho de ser cierto. Por otra parte, es muy difícil determinar la constante  $\underline{c}$  con precisión, en particular en este tipo de sistemas que presentan valores bajos de  $\underline{c}$ . Igualmente se ha visto que los calores de licuefacción no son iguales que los calores de adsorción a recubrimientos altos. Además, el cumplimiento de la ecuación {27} es una condición necesaria, pero no suficiente, para que se produzca el cruce de isotermas. La condición suficiente será

$$\frac{\tau'_{4C}}{\tau'_{3C}} > \frac{n_{3C}}{n_{4C}} > \frac{\tau'_{4C}}{\tau'_{3C}} \quad \{28\}$$

pero ésta no se cumple, es decir, el valor numérico de la relación entre los valores de  $\underline{n}$  no está incluida entre las de los valores de  $\tau$ , calculados por el procedimiento descrito.

Ahora bien, pueden calcularse las relaciones entre los tiempos de adsorción, introduciendo en la ecuación {25} los calores isostéricos de adsorción, que son, sin duda, más representativos de la energética del proceso. Así, en la Tabla IV figuran los cálculos realizados en uno de los casos, la pareja propileno-1buteno a 228 K

TABLA IV

P	$V_{ads}/cm^3 g^{-1}$		$-q_{st}/kcal mol^{-1}$		$\tau_{4C}$
	Propileno	1-buteno	Propileno	1-buteno	$\tau_{3C}$
0,1	14,0	13,1	5,60	6,50	7,3
0,2	17,2	16,3	5,35	6,35	9,1
0,3	20,2	19,0	5,20	6,28	10,8
0,4	23,7	23,9	5,05	6,27	14,8
0,5	29,1	23,5	4,82	6,27	24,5

Los cálculos se han llevado a cabo del modo siguiente : Para una determinada presión relativa,  $p/p_0$ , se determina la correspondiente presión de equilibrio  $p$ . De las isothermas se interpola la cantidad adsorbida para esa presión y, de las figuras 41 y 42, el correspondiente calor isostérico a esa cantidad adsorbida. Los calores isostéricos se introducen en {25} y se calcula la relación entre los tiempos de adsorción. La relación  $n_{3C}/n_{4C}$  vale en este caso 7,96, de modo que puede observarse que, a bajas presiones relativas se cumple la desigualdad {26} pero, a presiones relativas altas, la desigualdad cambia de signo. La explicación no es completamente satisfactoria. Según la Tabla IV, el cruce de las isothermas (es decir, el punto en que  $n_{3C}/n_{4C} = \tau_{4C}/\tau_{3C}$  debería producirse entre las presiones relativas de 0,1 y 0,2; en la figura 47 puede verse que tiene lugar, en realidad, a  $p/p_0 = 0,5$ . La discrepancia puede ser debida al proceso de cálculo, en el que las distintas magnitudes han sido interpoladas de representaciones gráficas. Además, es bien sabido que la determinación de calores isostéricos de adsorción viene afectada de errores que algunos autores (85-86), para el caso de quimisorción, cifran en  $\frac{1}{2} RT$ . A 228 K, esto supone un error de  $450 \text{ cal mol}^{-1}$ . Para calibrar la importancia de estos errores en los resultados de la Tabla IV basta considerar que las diferencias entre los calores isostéricos de adsorción son del orden de  $1 \text{ Kcal mol}^{-1}$  y que un error de  $100 \text{ cal mol}^{-1}$  en estas diferencias supone una discrepancia de dos unidades en los valores de la última columna. En cualquier caso, parece evidente que el comportamiento, un tanto anómalo, encontrado en las isothermas de adsorción, obedece a los factores implicados en la ecuación {22} y, más concretamente, a la distinta magnitud del tiempo de adsorción a lo largo de la isoterma.

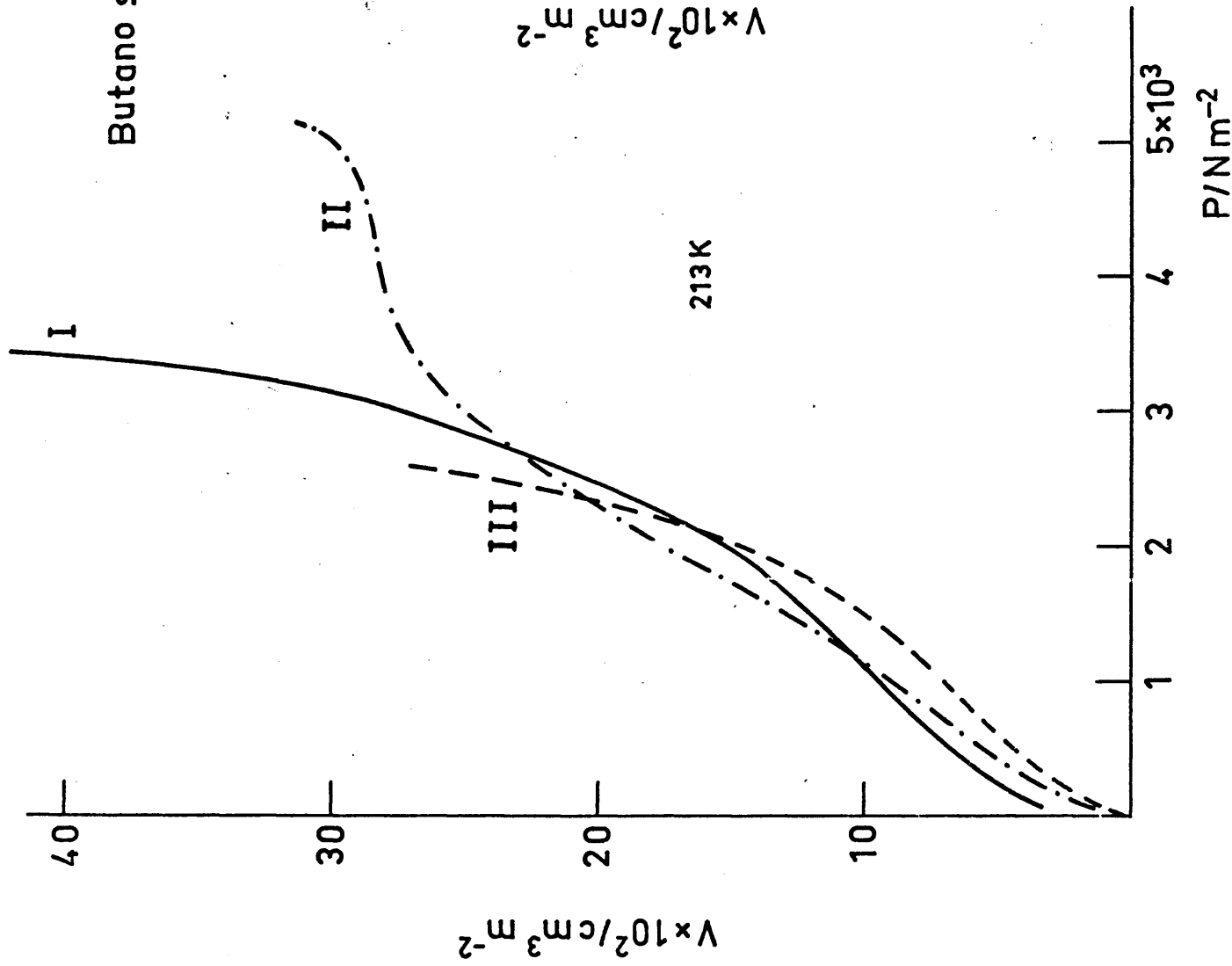
Queda, por último, comparar los resultados obtenidos para la adsorción de un mismo adsorbato sobre los distintos adsorbentes estudiados en este laboratorio, es decir, sobre sílice, alúmina y sílice-alúmina. Si la comparación se hace sobre la base de la masa del adsorbente, es decir, si se

comparan las cantidades de una determinada sustancia adsorbida en un gramo de adsorbente, resulta que la alúmina parece ser el adsorbente menos activo de los tres. La sílice-alúmina adsorbe más que la sílice a bajas presiones, - pero el orden se invierte a presiones altas.

Esta comparación, sin embargo, no da idea de la capacidad de ad-  
sorción de la superficie, porque los adsorbentes tienen superficies específi-  
cas muy distintas : la sílice empleada tiene  $425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y la sílice-alúmina - -  
 $430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Conviene pues, hacer la comparación sobre la base de cantidades  
adsorbidas por unidad de superficie específica. En la figura 48 se represen-  
tan, en función de la presión, las cantidades adsorbidas de butano sobre síli-  
ce, alúmina y sílice-alúmina a dos temperaturas, 213 y 273K. A 213K puede  
observarse que, a bajas presiones, la alúmina adsorbe más que la sílice-alú-  
mina y ésta más que la sílice. Al aumentar la presión, se producen múltiples  
cruces de isothermas, debidos a fenómenos de condensación capilar en poros.  
Las diferencias obedecen, naturalmente, a la diferente estructura porosa de  
los adsorbentes, que determinan que la condensación capilar se presente a -  
diferentes presiones. A temperaturas altas, no se alcanzan presiones relati-  
vas suficientes para que haya condensación capilar y, en todo el curso de ---  
las isothermas, se mantiene el orden inicial. Los resultados expuestos para -  
butano en la figura 48 pueden considerarse representativos de todas las sus-  
tancias, independientemente del número de átomos de carbono de la cadena o  
del grado de insaturación. En todos los casos, el orden inicial es el mismo -  
y se producen cruces de isothermas cuando las presiones alcanzan la zona de  
condensación capilar.

#### III. 4. Aplicación de modelos de adsorción física

El ajuste de los datos experimentales a modelos de adsorción pue



I  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 Butano sobre : II  $\text{SiO}_2 \cdot 13,8 \text{Al}_2\text{O}_3$   
 III  $\text{SiO}_2$

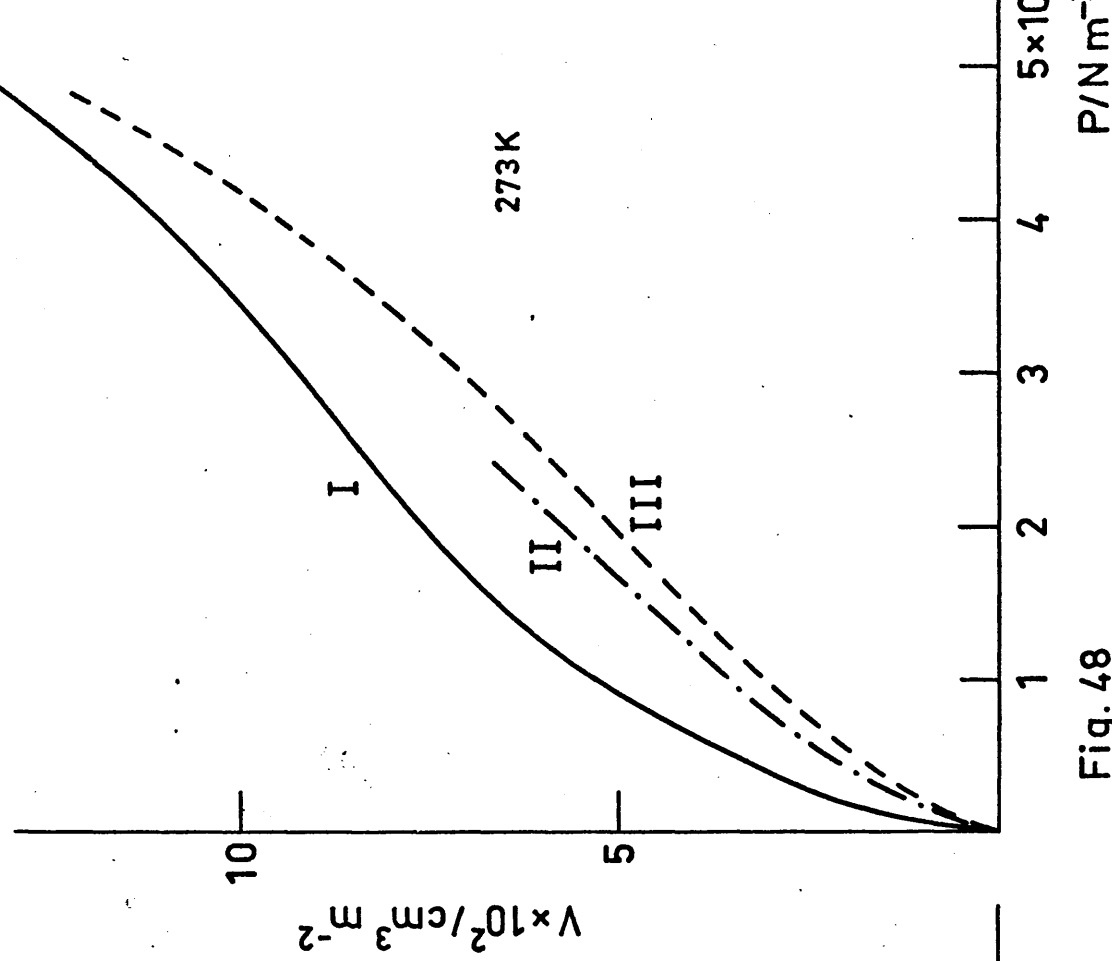


Fig. 48

de arrojar alguna luz sobre el fenómeno de la adsorción. En efecto, tales modelos se basan en hipótesis sobre el mecanismo del proceso y sobre la naturaleza del sólido y de la fase adsorbida. Así, por ejemplo, el modelo de Langmuir se basa en postular que la superficie es homogénea y contiene un cierto número de centros sobre los que se adsorben las moléculas gaseosas, las cuales permanecen inmóviles en dichos centros, sin interacciones entre ellas. La capacidad del adsorbente se agota en la primera capa. Estudiando las velocidades de adsorción y desorción, se llega finalmente a una expresión que relaciona la cantidad adsorbida con la presión de equilibrio, es decir, a una ecuación para la isoterma de adsorción. Ahora bien, el hecho de que unos determinados datos experimentales se ajusten a dicha ecuación no siempre significa que los postulados del modelo sean válidos en ese caso. Así, es bien sabido, por ejemplo, que en adsorción sobre sólidos microporosos se obtienen isotermas que pueden describirse adecuadamente por la ecuación de Langmuir, sin que se cumpla ninguna de las hipótesis del modelo. Por consiguiente, es preciso considerar con precaución los ajustes a modelos de adsorción, hecho que ha sido recalcado por numerosos autores (36) (67). Existen modelos de adsorción física, basados en fundamentos teóricos firmes, que pueden, en principio, proporcionar mucha información sobre el proceso. Así, suponiendo que la fase adsorbida se comporta como un gas bidimensional, que obedece a una ecuación de estado del virial bidimensional, se obtienen, sustituyendo la ecuación de estado en la ecuación de Gibbs, expresiones del tipo

$$\begin{aligned}
 p &= a \exp (C_1 + C_2 a + C_3 a^2 + C_4 a^3 + \dots) \\
 &= a \exp \left( \sum_{i=1}^k C_i a^{i-1} \right) \quad \{ 29 \}
 \end{aligned}$$

donde  $\underline{a}$  es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente,  $\underline{p}$  la presión y  $C_i$  son constantes para cada temperatura (87-90). Otras posibles formas de

ecuaciones del virial son

$$a/p = K_1 + K_2 p + K_3 p^2 + \dots \quad \{30\}$$

y

$$\ln (a/p) = A_0 + A_1 a + A_2 a^2 + \dots \quad \{31\}$$

donde  $K_1$  y  $A_1$  son constantes.

Estas ecuaciones han sido aplicadas a monocapas, incluso hasta recubrimientos altos. Las tres ecuaciones predicen correctamente el comportamiento en el límite de bajas presiones (ley de Henry). Mediante ellas, pueden calcularse las constantes de Henry, características de la interacción adsorbente-adsorbato, el calor de adsorción a recubrimiento cero y el segundo coeficiente del virial bidimensional del adsorbato. Además, ajustando las constantes en función de la temperatura y conociendo la dependencia del calor de adsorción con el recubrimiento, puede obtenerse una expresión que permita calcular la cantidad adsorbida en función de la presión a la temperatura.

Kiselev (88) (90) ha encontrado que las constantes  $C_i$  de la ecuación {29} son independientes del intervalo de cantidades adsorbidas que se toman para el ajuste o del número de términos que se considere en la expresión. Por otra parte, los valores de  $C_i$  pueden ajustarse a una función simple de la temperatura.

En nuestro caso, sin embargo, tanto en este trabajo como en otro anterior de adsorción de hidrocarburos sobre un gel de sílice (14) se ha comprobado que, aunque las isotermas individuales se ajustan bien a la

ecuación {29}, los valores de  $C_i$  dependen fuertemente del intervalo de cantidades adsorbidas y del número de términos que se toma en {29}. Además, no se ha podido encontrar una relación simple entre  $C_i$  y la temperatura, por lo que ha de concluirse que, empleando este tratamiento, no puede obtenerse información sobre el proceso de adsorción en este caso.

Similarmente, un tratamiento elaborado, como el de Ross y Olivier (70), que tiene grandes potencialidades para descubrir fenómenos de adsorción sobre superficies heterogéneas, proporcionando información valiosa sobre la heterogeneidad superficial, no encuentra aplicación a los sistemas estudiados en este trabajo. En este método se comparan gráficamente los resultados experimentales con unas isotermas patrón, calculadas suponiendo que la superficie está compuesta de un cierto número de funciones, de diferente energía, que adsorben independientemente unas a otras. La distribución de potenciales de adsorción viene representada por una función de probabilidad de Gauss. Un parámetro  $\gamma$  regula la anchura de la curva de Gauss y está relacionado con la heterogeneidad de la superficie, de modo que un valor bajo de  $\gamma$  supone una curva ancha y plana, es decir, una distribución en la que gran parte de la superficie se aparta de la energía media y, por tanto, una superficie muy heterogénea. Cada una de las porciones es internamente homogénea y, dentro de ella, se cumple la isoterma de Hill-de Boer, eq. {20}, que tiene en cuenta las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas. El procedimiento de cálculo consiste en dividir todo el intervalo de energías de adsorción en 50-100 partes, a cada una de las cuales le corresponde una fracción de superficie dada por la función de distribución y, dentro de ella, un recubrimiento dada por la isoterma de Hill-de Boer. El volumen total adsorbido es la suma de las contribuciones en cada parte homogénea de la superficie.

La comparación de nuestros resultados con las isotermas patrón

no es satisfactoria. Las curvas experimentales y las teóricas no se superponen bien, particularmente en la zona de bajas presiones. Por esta razón, tampoco es posible obtener información de este modelo. La razón estriba, probablemente, en la complejidad de estos sistemas. En efecto, por un lado, en la ecuación (20) aparecen las constantes de van der Waals bidimensionales  $\alpha$  y  $\beta$ , relacionadas, en principio, con las correspondientes constantes  $a$  y  $b$ . Sin embargo,  $\alpha$  y  $\beta$  deben corregirse por efectos de orientación y polarización de la molécula adsorbida causados por el sustrato. Se ha realizado un intento para ajustar la ecuación de Hill-de Boer a los datos experimentales usando los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  ideales, dados en (70). El método utilizado ha sido el propuesto en (91-92), consistente en calcular el valor de la constante  $K$  en la ecuación (20) introduciendo en ella parejas de valores  $p$  y  $\theta$ . Se comprueba que  $K$  varía en más de un orden de magnitud a lo largo de la isoterma. Una variación tan acentuada hace sospechar de la validez de la ecuación de Hill-de Boer incluso en cada una de las porciones homogéneas de la superficie. Por otra parte, la distribución de potenciales de adsorción propuesta por el modelo es probablemente inadecuado para el adsorbente empleado en este trabajo en el que cabe esperar, más bien, una variación discontinua provocada por la existencia de un cierto número de centros con un potencial de adsorción mucho más alto que el resto de la superficie.

Los modelos elaborados, que pueden proporcionar información sobre el proceso de adsorción, no ajustan, pues, los datos experimentales. A continuación se describe la aplicación de tres modelos más simples, que arrojan una información limitada.

#### III. 4. 1. Modelo BET

Este modelo (17) (93) ya ha sido aplicado en el capítulo anterior

para la determinación de la superficie específica del adsorbente. En este sentido, el método ha demostrado ser adecuado en un gran número de casos y es, con mucho, el más ampliamente usado. Sin embargo, como han señalado Ross y Olivier (70), entre otros, como modelo para explicar el proceso de adsorción, dista mucho de ser satisfactorio. El modelo, en efecto, es una extensión del tratamiento de Langmuir para adsorción en multicapa, para lo cual, a las hipótesis poco realistas del modelo de Langmuir, se añade otra más, difícil de justificar: mientras que el calor de adsorción en la primera capa, constante, depende del sistema gas-sólido, el calor de adsorción en la segunda capa y capas superiores, también constante, es independiente del sólido e igual al calor de licuefacción del adsorbato.

La ecuación tiene la forma

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad \{32\}$$

donde el significado de los símbolos es bien conocido. Si el modelo se cumple, una representación de  $p/V(p_0 - p)$  frente a  $p/p_0$  debe resultar lineal, al menos en un cierto intervalo de presión relativa  $p/p_0$ . De la ordenada en el origen y la pendiente pueden calcularse la capacidad de la monocapa y el valor de la constante  $c$ . La parte inicial se desvía, probablemente porque las superficies no son homogéneas y este factor ejerce una influencia más accentuada en la parte de bajas presiones de la isoterma. En la zona de altas presiones, la ecuación tampoco se cumple porque en su derivación no se han tenido en cuenta las fuerzas de condensación capilar. Normalmente se acepta que la zona de presiones relativas en que sigue la ecuación {32} es  $0,05 < p/p_0 < 0,30$ , aunque con frecuencia el intervalo es mucho más corto (39).

La aplicación de la ecuación {32} a nuestros resultados experi--

mentales tropieza con algunas dificultades. En primer lugar, para los adsorbentes más volátiles, las máximas presiones relativas alcanzadas son muy pequeñas, de modo que la ecuación es inaplicable. Así ocurre en el caso del metano, en tanto que para los adsorbentes con dos átomos de carbono, la ecuación sólo puede aplicarse a la temperatura más baja estudiada, 213 K. En el otro extremo, los adsorbentes menos volátiles (n-butano y 1-buteno) se encuentra que el número de puntos experimentales comprendido en el intervalo de presiones relativas mencionado es pequeño, por lo que se ha recurrido a interpolar gráficamente de las isotermas otros puntos. Sin embargo, en estos casos, puesto que las isotermas de baja temperatura son muy pendientes, la interpolación es difícil y los resultados obtenidos poco fiables. Con estas salvedades, los valores resultantes se han recogido en la Tabla V.

TABLA V

	$T/K$	$V_m/cm^3 g^{-1}$	$\sigma_{(33)}/\text{Å}^2$	$\sigma_{(34)}/\text{Å}^2$
Etano	213	18,7	29,4	22,9
Etileno	213	18,4	29,9	22,6
Acetileno	213	22,2	24,8	19,3
Propano	213-273	14,3	38,4	26,7-29,1
Propileno	213-273	15,1	36,6	25,3-28,0
n-Butano	228-323	12,0	45,9	30,8-32,1
1-Buteno	228-323	12,9	42,7	29,2-30,9

Los valores de la capacidad de la monocapa, en la tercera colum

na, son, para los hidrocarburos de tres y cuatro átomos de carbono, los valores medios correspondientes al intervalo de temperaturas reseñado en la segunda columna. Las desviaciones de los valores individuales respecto a la media no sobrepasan el 5%. Para el n-butano y 1-buteno no se han tenido en consideración los valores obtenidos a 213K, por las razones mencionadas anteriormente. Igualmente, en el caso de 1-buteno, la isoterma correspondiente a 273K proporciona un valor anómalo, por lo que no se ha incluido en la media. De acuerdo con estos valores de  $V_m$  y  $\sigma$ , a la vista de la figuras 13-36, puede concluirse que, en etano y etileno, a cualquier temperatura, la adsorción no llega a completar la primera monocapa; en acetileno la monocapa sólo se completa a 213K; para propano y propileno hay adsorción en multicapa -- hasta 253K, pero no a temperaturas superiores, por último, con n-butano y 1-buteno se encuentra adsorción en multicapa hasta 298K.

El área ocupada por una molécula adsorbida cuando la monocapa está completa,  $\sigma$ , puede calcularse de  $V_m$  mediante la expresión

$$\sigma = \frac{A}{0,269 V_m} \quad \{33\}$$

si se admite como válido el valor de  $148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , obtenido con nitrógeno, para la superficie específica del adsorbente. Los resultados obtenidos con este método figuran en la penúltima columna de la Tabla V.

Por otra parte, puede hacerse una estimación de  $\sigma$ , suponiendo que la densidad del adsorbato es igual a la del líquido a la misma temperatura y postulando moléculas específicas y empaquetamiento hexagonal. Así resulta

$$\sigma = 1,091 \left[ \frac{M}{N \rho} \right]^{2/3} \quad \{34\}$$

donde  $M$  es la masa molecular,  $N$  el número de Avogadro y  $\rho$  la densidad en  $\text{g cm}^{-3}$ . Los valores de  $\sigma$ , calculados de {34} usando los datos de densidades líquidas de (80-81) figuran en la última columna de la Tabla V. Para los cuatro últimos adsorbatos, se han dado los valores extremos correspondientes al intervalo de temperaturas reseñado en la segunda columna.

Puede observarse que los resultados obtenidos por ambos métodos difieren notablemente aunque siguen, aproximadamente, la misma secuencia. El problema de asignar un valor correcto de  $\sigma$  a moléculas adsorbidas ha recibido especial atención, particularmente por la posibilidad de emplear sustancias distintas al nitrógeno en la determinación de superficies específicas. Así, por ejemplo, el butano, con un punto de ebullición próximo a  $0^{\circ}\text{C}$ , sería una sustancia muy adecuada para esta finalidad, pues permitiría trabajar a una temperatura fácil de mantener. Es bien sabido, sin embargo, que por aplicación de la ecuación {33}, se llega a valores de  $\sigma$ , para la adsorción de un mismo adsorbato sobre distintos sólidos, que discrepan fuertemente entre sí y respecto a los obtenidos de la ecuación {34}.

Así, para etano, el valor de  $\sigma$  calculado de {33} es de  $29,4 \text{ \AA}^2$ , en tanto que el obtenido a partir de {34} es de  $22,9 \text{ \AA}^2$ , a 213 K. McClellan y Harnsberger (94) han hecho una recopilación exhaustiva de valores de  $\sigma$  obtenidos sobre distintos sólidos a partir de {33}. Para etano, los valores recopilados para la adsorción sobre trece sólidos distintos van de  $20,5$  a  $26,8 \text{ \AA}^2$ , en clara discrepancia con el valor obtenido en este trabajo, si bien ha de tenerse en cuenta que no figura ninguna alúmina entre los adsorbentes. Para etileno, sólo figura un valor de  $23,1 \text{ \AA}^2$  sobre carbón activo que, también difiere mucho del encontrado en este trabajo sobre alúmina. Para acetileno, se citan cuatro valores, entre  $19,7$  y  $26,5 \text{ \AA}^2$ . El resultado de  $24,8 \text{ \AA}^2$  aquí obtenido está comprendido en este intervalo.

Igualmente McClellan y Harnsberger citan para propano seis valo

res de  $\sigma$  comprendidos entre 32 y 40  $\text{\AA}^2$ . En este caso, hay un valor de 39  $\text{\AA}^2$  obtenido por Russell y Cochran (95) sobre alúmina, en buena concordancia con el de 38,4  $\text{\AA}^2$  de este trabajo. Para propileno, la Tabla V da un valor de 36,6  $\text{\AA}^2$ , intermedio entre los citados en (94), de 30  $\text{\AA}^2$  sobre carbón y de 39  $\text{\AA}^2$  sobre sílice.

El n-butano, por la razón antes indicada, es una de las sustancias más investigadas en este sentido. Desgraciadamente los valores de  $\sigma$  varían mucho de unos sólidos a otros, entre 32 y 59  $\text{\AA}^2$ . Entre los resultados citados en (94), figura uno de 37,1  $\text{\AA}^2$  obtenido sobre alúmina (95) que discrepa claramente con el de 45,9  $\text{\AA}^2$  obtenido en este trabajo. En cambio, los encontrados (96) sobre cuatro alúminas, 45,8, 47,6, 49,4, y 49,4  $\text{\AA}^2$  están en concordancia aceptable. Igualmente en 1-buteno, los valores recopilados varían entre 32,9 y 42,7  $\text{\AA}^2$ . Esta última cifra corresponde a adsorción sobre alúmina (97) y coincide con la obtenida en este trabajo.

La constante  $\underline{c}$  de la ecuación {32} vale

$$c = f \exp ( Q - Q_L ) / RT \quad \{ 35 \}$$

donde  $Q$  es el calor de adsorción en la primera capa y  $Q_L$  el calor de licuefacción del adsorbato. El factor preexponencial  $f$  se considera normalmente igual a la unidad, aunque cierta suposición ha sido muy discutida (36-37). Naturalmente, siendo, según la teoría, tanto  $Q$  como  $Q_L$  constantes, el valor de  $\underline{c}$  debe ser función de la temperatura. Un criterio para la aplicación de la teoría podría ser la constancia del producto  $RT \ln c$  en el intervalo de temperaturas estudiado. En la Tabla VI se examina dicho criterio.

Puede observarse que, efectivamente, el producto es sensible--

TABLA VI

T/K	Propane		Propileno		n-Butano		1-Buteno	
	c	RT ln c (Kcal mol <sup>-1</sup> )	c	RT ln c (Kcal mol <sup>-1</sup> )	c	RT ln c (Kcal mol <sup>-1</sup> )	c	RT ln c (Kcal mol <sup>-1</sup> )
213	17,8	1,21	49,9	1,65	-	-	-	-
228	16,0	1,25	44,8	1,72	25,4	1,46	72,6	1,93
238	15,5	1,29	34,4	1,67	18,6	1,38	60,8	1,94
253	12,9	1,28	34,8	1,78	16,6	1,41	49,8	1,96
273	10,1	1,25	31,6	1,87	14,4	1,44	-	-
298	-	-	-	-	11,1	1,42	24,5	1,89
323	-	-	-	-	8,8	1,39	19,6	1,90

mente constante. Los valores de  $\underline{c}$  por otro lado, crecen con el número de átomos de la cadena, al contrario de lo que ocurría sobre sílice y sílice--alúmina, y con la insaturación de los compuestos. Además, dichos valores de  $\underline{c}$  son bastantes bajos, lo que indica una interacción debil, especialmente a altas temperaturas; en las isotermas, esto se traduce en un punto de inflexión poco definido.

En principio, pueden calcularse los valores de adsorción -- mediante la expresión

$$Q = Q_L + RT \ln c \quad \{ 36 \}$$

Los valores así calculados resultan ser : Etano, 4,6 ; etileno, 4,8 ; acetileno, 5,7 ; propano 5,7 ; propileno, 6,1 ; n-butano, 6,8 ; 1-buteno, 7,2 Kcalmol<sup>-1</sup>. De las figuras 40-42 puede observarse que coinciden -- aproximadamente con los calores isostéricos de adsorción a recubrimientos altos.

En resumen, puede afirmarse que la ecuación BET proporciona información limitada sobre el proceso. Los valores de  $V_m$  dan idea de las -- condiciones de presión y temperatura en que la adsorción transcurre en mono ó multicapa, aunque los bajos valores de  $\underline{c}$  introducen alguna incertidumbre, puesto que es bien sabido que en este caso se hace difícil localizar con precisión el punto en que se completa la primera monocapa. Por otra parte, la teoría es, naturalmente, incapaz de dar cuenta de la variación de los calores de adsorción con el recubrimiento.

### III. 4. 2. Modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich

$$V = K p^{1/n} \quad \{ 37 \}$$

fue, en principio, una ecuación empírica. Posteriormente (36) se ha demostrado que puede obtenerse postulando para el adsorbente una superficie heterogénea, con una distribución exponencial de centros de distinta energía. Se ha usado muy ampliamente, aunque no da ninguna descripción clara del mecanismo de adsorción sino, simplemente, en los casos en que se cumple, una expresión analítica concisa de los datos experimentales. Los valores de  $1/n$  aumentan con la temperatura tendiendo hacia un valor límite con lo que la ecuación (37) se convierte en la ley de Henry.

En la figura 49 se han representado, a título de ejemplo los datos experimentales de 1-buteno en la forma

$$\log V = \log K + \frac{1}{n} \log p \quad \{38\}$$

Puede observarse que, a cantidades adsorbidas bajas, se obtienen líneas razonablemente rectas. En cambio, en la zona de presiones y volúmenes adsorbidos altos, las representaciones se apartan de la linealidad. Evidentemente, la ecuación de Freundlich no se cumple en la región de condensación capilar. Los valores de  $1/n$  calculados de los tramos rectos crecen efectivamente con la temperatura. Así, para los datos representados en la figura 49,  $1/n$  varía entre 0,26 en la isoterma de 213K a 0,63 en la isoterma de 373K. El sistema, incluso a la temperatura más alta estudiada, se encuentra lejos de la ley de Henry. En cambio, para hidrocarburos con uno o dos átomos de carbono, a temperaturas altas, los valores de  $1/n$  son próximos a la unidad, como cabe esperar de la forma prácticamente lineal de las isotermas. De hecho, en algunos casos se encuentran valores de  $1/n$  superiores a la unidad, lo cual sólo puede atribuirse a error experimental, más aplicable en estos casos porque las cantidades adsorbidas son pequeñas.

1-BUTENO

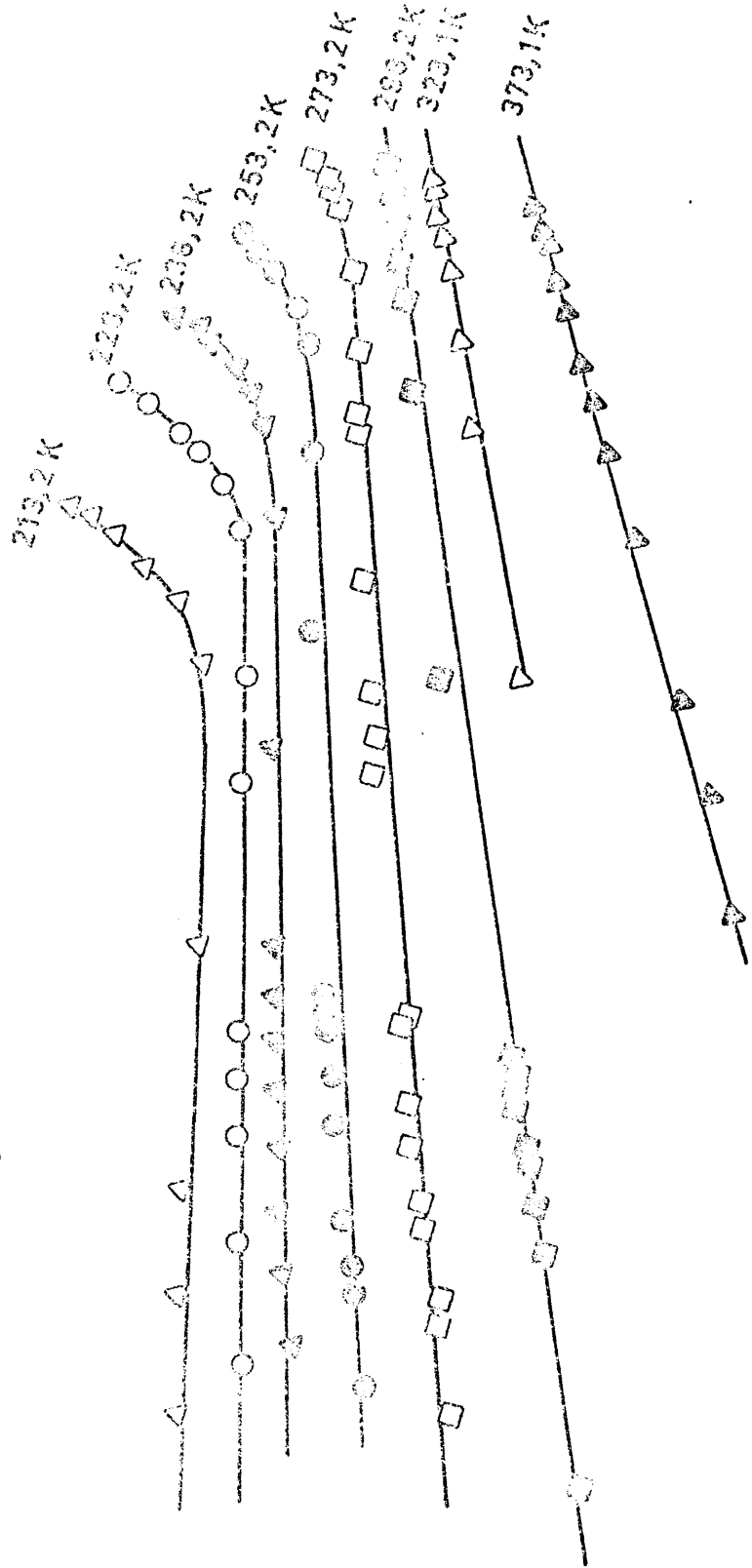


Fig. 49

$\log P/Nm^{-2}$

2

3

4

5

### III. 4. 3. Modelo de Frenkel-Halsey-Hill

En principio, el modelo de adsorción propuesto por Frenkel y luego, independientemente por Halsey y Hill (véase ref. 36) se refiere a un sólido homogéneo y a recubrimientos altos. Una superficie homogénea - aunque sea cristalográficamente perfecta, tiene una naturaleza periódica - debida a la estructura cristalina. A recubrimientos altos, sin embargo, los efectos de esta periodicidad quedan amortiguados por la distancia y la película adsorbida puede tratarse como una rebanada de líquido que se comporta de modo similar al líquido libre. En estas condiciones, si se acepta que la interacción entre molécula adsorbida y un átomo del sólido viene expresada correctamente por una función de energía potencial intermolecular, tal como la de Lennard-Jones, la interacción de una molécula adsorbida con el sólido en cuestión puede obtenerse integrando dicha función sobre todo el sólido, considerado como un continuo. De este modo, se llega a una expresión

$$\ln \frac{p}{p_0} = - a / \Gamma^3 \quad \{39\}$$

donde  $\Gamma$  es la concentración superficial y  $a$  una constante.

Halsey (43) extendió estos conceptos a superficies heterogéneas, llegando a la conclusión de que, en estas circunstancias, puede aplicarse, - incluso a recubrimientos inferiores a la monocapa, una ecuación del tipo

$$\log (p_0/p) = k / \theta^\Gamma \quad \{40\}$$

La extensión de la teoría FHH a recubrimientos bajos y superficies heterogéneas ha sido discutida más recientemente por Steele (77).

Aunque para superficies homogéneas, recubrimientos altos y mo-

móculas adsorbidas con simetría esférica el valor del exponente  $n$  debe ser 3, en la práctica se observa una gran variedad de valores de  $n$  (36) (98). -- Según Halsey (43) la magnitud de  $n$  caracteriza la interacción gas-sólido. Si  $n$  es muy grande la atracción del sólido hacia el vapor es muy específica y no se extiende lejos de la superficie. Cuando  $n$  es más pequeño, las fuerzas son típicas de van der Waals y son capaces de actuar a mayores distancias.

La ecuación {40} puede comprobarse representando  $\log (p_0/p)$  frente a  $\log \theta$  (o  $\log V$ ). La pendiente de la recta resultante es igual a  $-n$ . En las figuras 50-51 se han representado de este modo las isotermas de parafinas, olefinas y acetileno a 213 K. Puede observarse que, con la excepción del metano, las representaciones comprenden dos zonas aproximadamente lineales. Las pendientes, calculadas por mínimos cuadrados, así como las coordenadas del punto de cruce de las dos rectas, se han resumido en la Tabla VII.

TABLA VII

	$n$ (1 <sup>er</sup> tramo)	$n$ (2 <sup>o</sup> tramo)	$V/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$p/p_0$
Metano	0,171	-	-	-
Etano	0,165	0,929	6,0	0,016
Propano	0,210	1,302	7,5	0,021
n-Butano	0,296	0,860	5,7	0,019
Etileno	0,238	0,975	6,8	0,003
Propileno	0,302	1,736	9,4	0,004
1-Buteno	0,284	1,796	7,5	0,003
Acetileno	0,314	1,468	10,4	0,002

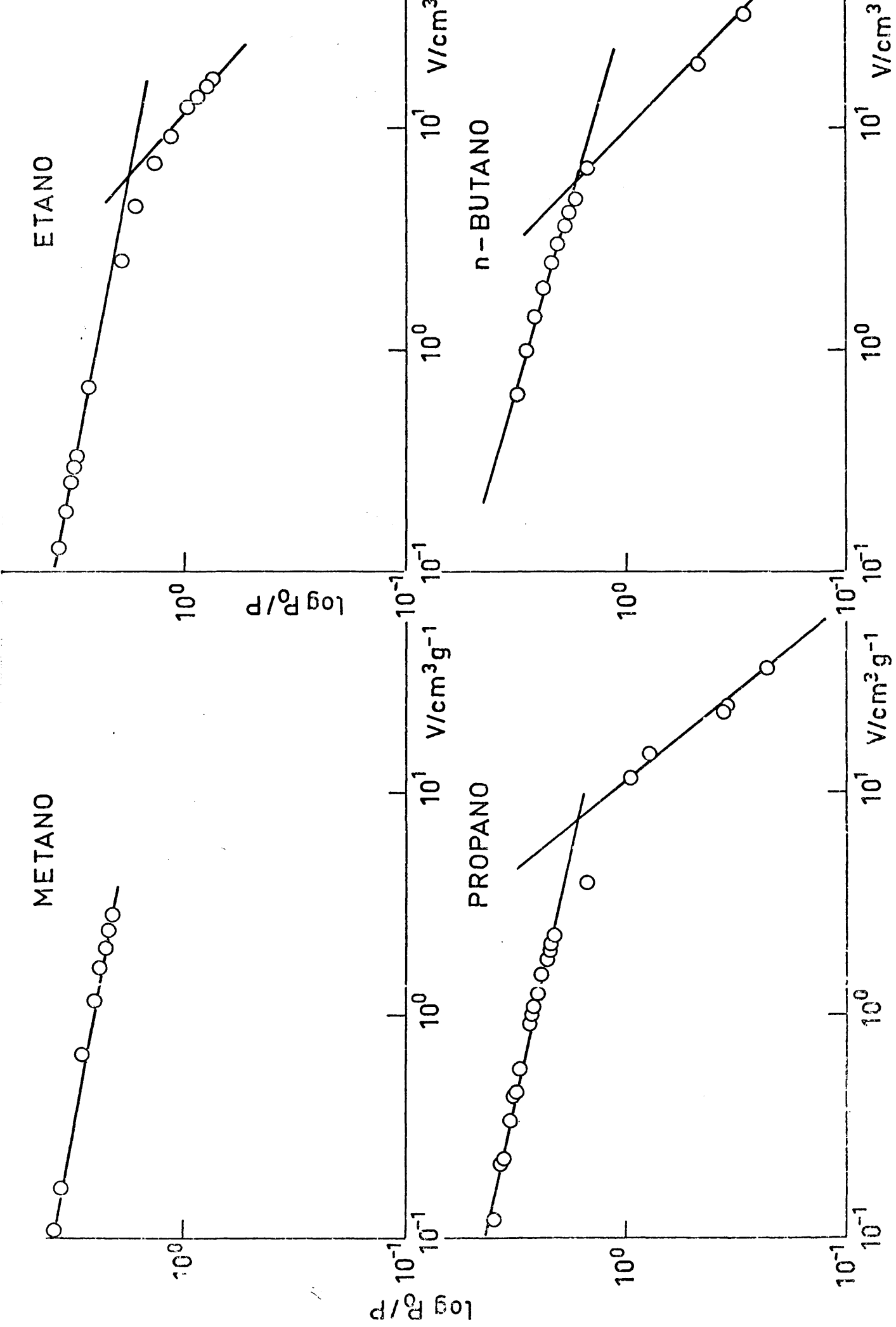


Fig. 50

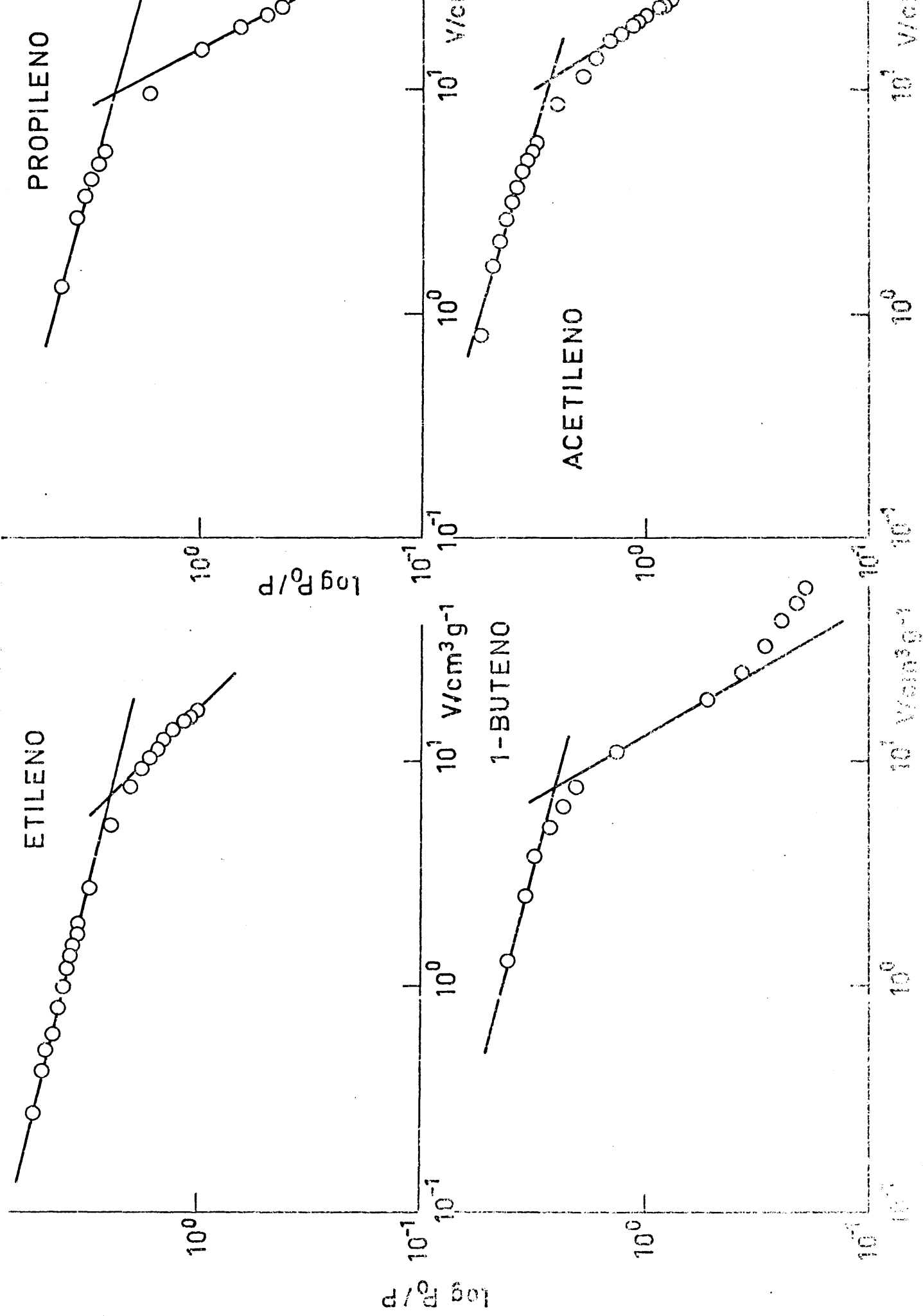


Fig. 61

El primer rasgo destacable en la Tabla es el bajo valor de las pendientes, muy lejos del valor 3 de la ecuación (39). Sin embargo, recientemente Alzamora y Cortés (98) han publicado una serie de resultados de ajuste de la ecuación FHH a distintos sistemas, en los que aparecen valores similares a los de la Tabla VII. Además, aunque no lo mencionan explícitamente, en muchos de los sistemas analizados deben de aparecer dos tramos, dado que los valores de  $n$  para recubrimientos bajos son muy distintos a los obtenidos a recubrimientos altos. Un fenómeno similar fue encontrado por Pierce (99) y Zettlemoyer (100) en la adsorción de nitrógeno sobre grafito y atribuido a un empaquetamiento poco compacto en las primeras etapas de la adsorción. Esta interpretación no parece completamente adecuada. Más bien cabe atribuir el primer tramo a una interacción fuerte del adsorbato con los centros más energéticos de la superficie. Baste considerar que la variación de la cantidad adsorbida con la presión es mayor en este primer tramo. Según esta interpretación, en la etapa inicial, la ecuación FHH se cumple por la heterogeneidad de la superficie, mientras que, en la segunda etapa, en que los centros más activos están saturados, se cumple la teoría FHH normal, para recubrimientos altos. En este segundo tramo, las cantidades adsorbidas a una determinada presión son inferiores a las que se adsorberían si el proceso continuara indefinidamente como en la etapa inicial. El tránsito de una a otra etapa ocurre cuando se han agotado los centros más energéticos, antes de que se complete la primera monocapa. En efecto, los volúmenes a los que se cruzan los tramos rectos (penúltima columna en la Tabla VII) son inferiores a los correspondientes volúmenes de las monocapas (Tabla V). Además crecen con la insaturación, como puede verse en la serie etano, 6,0; etileno, 6,8; y acetileno, 10,4  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  o en las parejas propano, 7,5, propileno, 9,4  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  y n-butano, 5,7, 1-buteno, 7,5  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ . Al mismo tiempo, las presiones relativas correspondientes disminuyen. Es decir, la etapa inicial se extiende tanto más en cantidad adsorbida cuanto mayor es la insaturación del adsorbato y, consecuentemente, la presión residual del sistema disminuye en el mismo sentido.

Análogamente, las pendientes del segundo tramo crecen con la insaturación. Según se ha visto anteriormente,  $r$  es una medida de la especificidad de la interacción gas-sólido. Resulta, por tanto, que las olefinas y el acetileno presentan interacciones más específicas que las correspondientes parafinas, de acuerdo con lo discutido en relación con los calores de adsorción.

Por último, puede observarse en propileno y 1-buteno que, algunos puntos del segundo tramo se desvían de la recta. Esto ocurre a presiones altas y en el sentido de dar mayor volumen adsorbido que el que corresponde a la recta. Según Pierce (99) esto se debe a la condensación capilar, ya que la teoría FHH sólo es válida para adsorción en multicapa sobre una superficie libre. En propileno, figura 51, hay bastantes puntos en la zona lineal para que ésta esté probablemente bien definida. Por el contrario los resultados de 1-buteno pueden estar falseados por este efecto. Análogamente, en n-butano, aunque los puntos parecen estar en una recta bien definida, puede ocurrir que estén afectados por la condensación capilar, lo que explicaría el valor anómalo de  $r$  encontrado.

### III. 5. Teoría del potencial de adsorción

La teoría del potencial de adsorción, propuesta por Polanyi en 1914, no puede considerarse en realidad un modelo de adsorción, puesto que no propone un mecanismo del proceso. Constituye, sin embargo, un método adecuado de correlacionar datos de equilibrio de un sistema adsorbente-adsorbato dado e incluso de distintos adsorbatos sobre un mismo adsorbente en un amplio intervalo de presiones y temperaturas. En épocas más recientes, ha recibido un nuevo impulso debido fundamentalmente a investigadores rusos de la escuela de Dubinin (101-106).

Se trata, en principio, de una adsorción en multicapa, pero ha sido aplicado también a monocapas. De acuerdo con la teoría, la fuerza de atracción del sólido, en cualquier punto de la capa adsorbida, viene determinada por un potencial de atracción,  $\epsilon$ , la energía necesaria para llevar las moléculas desde la fase gaseosa hasta dicho punto. A medida que la cantidad adsorbida crece, las nuevas moléculas adsorbidas van situándose a mayor distancia de la superficie, a la que corresponde un potencial de adsorción menor, es decir, desde  $W$  (volumen de la capa adsorbida) = 0 hasta  $W_{\max}$ , corresponden potenciales de adsorción decrecientes desde un valor máximo en la superficie hasta cero en la capa adsorbida más externa. En una determinada capa, con todas las moléculas a igual distancia de la superficie, la variación del potencial de adsorción, que disminuye con la distancia, puede reemplazarse por una función de distribución de la energía en virtud de la heterogeneidad de la superficie. En definitiva, el proceso de formación de la capa adsorbida viene descrito por una función  $W = f(\epsilon)$ , que es en realidad una función de distribución de las energías de adsorción en función de los volúmenes de la capa adsorbida. El potencial de adsorción se origina por las fuerzas de dispersión, independientes de la temperatura, por lo que la función  $W = f(\epsilon)$  debe ser la misma para un determinado par adsorbente-adsorbato a cualquier temperatura. Por esta razón, se denomina a esta función curva característica y, a partir de ella, es posible, con los datos de una isoterma que cubra un campo suficientemente amplio de valores de  $\epsilon$ , calcular datos de equilibrio de adsorción a cualquier temperatura distinta de la empleada en la determinación de la isoterma original.

La capa adsorbida se considera similar al líquido libre, de modo que el potencial de adsorción es

$$\epsilon = RT \ln p_0/p \quad (41)$$

La ecuación de la curva característica varía con el tipo de adsorbente. Para adsorbentes mesoporosos es

$$W = W_0 \exp(-\epsilon / \beta) \quad \{42\}$$

donde  $\beta$  es un coeficiente de afinidad característico del sistema considerado; es una constante, independiente de la temperatura.  $W_0$  es el límite del volumen de la capa adsorbida cuando  $\epsilon = 0$  y depende sólo del adsorbente, de modo que diferentes gases, sobre un mismo adsorbente, deben dar valores iguales de  $W_0$ . Para adsorbentes microporosos, la ecuación de la curva característica tiene la forma

$$W = W_0 \exp(-\epsilon / \beta)^2 \quad \{43\}$$

Esta expresión se conoce como ecuación de Dubinin-Radushkevich y se emplea con frecuencia para determinar volúmenes de microporo.

Los fundamentos teóricos de la ecuación {42} han sido discutidos con frecuencia (30) (75) (77). Es evidente que las ecuaciones {42} y {43} no conducen a la ley de Henry en el límite de bajas presiones, lo cual es un requisito ineludible para cualquier teoría de adsorción. Además, la ecuación {42} no se cumple cuando existe condensación capilar. Sin embargo, sigue siendo cierto, como se verá más adelante, que, en la región de condensación capilar, -- los datos siguen coincidiendo en un curva característica única. Por otra parte, en la zona de concentraciones intermedias, es un buen método de predicción y de correlación de datos experimentales.

Los valores de  $W$  se calculan simplemente como  $W = G/\rho$  donde  $G$  es el peso y  $\rho$  la densidad de la capa adsorbida. A temperaturas inferiores a la de ebullición del líquido libre, se supone que la densidad de la capa ad--

sorbida es igual a la del líquido. Esto conduce a resultados aceptables al aplicar la teoría. Sin embargo, entre las temperaturas de ebullición y la crítica, la variación de la densidad del líquido es mucho más pronunciada de lo que cabe esperar razonablemente en la capa adsorbida, que se mantiene más estrechamente empaquetada debido al campo de fuerzas del sólido. Esto se traduce en un volumen de la capa adsorbida demasiado alto, de modo que los puntos se apartan de la curva característica, tanto más cuanto más alta es la temperatura. Para evitar este inconveniente, se han propuesto distintos métodos. Lewis y cols. (78) proponen tomar, como densidad de la capa adsorbida, la del líquido a una temperatura tal que su presión de vapor sea igual a la presión de equilibrio de adsorción, lo que supone una temperatura muy inferior a la experimental, de modo que la variación de la densidad con la temperatura es prácticamente lineal. Grant y Manes (107) justifican este procedimiento al considerar el campo de fuerzas del adsorbente. Potter y Sussman (79) toman para el adsorbato, a cualquier temperatura, un solo valor de la densidad que es el correspondiente al punto de ebullición. Dubinin (101) hace una interpolación lineal entre los puntos de ebullición y crítico, tomando el valor correspondiente de la densidad del líquido en el punto de ebullición y una densidad calculada a partir de la constante  $b$  de la ecuación de van der Waals en el punto crítico. Cook y Basmadjian (108) han seguido una extrapolación basada en la tangente de la curva densidad-temperatura en el punto de ebullición, método adoptado también por otros autores (109).

Esta última posibilidad es la escogida en este trabajo por parecer la más adecuada. Si se dispone de una ecuación para la densidad del líquido por debajo de  $T_B$ , el obtener una ecuación para la tangente es inmediato. El uso de tales ecuaciones hace más fácil el tratamiento de los datos en una computadora. Las ecuaciones de densidad propuestas por Francis (80) se consideran habitualmente (72) (80) como las que proporcionan los mejores resultados. Tienen la forma

$$\rho = a_1 - c_1 t - d_1 / (e_1 - t) \quad \{44\}$$

$$\rho = \rho_{tc} + g (t_c - t)^{1/h} \quad \{45\}$$

donde  $t$  es la temperatura en grados centígrados,  $t_c$  la temperatura crítica, también en grados centígrados, y  $a_1, c_1, \dots$  son constantes, cuyo valor puede encontrarse en (80). Los intervalos de temperatura en los que son válidas las ecuaciones {44} y {45} solapan, de modo que se seleccionó un punto arbitrario de división,  $t_p$ . En todos los casos  $t_p$  es mayor que  $t_B$ , de modo que, para calcular la densidad de la capa adsorbida a  $t < t_B$ , se usa la ecuación {44}. En el intervalo  $t_B < t < t_c$ , la densidad se calcula a partir de la tangente a la curva definida por la ecuación {44} en el punto de ebullición, es decir

$$\rho = \rho_{t_B} - \left( \frac{d\rho}{dt} \right)_{t_B} (t - t_B) \quad \{46\}$$

El uso de la ecuación {45} se discutirá más adelante.

Para las presiones de vapor del líquido, se han empleado, en parafinas, la siguiente ecuación (81) (110)

$$\log p_0 = a_2 + c_2 / T + d_2 / T^2 + e_2 (T/T_d - 1)^n \quad \{47\}$$

El último término del segundo miembro se aplica únicamente cuando  $T/T_d$  es mayor que la unidad. Para las olefinas y acetileno, es más adecuada la ecuación (82)

$$\log p_0 = a_3 + \frac{c_3}{T} + d_3 \log T + e_3 \frac{p_0}{T^2} \quad \{48\}$$

que no tiene solución analítica pero puede resolverse fácilmente por un procedimiento iterativo. Las constantes de las ecuaciones {47} y {48} se dan en las referencias citadas.

En realidad, en la ecuación (41) se usan fugacidades en lugar de presiones. Las fugacidades se calculan a partir de las presiones mediante fórmulas termodinámicas sencillas, con ayuda de los datos del segundo coeficiente del virial dados en (57), ajustados previamente a una expresión polinómica del inverso de la temperatura. Todos los cálculos son fácilmente programables y se realizan en una computadora de mesa H-P 9830

El resto de las constantes necesarias para el cálculo figuran en la Tabla VIII

TABLA VIII

	$T_c/K$	$T_B/K$
Metano	190,53 (111) (112)	111,632 (112)
Etano	305,49 (113)	184,548 (73)
Propano	369,96 (81) (114)	231,05 (73)
n-Butano	425,16 (115)	272,67 (32)
Etileno	283,05 (80)	169,44 (80)
Propileno	364,95 (80)	225,45 (80)
1-Buteno	419,55 (80)	266,89 (80)
Acetileno	308,33 (80)	189,35 (80)

Con este procedimiento puede calcularse la curva característica  $\ln W$  frente a  $\epsilon$ . Ahora bien, en trabajos anteriores se ha observado que, en la zona de temperaturas comprendida entre las de ebullición y la crítica, los puntos calculados se desvían de la curva característica, aumentando las desviaciones con la temperatura. Esto sigue siendo cierto cualquiera que sea el método, de entre los antes citados, empleado para estimar la densidad de la capa adsorbida. En particular, las desviaciones son mayores si se supone que dicha densidad es igual a la del líquido, es decir, si se calculan con las ecuaciones {44} y {45} en lugar de la {46}. Es evidente, por tanto, que deben tomarse en cuenta otros factores de relevancia en la teoría, además de la densidad. Con este propósito, se ha desarrollado en este laboratorio (14) un procedimiento de cálculo, entre la temperatura de ebullición y la crítica del adsorbato, basado en la siguiente idea:

Si la densidad del adsorbato difiere de la del líquido, la razón de esta diferencia es, evidentemente, la presencia del campo de fuerzas del adsorbente. Parece lógico suponer que dicho campo de fuerzas debe ejercer una influencia en otras propiedades del adsorbato que intervienen en la teoría, más concretamente en su presión de vapor. El efecto del adsorbente en la densidad del adsorbato consiste en un aumento de esta magnitud, es decir, el adsorbato se comporta, en lo que se refiere a su densidad, como si estuviera a una temperatura inferior a la del experimento. Es decir, a una temperatura  $T$ , tal que  $T_B < T < T_C$ , el adsorbato tiene la densidad correspondiente al líquido a una temperatura inferior, que podemos llamar  $T_\pi$ . En la figura 52, se ha representado la densidad del propano en función de la temperatura. La línea continua representa la densidad del líquido libre, es decir, la dada por las ecuaciones {44} y {45}. La barra señala el punto de división entre los intervalos óptimos de aplicabilidad de ambas ecuaciones, designado anteriormente como  $t_p$ . La línea discontinua es la tangente a la ecuación {44} en el punto de ebullición, o sea, la densidad de la capa adsorbida, en el intervalo

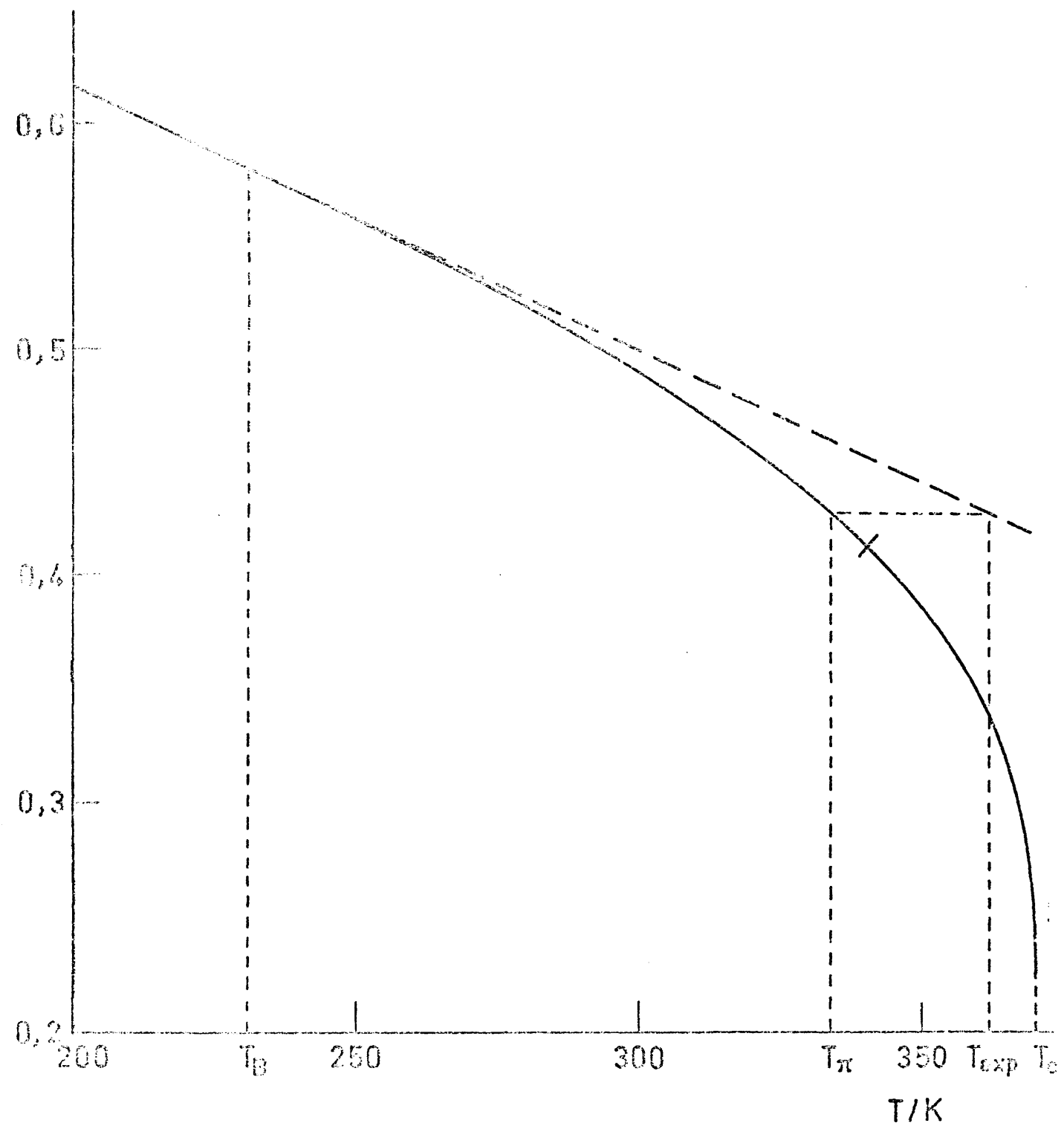


Fig. 52

$T_B < T < T_c$ , según la ecuación {46}. Puede observarse que, según la aproximación antes mencionada para la densidad del adsorbato, éste, a una determinada temperatura,  $T_{exp}$ , tiene la misma densidad que el líquido libre a una temperatura inferior,  $T_{\pi}$ . Parece más adecuado, por tanto, suponer que la presión de vapor del adsorbato sea también la correspondiente al líquido libre a la temperatura  $T_{\pi}$ . De este modo, la densidad y la presión de vapor del adsorbato se calculan sobre la misma base. Teniendo esto en cuenta, se ha adoptado, en la región  $T_B < T < T_c$ , el siguiente método de cálculo:

La densidad del adsorbato se calcula con la ecuación {46}. Este valor de  $\rho$  se introduce en la ecuación {44} y se calcula la temperatura  $T_{\pi}$ , es decir, la temperatura a la que el líquido tendría la misma densidad que la fase adsorbida a la temperatura del experimento. Si la temperatura  $T_{\pi}$  resultante es mayor que  $T_p$ , el límite de aplicabilidad entre las ecuaciones {44} y {45}, se repite el cálculo de  $T_{\pi}$  usando la ecuación {45}. En cualquiera de los dos casos, el valor de  $T_{\pi}$  obtenido es el que se emplea en las ecuaciones {47} y {48} para calcular la presión de vapor del adsorbato, que se considere igual a la del líquido a la temperatura  $T_{\pi}$ . El resto del proceso de cálculo se mantiene igual.

Procediendo de esta forma, se han calculado las curvas características,  $\ln W$  frente a  $\epsilon$ , de las sustancias estudiadas. Sólo se han considerado los datos obtenidos a temperaturas inferiores a la crítica, por lo que no se ha incluido el metano, dado que todas las isothermas están medidas a  $T > T_c$  para este adsorbato. A título de ejemplo, se dan en la figura 53, las curvas características obtenidas para propano y propileno. Puede observarse, que la correlación es bastante adecuada a temperaturas bajas, pero, a altas temperaturas, los puntos se desvían sistemáticamente de las curvas características. Además, las desviaciones se producen en sentido contrario en las dos sustancias. En propano, los puntos obtenidos a temperaturas altas,

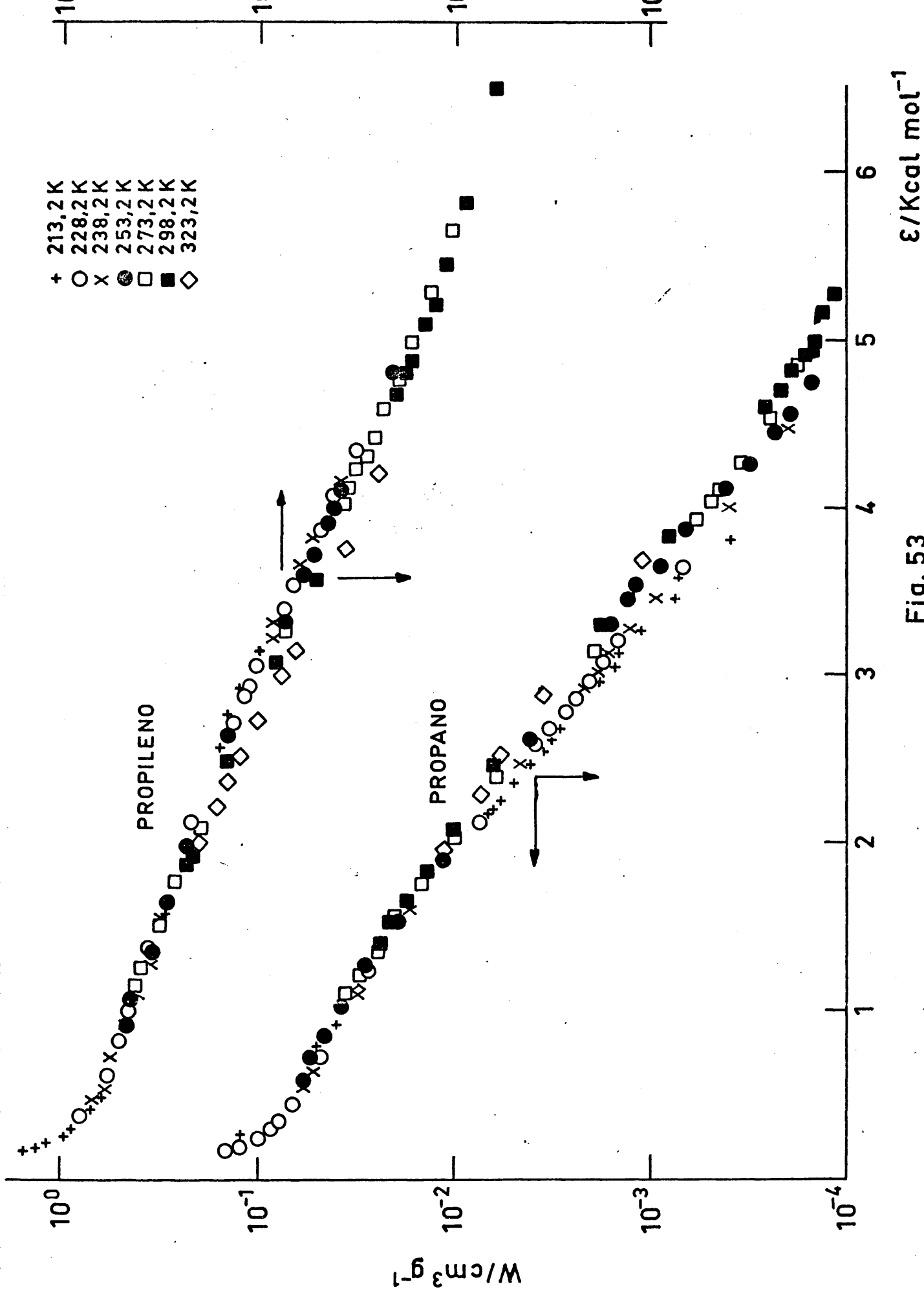


Fig. 53

tienden a situarse por encima de la curva característica, en tanto que, en propileno, los puntos correspondientes a isoterms de altas temperaturas, se encuentran por debajo de la curva característica. Por otra parte, los puntos iniciales, a los que corresponden presiones y volúmenes adsorbidos altos, se desvían del tramo más o menos lineal definido por el resto de los puntos. Ya se ha mencionado anteriormente que, en la zona de condensación capilar, no se cumple la ecuación {42}. Es evidente, sin embargo, que, incluso en dicha zona, los puntos experimentales de distintas isoterms siguen cayendo en una curva característica común, aunque dicha curva no responde a la ecuación {42}.

Las curvas características de la figura 53 pueden considerarse representativas del resto de las sustancias estudiadas, es decir, en las parafinas, los puntos de las isoterms de altas temperaturas se desvían en el mismo sentido que el propano y, las olefinas y acetileno se desvían en el mismo sentido que el propileno. Naturalmente, en etano, etileno y acetileno no se presentan curvaturas debidas a la condensación capilar, inexistente en estas sustancias. Queda, por último, señalar que las desviaciones observadas respecto a la curva característica son muy inferiores a las que se obtienen cuando no se aplica la corrección referente a la presión de vapor del adsorbato, sino que ésta se considera igual a la del líquido libre. El método de cálculo propuesto constituye, pues, una notable mejora en la aplicación de la teoría de adsorción.

Las desviaciones observadas pueden atribuirse a que la extrapolación de la densidad del líquido en el punto de ebullición no representa adecuadamente la densidad de la capa adsorbida (116). En efecto, no existe razón teórica alguna para que la capa adsorbida haya de tener una densidad que cumpla la ecuación {46}, o cualquier otra de las anteriormente mencionadas, de modo que parece justificado intentar otra relación, aunque sea empírica, que ajuste mejor los resultados experimentales.

Dos factores, cualitativamente correctos, deben tenerse en con-  
sideración. En primer lugar, la influencia del campo de fuerza del adsorbente  
sobre la densidad de la capa adsorbida no tiene por qué limitarse a tempe-  
raturas superiores al punto de ebullición, sino que debe manifestarse en --  
todo el intervalo de temperaturas. Esto significa que, a cualquier temperatu-  
ra, la densidad del adsorbato debe ser mayor que la del líquido libre. En --  
segundo lugar, el efecto de la superficie es máximo cuando las moléculas ad-  
sorbidas se encuentran en la primera monocapa y se reduce cuando el volumen  
de la capa adsorbida aumenta y las moléculas de las capas superiores  
están más lejos de la superficie; esto significa que las propiedades de la ca-  
pa adsorbida son función también de su volumen W.

No hay modo de calcular cuantitativamente la magnitud en que --  
estos dos factores influyen en la densidad, de modo que se ha seguido un --  
procedimiento de tanteo para las parafinas. Se escogió una de ellas, el propano,  
como sustancia de referencia. Se fue cambiando de modo arbitrario la  
curva densidad-temperatura del líquido libre y, al mismo tiempo, se introdujo  
una función arbitraria de W en el cálculo de la densidad hasta que se obtuvo  
una curva característica satisfactoria. Las presiones de vapor se calcularon  
siempre por el método de la temperatura intermedia  $T_{\pi}$ , descrito --  
anteriormente.

Así se llega a la siguiente función de densidad de la capa adsorbida

$$\rho_{ads} = f(W) \left[ 0,7590 - 0,00095 (T-83,46) - \frac{6}{402,15-T} \right] \text{ a } T < T_B$$

{ 49 }

$$\rho_{ads} = f(W) \left[ 0,5837 - 1,1550 \times 10^{-3} (T-231,05) + 2 \times 10^{-6} (T-231,05)^2 \right] \text{ a } T_B < T < T_c$$

{ 50 }

El factor que depende del volumen de la capa adsorbida,  $f(W)$ , viene dado por

$$f(W) = 1 + 10^{-5} \frac{W_0 - W}{W} + 3 \times 10^{-8} \left( \frac{W_0 - W}{W} \right)^2 \quad \{51\}$$

donde  $W_0$ , es el volumen límite de adsorción, se ha extrapolado de la figura 53 y resulta ser igual a  $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

La curva densidad-temperatura definida por las ecuaciones {49} y {50} no difiere mucho de la correspondiente al propano líquido a  $T < T_B$ , ni de la tangente en el punto de ebullición a  $T > T_B$ . Por otra parte, el factor  $f(W)$  sólo difiere apreciablemente de la unidad para valores bajos de  $W$ . Sin embargo estas pequeñas diferencias bastan para producir un cambio en  $T_{\pi}$  y, consecuentemente, en el valor de  $p_0$  que se incluye en la ecuación {41}. Los dos efectos combinados, junto con la inclusión del factor  $f(W)$ , disminuyen las desviaciones y mejoran notablemente la curva característica.

Puede seguirse un método similar con las otras parafinas, pero de ello sólo resultaría un ajuste de curvas con muchos parámetros. Otro procedimiento, con más posibilidad de correlacionar datos de distintos adsorbatos, consiste en postular que, en compuestos de una misma serie homóloga, sobre el mismo adsorbente, puede aplicarse a todos ellos la misma relación entre la densidad de la capa adsorbida y la densidad del líquido. Siguiendo este razonamiento, se ajustó la relación  $\rho_{\text{ads}} / \rho_{\text{liq}}$ , para el propano, siendo  $\rho_{\text{ads}}$  la densidad de la capa adsorbida dada por las ecuaciones {49} y {50} con  $f(W) = 1$  y  $\rho_{\text{liq}}$  la densidad del propano líquido, a una función polinómica de la temperatura reducida  $T_R = T/T_c$ . La función resultante se usó para calcular la densidad de la capa adsorbida en las otras parafinas. Es decir, en todos los casos

$$\rho_{\text{ads}} / \rho_{\text{liq}} = f(T_R) = \sum K_i T_R^i \quad \{52\}$$

donde  $f(T_R)$  es siempre la misma función. Análogamente  $f(W)$  viene dado -- siempre por la ecuación {51}. Empleando estas funciones para la densidad -- y, siguiendo el método de la temperatura intermedia  $T_{if}$ , se han calculado -- las curvas características para las parafinas, representadas en la figura 54. Todas ellas muestran un acuerdo que puede considerarse satisfactorio. Excluyendo los puntos de la zona de condensación capilar, los puntos del tramo lineal se han ajustado a la ecuación {42}, resultando las constantes que figuran en la Tabla IX

TABLA IX

	$W_0/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\beta/\text{Kcal mol}^{-1}$	$\beta/T_c/\text{unidades arbi- trarias}$
Etano	0,13	0,597	0,994
Propano	0,13	0,727	1
n-Butano	0,13	0,841	1,007

De acuerdo con la ecuación 42,  $W_0$  es el límite de  $W$  cuando --  $\epsilon \rightarrow 0$ . Debe hacerse notar que correspondería al volumen de poro del adsor- bente si la ecuación {42} se cumpliera en todo el intervalo de  $\epsilon$ . En caso con- trario, no tiene por qué mantenerse esta correspondencia. Así, la regla de -- Gurvitsch da, para el volumen de poro, un valor de  $0,33 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ , muy distinto del obtenido con la ecuación {42}. Esta aparente contradicción se debe al -- hecho de que  $W_0$  es simplemente la ordenada en el origen de las representa- ciones  $\ln W$  frente a  $\epsilon$ , cuando esta representación es lineal. Cuando se pre- senta la condensación capilar, la curva característica se desvía hacia valo--

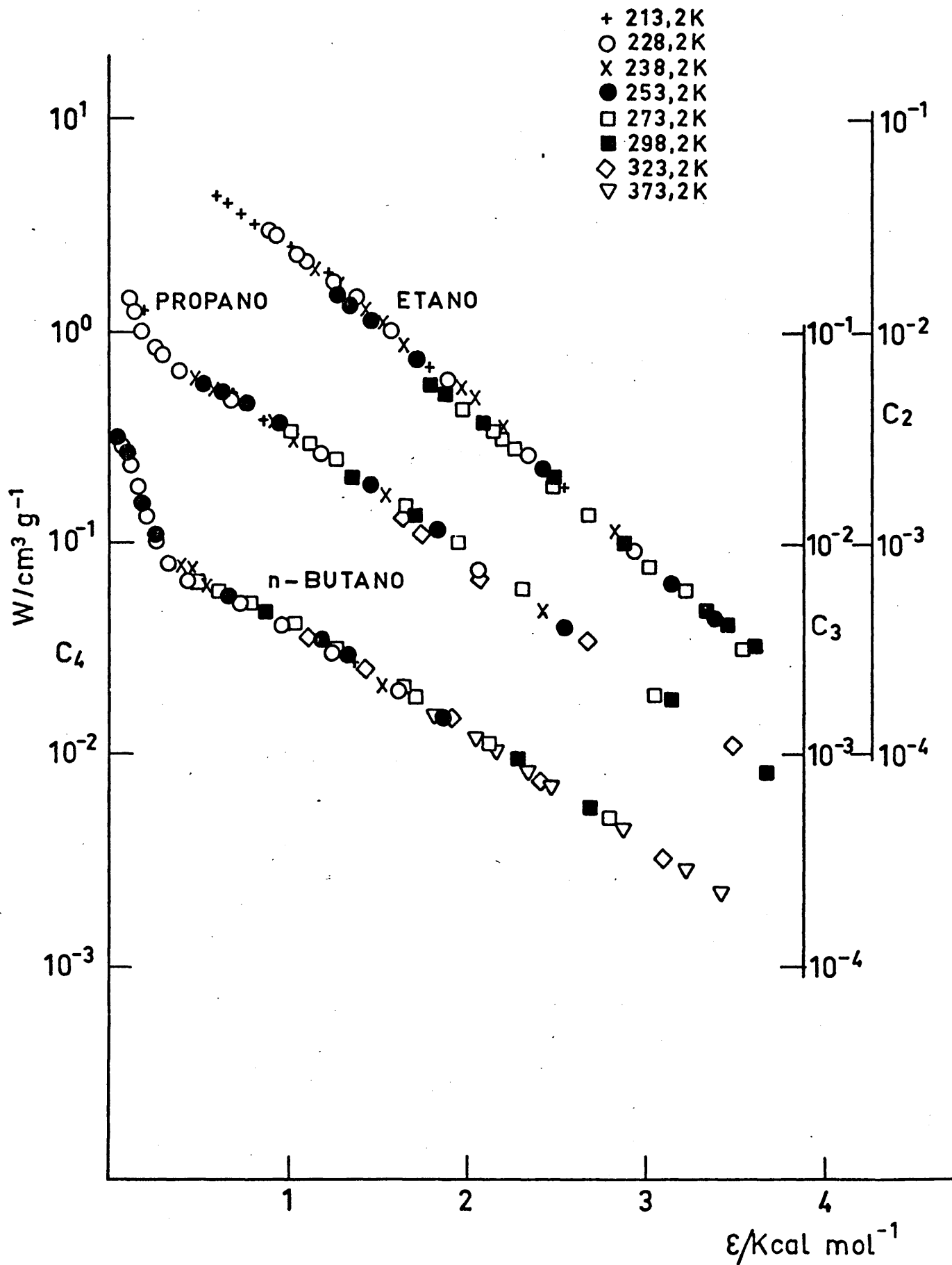


Fig. 54

res límites de  $W$  superiores a  $W_0$ . Así puede verse en la figura 44 que la zona curva para butano tiende a un valor de  $W_0$  que concuerda con el que se calcula de la regla de Gurvitsch.

Puede verse en la Tabla IX que los coeficientes de afinidad son -- proporcionales a las temperaturas críticas de los adsorbatos. En la última -- columna, figuran las relaciones  $\beta/T_c$  en unidades arbitrarias, asignando el -- valor unidad al correspondiente al propano. Puede verse que los valores -- para etano y n-butano difieren muy poco de la unidad. Se ha señalado anterior-- mente (109) que dicha proporcionalidad permite usar la temperatura crítica -- como un factor de escala para obtener una sola curva característica que corre-- lacione todos los datos de equilibrio de adsorción para estos gases. En la fi-- gura 55 aparece representada tal correlación, que engloba datos de equilibrio de etano, propano y n-butano. Tiene una porción lineal y otra, que se aparte de la recta, pero que sigue agrupando los datos de los tres adsorbatos. El -- tramo lineal se ha ajustado por mínimos cuadrados y la ecuación resultante es

$$W = 0,128 \exp(-494,6 \epsilon / T_c) \quad (53)$$

donde  $W$  viene dado en  $\text{cm}^3$  de líquido por gramo de adsorbente,  $\epsilon$  en  $\text{Kcal mol}^{-1}$  y  $T_c$  en K.

Puede concluirse, por tanto, que, mediante una función universal de la densidad, puede obtenerse una buena correlación de los datos de equili-- brio de adsorción. Esta función es de aplicación limitada a compuestos de una serie homóloga y no es válida, por tanto, para olefinas y acetileno, pero con-- duce a una ecuación única para la adsorción de varias sustancias en un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Por otra parte, los resultados obteni-- dos proporcionan cierta evidencia en el sentido de que la densidad de las ca-- pas adsorbidas obedece a relaciones similares a las ecuaciones {49}{50} y {51}.

PARAFINAS

- ETANO
- PROPANO
- n - BUTANO

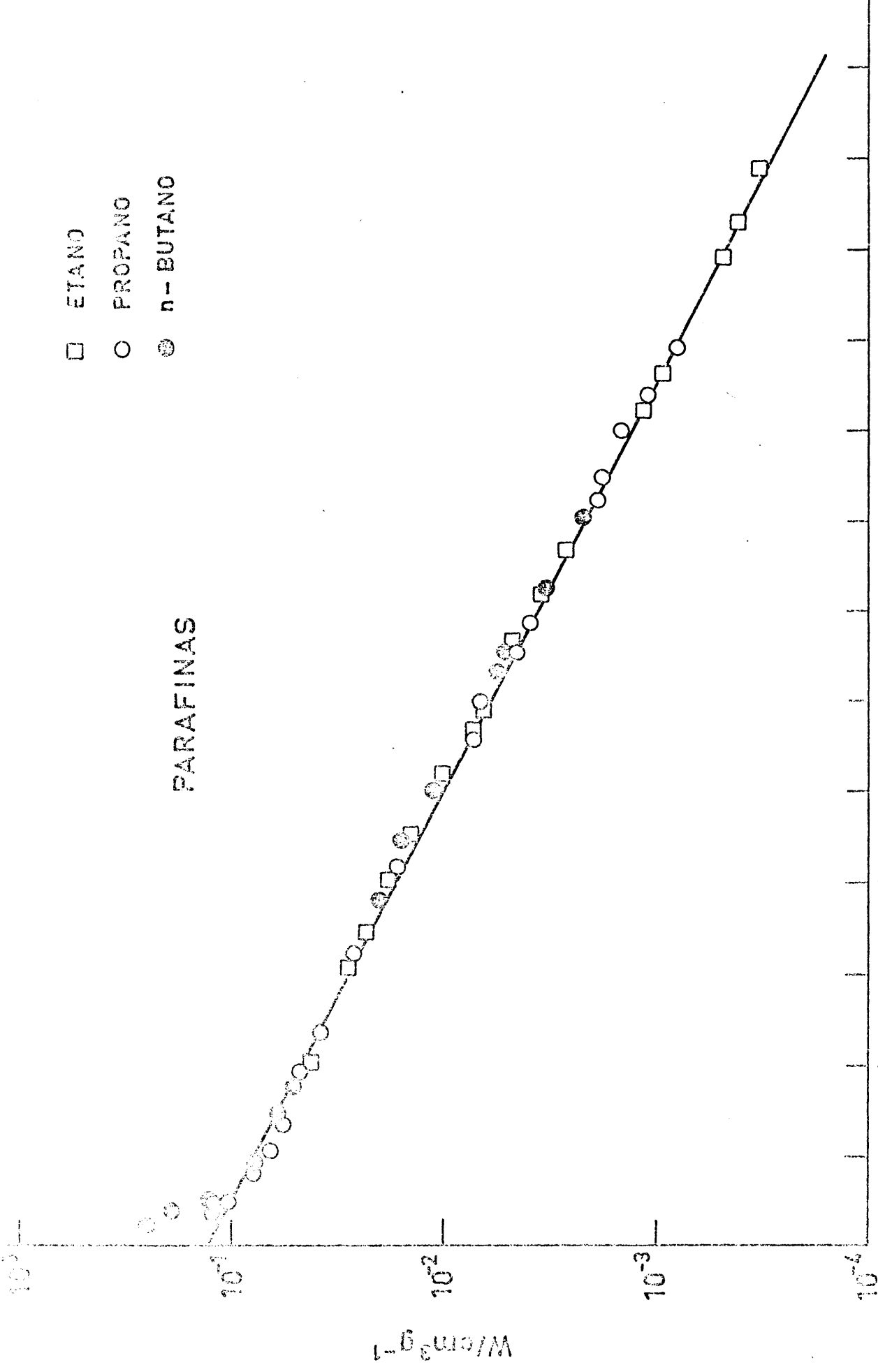


Fig. 55

#### IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES

#### IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES

---

- 1) Se ha montado y puesto a punto una técnica volumétrica para la determinación de isoterimas de adsorción. El sistema de medida de presión consiste en un manómetro de capacitancia, con dos cabezas manométricas que cubren los intervalos 0-10 y de 0-1000 mmHg respectivamente.
- 2) Usando dicha técnica experimental, se han determinado las isoterimas de adsorción de cuatro parafinas (metano, etano, propano y n-butano), tres olefinas (etileno, propileno y 1-buteno) y acetileno sobre un catalizador comercial de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- 3) Previamente, se ha procedido a la caracterización de dos muestras del catalizador tratadas a 500 y 800°C. Con esta finalidad se ha empleado una serie de técnicas experimentales, tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica, termogravimetría, análisis térmico diferencial, así como otras específicamente basadas en la adsorción: determinación de superficies específicas y distribución de volúmenes de poro.
- 4) El primer grupo de técnicas experimentales permite afirmar que el adsorbente tiene un grado de cristalinidad muy bajo, es térmicamente estable, posee un cierto contenido en agua superficial y grupos hidroxilo que depende del tratamiento térmico previo y tiene una textura que consiste en un agregado poco compacto de partículas irregulares.
- 5) La superficie específica BET de la muestra tratada a 800°C, empleada en todos los experimentos de adsorción, es de  $148\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Además del procedimiento BET, se han usado, en la determinación de la superficie específica de

ambas muestras los métodos  $t$  y  $v_g$ , estudiando las analogías y diferencias -- entre ambos, así como su aplicabilidad a este caso concreto. Ambos métodos -- permiten comprobar la ausencia de microporos.

6) Se han determinado isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a su temperatura de ebullición, en ambas muestras, para estudiar la distribución -- de volúmenes de poro. Las isotermas son mezcla de los tipos A y E de la cla-- sificación propuesta por de Boer. Se han aplicado al análisis de las isotermas los métodos de Pierce y Brunauer, no habiendo encontrado ventajas aprecia-- bles en este último, pese a una mayor elaboración. Ambos métodos coinciden -- en situar el tamaño de los poros en el rango de mesoporos. Las diferencias en la distribución de volúmenes de poro encontradas entre las dos muestras estu-- diadas son atribuibles a un proceso de sinterización.

7) El intervalo de temperaturas que se ha pretendido estudiar en la adsor-- ción de hidrocarburos ha sido, en todos los casos, de  $-60$  a  $400^{\circ}\text{C}$ . Sin em-- bargo, en olefinas y acetileno aparecen fenómenos de polimerización que obli-- gan a reducir el intervalo. Por otra parte, en los hidrocarburos de bajo pe-- so molecular, la adsorción a temperaturas altas es muy pequeña y la precisión experimental queda muy disminuída. En todos los demás casos, la determina-- ción de isotermas de adsorción se llevó a cabo en un intervalo de presiones de  $0-500$  mmHg, con especial dedicación a la región comprendida entre  $0$  y  $2-3$  -- mmHg, para explorar con más detalle la zona inicial de las isotermas.

8) Las isotermas de adsorción corresponden al tipo IV de la clasificación -- BDDT y son características de adsorción física. La parte final de las isoter-- mas permiten calcular un volumen de poros, en buen acuerdo con el calculado de la isotermas de nitrógeno

9) Los procesos de polimerización observados en olefinas y acetileno trans-- curren mediante un mecanismo en que intervienen iones carbonio. Las diferen--

cias encontradas en estos procesos sobre sílice, alúmina y sílice-alúmina -- son atribuibles a las diferencias en la naturaleza y la fuerza de los centros ácidos que estos sólidos poseen.

10) Las isosteras de adsorción presentan discontinuidades bruscas a temperaturas próximas a  $100^{\circ}\text{C}$ , consecuencia de la heterogeneidad de la superficie y de la adsorción preferente, según la temperatura, sobre diferentes -- partes de la misma.

11) Los calores isostéricos de adsorción tienen una magnitud característica de adsorción física. En una serie homóloga, su magnitud crece con el número de átomos de carbono de la cadena. Inicialmente, disminuyen acusadamente -- con el recubrimiento para hacerse prácticamente constantes a recubrimientos altos, lo que pone claramente de manifiesto la heterogeneidad superficial.

12) A recubrimientos bajos, los calores isostéricos de adsorción de las olefinas son mayores que los de las parafinas correspondientes. El único compuesto con enlace triple estudiado, acetileno, muestra un calor de adsorción más -- alto que la correspondiente olefina. Estos hechos se explican por una interacción específica entre los centros ácidos del sólido y los enlaces  $\pi$  de los -- compuestos insaturados. A recubrimientos altos los calores de adsorción -- siguen aproximadamente el mismo orden que los calores de licuefacción respectivos.

13) A presiones bajas, se adsorben en mayor cantidad los compuestos con un número mayor de átomos de carbono y, en compuestos con el mismo número de átomos de carbono, se adsorben más los más insaturados.

14) A presiones altas, el orden se invierte en las parejas n-butano-1-buteno, propano-propileno y etano-etileno, en determinadas condiciones de temperatu-

na, pasando a adsorberse en mayor cantidad el compuesto saturado. Estos hechos pueden interpretarse con ayuda de la ecuación de Kelvin para condensación capilar.

15) Cuando las isotermas se representan frente a la presión relativa, se observan cruces de las isotermas correspondientes a los compuestos de tres -- carbonos y a los términos homólogos con cuatro átomos de carbono. Puede encontrarse, para este fenómeno, una interpretación basada en la ecuación fundamental de adsorción propuesta por de Boer.

16) A bajas presiones, las cantidades de un determinado hidrocarburo adsorbidas por unidad de superficie son mayores en alúmina que en sílice-alúmina -- y en este adsorbente mayores que en sílice. Al aumentar la presión, se producen múltiples cruces de isotermas que obedecen a fenómenos de condensación capilar en poros y a la diferente estructura porosa de los adsorbentes.

17) Algunos modelos muy elaborados de adsorción física, capaces potencialmente de proporcionar gran información sobre el proceso de adsorción, no -- ajustan bien los resultados experimentales de este trabajo.

18) La ecuación BET permite calcular los valores de la capacidad de la monocapa y decidir en qué condiciones la adsorción transcurre en mono o en multicapa. Las áreas ocupadas por una molécula adsorbida en la monocapa completa, calculadas tomando como referencia el área obtenido con nitrógeno, -- concuerdan razonablemente con las encontradas por otros autores para adsorbentes similares. Los valores de la constante  $c$  son indicativos de una interacción adsorbente-adsorbato débil.

19) La ecuación de Freundlich ajusta bien los resultados obtenidos a recubrimientos por debajo de la zona de condensación capilar. Los valores de  $1/n$  --

encontrados indican que, en compuestos de bajo peso molecular, a temperaturas altas, los sistemas se aproximan al comportamiento predicho por la ley de Henry.

20) El modelo de Frenkel-Halsey-Hill ajusta los resultados en dos zonas distintas, la primera de ellas, influenciada por la heterogeneidad superficial. -- Pone también de manifiesto la mayor especificidad de la atracción del sólido -- hacia los compuestos insaturados.

21) Se ha aplicado una modificación a la teoría del potencial de adsorción encaminada a calcular presiones de vapor del adsorbato en el intervalo de temperaturas comprendido entre el punto de ebullición y el crítico, sobre una base más coherente con la densidad de la capa adsorbida en dicho intervalo. El método de cálculo empleado permite obtener curvas características que correlacionan bastante bien los datos experimentales, aunque persisten algunas desviaciones a temperaturas altas.

22) Para eliminar estas desviaciones, es preciso postular una densidad de la capa adsorbida ligeramente distinta de la obtenida por otros métodos. El fundamento del método es empírico, pero, una vez aplicado a una sustancia de referencia, puede extenderse sin modificación a compuestos de una misma serie -- homóloga.

23) Usando la temperatura crítica como factor de escala, puede obtenerse una curva característica única para etano, propano y butano. Igualmente se obtiene una ecuación que describe los datos de equilibrio de adsorción de los tres adsorbatos en un amplio intervalo de presiones y temperaturas.

APENDICE

TABLA A-I

METANO (Presiones Altas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213,19	1.439	0,107
213,17	2.884	0,166
213,15	12.490	0,654
213,41	22.931	1,166
213,03	34.118	1,612
213,44	43.215	1,988
212,98	53.192	2,398
212,97	63.994	2,791
228,25	2.087	0,074
228,20	8.849	0,284
228,29	17.376	0,552
228,22	26.476	0,819
228,25	37.233	1,119
228,27	46.744	1,383
228,27	55.836	1,618
228,29	65.473	1,863

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
238, 21	2. 079	0, 050
238, 21	13. 635	0, 285
238, 18	24. 642	0, 501
238, 16	41. 225	0, 833
238, 13	50. 124	0, 989
238, 23	60. 243	1, 165
238, 26	71. 006	1, 344
238, 59	2. 479	0, 065
238, 50	3. 195	0, 081
238, 20	15. 636	0, 350
253, 06	2. 586	0, 048
253, 08	3. 906	0, 041
253, 09	11. 219	0, 149
253, 10	25. 221	0, 323
253, 12	37. 516	0, 495
253, 11	47. 424	0, 627
253, 12	57. 420	0, 759
253, 11	67. 079	0, 888
273, 15	2. 186	0, 020
273, 15	7. 894	0, 062
273, 15	18. 508	0, 161

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
273, 15	26. 772	0, 245
273, 15	29. 878	0, 268
273, 15	40. 619	0, 363
273, 15	51. 187	0, 448
273, 15	61. 607	0, 532
273, 15	70. 071	0, 604
298, 16	2. 043	0, 029
298, 16	11. 217	0, 081
298, 16	19. 746	0, 141
298, 16	28. 234	0, 194
298, 16	36. 890	0, 245
298, 16	47. 562	0, 300
298, 16	55. 907	0, 346
298, 16	64. 431	0, 392
323, 13	1. 953	0, 008
323, 13	9. 527	0, 045
323, 13	15. 456	0, 070
323, 13	24. 059	0, 108
323, 13	31. 266	0, 140
323, 13	39. 703	0, 180
323, 13	48. 891	0, 228
323, 13	54. 926	0, 266
323, 13	61. 569	0, 298

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
373,16	2.191	0,008
373,18	18.889	0,059
373,16	28.988	0,077
373,19	38.311	0,104
373,14	47.754	0,132
373,19	57.352	0,168
373,19	67.204	0,191

TABLA A-II

---

METANO (Presiones Bajas)

---

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 11	27, 9	0, 007
213, 14	53, 2	0, 009
213, 12	78, 3	0, 010
213, 12	110, 7	0, 012
213, 11	133, 5	0, 015
213, 09	166, 5	0, 017
213, 18	190, 6	0, 018
213, 15	237, 1	0, 020
213, 09	268, 6	0, 022
228, 25	19, 9	0, 004
228, 20	36, 4	0, 005
228, 12	55, 8	0, 006
228, 15	70, 7	0, 007
228, 17	100, 5	0, 008
228, 21	119, 7	0, 008
228, 17	154, 2	0, 009
228, 12	176, 7	0, 010

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
228, 13	225, 9	0, 011
228, 20	253, 3	0, 012
228, 15	279, 5	0, 013
228, 16	295, 0	0, 014

TABLA A-III

---

ETANO (Presiones Altas )

---

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 13	686	0, 694
213, 02	4. 106	2, 540
213, 11	8. 699	4, 465
213, 03	16. 202	6, 995
213, 09	24. 995	9, 238
213, 13	41. 396	12, 606
213, 14	49. 065	13, 935
213, 08	59. 776	15, 523
213, 11	68. 537	16, 635
228, 15	709	0, 343
228, 16	2. 719	0, 976
228, 16	7. 420	2, 252
228, 15	14. 638	3, 796
228, 14	22. 848	5, 267
228, 14	30. 492	6, 499
228, 14	41. 736	8, 067
228, 14	47. 020	8, 765

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
228, 14	60. 978	10, 386
228, 15	66. 556	10, 943
238, 21	1. 566	0, 420
238, 30	2. 646	0, 648
238, 14	8. 302	1, 720
238, 23	20. 652	3, 501
237, 97	29. 390	4, 628
238, 13	22. 907	3, 776
238, 06	30. 757	4, 735
238, 16	40. 892	5, 859
238, 18	55. 144	7, 258
238, 16	60. 769	7, 792
238, 13	69. 394	8, 556
238, 13	3. 506	0, 842
238, 13	6. 053	1, 295
238, 13	9. 757	1, 941
238, 11	13. 359	2, 498
238, 13	15. 386	2, 782
238, 15	21. 879	3, 670
238, 14	23. 760	3, 924
238, 13	26. 387	4, 239

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
253,01	893	0,156
253,09	1.469	0,230
253,10	2.213	0,334
253,09	5.030	0,672
253,15	6.266	0,806
253,16	10.099	1,212
253,17	11.685	1,359
253,19	18.304	1,995
253,19	25.507	2,618
253,17	35.085	3,392
253,00	42.397	3,958
253,09	52.825	4,692
253,05	60.803	5,242
252,99	67.640	5,708
273,15	3.893	0,272
273,15	5.519	0,368
273,15	7.248	0,475
273,15	11.826	0,753
273,15	15.435	0,963
273,15	1.393	0,110
273,15	2.653	0,206
273,15	7.414	0,491
273,15	10.492	0,654
273,15	13.753	0,824

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
273, 15	17. 828	1, 084
273, 15	19. 321	1, 191
273, 15	20. 848	1, 345
273, 15	25. 462	1, 488
273, 15	17. 366	1, 068
273, 15	24. 177	1, 438
273, 15	31. 555	1, 806
273, 15	38. 591	2, 144
273, 15	40. 991	2, 256
273, 15	43. 424	2, 367
273, 15	48. 935	2, 612
273, 15	50. 762	2, 688
273, 15	52. 521	2, 778
273, 15	36. 351	2, 039
273, 15	41. 970	2, 290
273, 15	54. 065	2, 843
273, 15	69. 650	3, 507
273, 15	73. 469	3, 672
298, 15	2. 933	0, 108
298, 15	3. 863	0, 134
298, 15	4. 732	0, 159
298, 17	10. 410	0, 348

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
298, 20	11. 610	0, 394
298, 17	19. 095	0, 619
298, 17	20. 581	0, 676
298, 13	30. 701	0, 937
298, 14	40. 471	1, 218
298, 10	49. 083	1, 449
298, 16	57. 899	1, 685
298, 17	66. 045	1, 894
298, 17	67. 449	1, 937
323, 15	10. 799	0, 219
323, 23	12. 638	0, 251
323, 30	24. 199	0, 444
323, 18	25. 943	0, 483
323, 21	4. 059	0, 083
323, 20	10. 318	0, 199
323, 13	11. 311	0, 223
323, 12	22. 371	0, 413
323, 14	24. 117	0, 444
323, 20	35. 313	0, 634
323, 14	45. 578	0, 808
323, 12	47. 131	0, 841
323, 19	57. 246	0, 996
323, 17	66. 795	1, 105

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
373, 13	3. 573	0, 015
373, 17	13. 298	0, 071
373, 13	24. 041	0, 146
373, 12	33. 513	0, 218
373, 10	45. 453	0, 303
373, 13	52. 395	0, 351
373, 08	61. 367	0, 413
373, 07	68. 309	0, 458
473, 65	3. 739	0, 015
473, 40	14. 200	0, 046
473, 40	26. 229	0, 084
473, 65	38. 052	0, 118
473, 40	46. 517	0, 146
473, 40	56. 901	0, 171
473, 65	68. 360	0, 199
573, 40	2. 266	0, 004
573, 40	11. 886	0, 015
573, 28	22. 525	0, 024
573, 40	36. 106	0, 049
573, 15	47. 341	0, 065
572, 90	58. 076	0, 081

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
672,90	24.588	0,021
673,15	38.171	0,037
672,90	50.478	0,050
673,15	61.246	0,063
672,90	74.032	0,073

TABLA A-IV

ETANO (Presiones Bajas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213,14	9,1	0,022
213,12	28,2	0,051
213,20	51,3	0,081
213,12	88,2	0,128
213,21	151,3	0,187
213,14	217,0	0,255
213,12	263,9	0,300
213,09	304,6	0,336
228,91	25,8	0,022
228,92	63,5	0,045
228,93	102,6	0,066
228,95	137,9	0,086
228,95	184,6	0,106
228,95	227,5	0,126
228,97	278,3	0,145

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
237,97	32,4	0,019
237,98	79,9	0,037
237,99	126,9	0,053
238,00	183,9	0,069
238,00	235,3	0,084
238,00	292,6	0,101
253,15	2,4	0,004
253,22	46,0	0,014
253,22	111,5	0,026
253,20	168,6	0,035
253,17	193,3	0,039
253,17	223,5	0,044
253,15	250,6	0,048
253,15	285,3	0,053
273,15	58,9	0,009
273,15	103,3	0,013
273,15	151,3	0,015
273,15	189,3	0,019
273,15	235,5	0,023
273,15	277,4	0,026

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
298,16	10,6	0,002
298,16	13,6	0,003
298,16	14,8	0,003
298,17	18,6	0,003
298,17	57,3	0,005
298,17	69,3	0,006
298,17	106,9	0,007
298,18	153,5	0,008
298,17	177,3	0,009
298,17	227,3	0,012
298,17	262,9	0,014
298,18	286,7	0,014

TABLA A-V

---

PROPANO (Presiones Altas)

---

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 09	1. 326	3, 813
213, 06	4. 744	11, 717
213, 15	18. 588	23, 433
213, 17	7. 044	14, 687
213, 18	18. 908	24, 762
213, 17	24. 661	36, 505
228, 16	16. 890	14, 021
228, 17	41. 261	22, 826
228, 16	52. 285	29, 889
228, 15	57. 306	35, 784
228, 16	60. 455	41, 538
228, 12	799	2, 200
228, 13	5. 670	8, 005

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
228, 19	5. 562	7, 851
228, 19	17. 586	14, 288
228, 17	33. 253	19, 416
228, 19	45. 134	24, 712
228, 19	52. 349	30, 402
238, 06	695	1, 342
238, 05	4. 509	4, 916
238, 04	11. 365	8, 869
238, 01	25. 328	13, 520
237, 99	41. 222	17, 030
238, 09	55. 926	20, 216
238, 18	12. 854	9, 397
238, 00	34. 399	15, 562
238, 00	16. 125	10, 764
238, 00	40. 652	16, 950
238, 19	61. 429	21, 635
237, 97	70. 010	24, 732
252, 85	1. 241	1, 142
252, 90	5. 114	3, 271
252, 92	10. 718	5, 464

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
252, 90	18. 275	7, 781
252, 86	29. 605	10, 398
252, 85	41. 935	12, 555
252, 79	55. 872	14, 552
252, 90	70. 578	16, 352
273, 15	1. 239	0, 527
273, 15	4. 954	1, 633
273, 15	9. 682	2, 728
273, 15	16. 332	4, 032
273, 15	23. 833	5, 281
273, 15	33. 581	6, 704
273, 15	43. 796	8, 015
273, 15	54. 610	9, 232
273, 15	61. 586	9, 960
298, 16	1. 142	0, 210
298, 16	2. 834	0, 466
298, 16	11. 795	1, 547
298, 16	22. 527	2, 633
298, 16	33. 054	3, 562
298, 18	45. 081	4, 517
298, 19	57. 609	5, 449
298, 16	68. 186	6, 193

$T/K$	$P/N \text{ m}^{-2}$	$V/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
323, 13	3. 654	0, 278
323, 19	12. 834	0, 866
323, 11	23. 030	1, 443
323, 20	33. 034	1, 765
323, 13	43. 408	2, 275
323, 16	54. 613	2, 788
323, 18	65. 545	3, 277
373, 01	3. 579	0, 088
373, 01	14. 357	0, 328
373, 03	26. 223	0, 588
372, 99	37. 971	0, 813
373, 01	48. 650	1, 012
373, 01	59. 963	1, 207
373, 03	70. 905	1, 412
473, 15	2. 799	0, 016
473, 15	13. 822	0, 012
473, 15	4. 246	0. 004
472, 90	16. 303	0. 078
473, 03	28. 163	0, 143
473, 40	41. 140	0, 197
473, 15	55. 062	0, 276
473, 15	68. 348	0, 339

TABLA A-VI

---

PROPANO (Presiones Bajas)

---

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 23	5, 0	0, 121
213, 10	11, 3	0, 229
213, 20	19, 0	0, 337
213, 20	31, 2	0, 451
213, 10	38, 5	0, 573
213, 13	74, 9	0, 910
213, 18	87, 0	1, 003
213, 23	97, 0	1, 081
213, 15	121, 3	1, 258
213, 18	161, 3	1, 509
213, 20	201, 5	1, 768
213, 15	230, 6	1, 918
213, 15	245, 3	2, 045
213, 15	300, 2	2, 328
213, 14	8, 3	0, 218
213, 12	25, 2	0, 440
213, 05	90, 1	1, 055

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
228, 14	27, 5	0, 203
228, 12	73, 7	0, 425
228, 17	95, 9	0, 519
228, 17	127, 4	0, 613
228, 14	156, 2	0, 705
228, 12	187, 7	0, 796
228, 19	241, 3	0, 970
228, 14	294, 1	1, 110
238, 05	10, 0	0, 056
238, 04	27, 2	0, 114
238, 11	87, 0	0, 275
238, 13	129, 7	0, 372
238, 13	180, 6	0, 462
238, 11	225, 9	0, 549
238, 07	273, 5	0, 633
238, 05	315, 3	0, 714
253, 15	17, 4	0, 042
253, 16	25, 6	0, 055
253, 15	32, 1	0, 064
253, 15	46, 5	0, 085
253, 16	61, 9	0, 114
253, 16	102, 3	0, 187

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
253, 15	157, 9	0, 247
253, 15	197, 5	0, 326
253, 15	236, 2	0, 363
253, 15	322, 9	0, 449
273, 15	21, 3	0, 024
273, 15	53, 3	0, 048
273, 15	93, 9	0, 067
273, 15	154, 6	0, 094
273, 15	206, 6	0, 118
273, 15	234, 6	0, 131
273, 15	285, 9	0, 153
298, 16	33, 7	0, 014
298, 16	67, 0	0, 023
298, 15	101, 5	0, 030
298, 15	120, 6	0, 034
298, 15	158, 6	0, 038
298, 15	183, 3	0, 043
298, 15	217, 7	0, 050
298, 15	265, 9	0, 059
298, 15	314, 3	0, 067

TABLA A-VII

BUTANO (Presiones Altas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213,20	163	6,594
213,10	1.747	19,613
213,10	2.571	32,471
213,20	2.987	47,199
213,18	3.458	63,320
228,07	305	4,850
228,08	2.141	12,281
228,10	4.078	15,967
228,07	5.224	19,246
228,02	6.224	24,658
228,07	7.091	32,420
228,06	7.795	43,711
228,01	8.500	57,236
228,02	9.300	70,394

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
238, 15	5. 430	14, 141
238, 15	8. 461	18, 667
238, 15	10. 540	23, 060
238, 18	12. 360	30. 712
238, 17	13. 324	38. 872
238, 09	14. 168	48, 063
238, 16	15. 409	57, 932
238, 18	16. 819	67, 270
238, 18	22. 540	75, 896
238, 18	22. 936	84, 323
238, 10	254	2, 284
238, 17	753	4, 730
238, 14	1. 355	7, 188
238, 15	2. 431	9, 783
238, 12	3. 879	12, 220
238, 15	5. 972	14, 666
238, 15	7. 535	16, 945
238, 15	10. 193	21, 945
253, 14	10. 436	13, 083
253, 18	24. 531	25, 738
253, 15	27. 752	33, 877
253, 18	28. 898	38, 032
253, 15	29. 890	42, 243
253, 16	30. 560	46, 851

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
253, 17	31.653	51,499
253, 15	33.405	61,042
253, 18	37.406	69,649
253, 19	39.703	71,032
253, 12	42.068	71.938
253, 12	45.028	73,774
253, 14	45.746	75,464
253, 17	46.002	76,872
253, 15	927	3,523
253, 14	2.748	6,854
253, 13	3.699	8,118
253, 13	9.907	13,301
253, 19	12.473	14,645
253, 21	16.766	17.227
253, 14	19.001	19,070
253, 19	23.807	23,237
253, 18	24.248	25,402
253, 17	26.844	30,874
253, 17	27.768	34.778
273, 15	1.755	2,577
273, 15	4.259	4,655
273, 15	8.303	7,027
273, 15	7.172	6,458
273, 15	13.205	9,184

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
273, 15	20.024	11, 308
273, 15	28.901	13, 421
273, 15	35.523	15. 157
273, 15	39.376	16. 251
273, 15	44.789	17. 984
273, 15	47.997	19, 194
273, 15	57.223	23. 337
273, 15	2.737	3, 604
273, 15	14.282	9. 590
273, 15	33.601	14. 578
273, 15	44.713	17, 734
273, 15	58.044	23, 561
273, 15	519	1, 139
273, 15	3.817	4, 458
273, 15	14.933	9, 752
273, 15	25.681	12. 697
273, 15	37.011	15. 476
273, 15	45.516	17. 927
273, 15	1.741	2, 634
298, 08	2.054	1, 208
298, 12	4.102	2, 060
298, 15	11.693	4, 390

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
298, 12	25. 345	7, 317
298, 06	35. 586	8, 967
298, 15	44. 660	10, 203
298, 15	49. 450	10, 807
298, 15	55. 651	11, 608
298, 16	67. 078	12, 861
323, 14	2. 737	0, 677
323, 09	7. 736	1, 568
323, 12	17. 691	3, 016
323, 12	25. 045	3, 959
323, 10	28. 402	4, 332
323, 12	36. 402	5, 167
323, 12	39. 344	5, 522
323, 11	48. 666	6, 392
323, 11	52. 000	6, 725
323, 10	59. 404	7, 290
323, 13	62. 365	7, 523
323, 11	65. 993	7, 732
373, 29	7. 454	0, 425
373, 29	9. 565	0, 540
373, 35	15. 402	0, 830
373, 36	19. 377	1, 025

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
373, 30	27. 136	1, 379
373, 28	32. 179	1, 600
373, 29	42. 109	2, 009
373, 29	48. 115	2, 269
373, 31	58. 709	2, 663
373, 29	64. 687	2, 905
472, 90	11. 323	0, 139
473, 15	20. 908	0, 260
472, 90	22. 108	0, 270
472, 90	33. 571	0, 423
473, 15	34. 967	0, 450
473, 15	48. 642	0, 544
473, 15	50. 290	0, 480
472, 90	61. 304	0, 616
472, 90	62. 598	0, 641
572, 65	8. 779	0, 033
573, 40	17. 771	0, 081
573, 15	26. 987	0, 125
573, 15	37. 131	0, 174
573, 15	48. 102	0, 238
572, 65	57. 887	0, 301
572, 65	65. 610	0, 364

$\tau/\text{K}$	$P/\text{N m}^{-2}$	$V/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
673, 15	23. 160	0, 019
673, 15	25. 067	0, 019
673, 15	37. 500	0, 039
673, 15	39. 525	0, 048
673, 15	50. 359	0, 065
673, 15	52. 078	0, 075
674, 15	66. 531	0, 113
672, 65	67. 943	0, 125
673, 15	68. 886	0, 161

TABLA A-VIII

BUTANO (Presiones Bajas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 15	3, 5	0, 633
213, 15	6, 8	1, 011
213, 15	11, 8	1, 411
213, 15	19, 7	1, 943
213, 15	30, 9	2, 506
213, 13	40, 2	3, 042
213, 18	55, 6	3, 608
213, 15	71, 6	4, 169
213, 18	92, 7	4, 760
228, 19	0, 5	0, 205
228, 11	6, 3	0, 379
228, 14	10, 3	0, 525
228, 08	18, 1	0, 862
228, 13	26, 4	1, 062
228, 13	33, 0	1, 229
228, 15	54, 0	1, 614
228, 17	68, 6	1, 843

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
220,16	79,7	2,034
228,08	111,6	2,473
220,15	136,6	2,792
228,16	162,9	3,057
238,02	19,0	0,533
238,04	60,5	1,161
238,06	110,9	1,732
238,07	164,6	2,280
238,08	241,3	2,777
238,04	311,7	3,284
253,11	34,6	0,336
253,12	56,0	0,528
253,09	96,5	0,773
253,07	154,5	1,021
253,10	213,8	1,268
253,12	260,7	1,520
253,19	350,6	1,767
273,15	53,1	0,167
273,15	102,1	0,301
273,15	246,2	0,590

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
273, 15	24, 4	0, 100
273, 15	51, 2	0, 181
273, 15	121, 4	0, 358
273, 15	218, 9	0, 508
273, 15	286, 6	0, 628
298, 25	115, 0	0, 122
298, 17	230, 1	0, 213
298, 17	394, 1	0, 337
298, 23	36, 8	0, 047
298, 17	69, 9	0, 083
298, 15	157, 4	0, 152
298, 14	197, 4	0, 183
298, 14	228, 1	0, 206
298, 15	289, 3	0, 251

TABLA A-IX

ETILENO (Presiones Altas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 18	666	2,701
213, 18	2.753	5,082
213, 13	7.167	7,508
213, 15	11.964	9,046
213, 13	17.983	10,430
213, 13	21.839	11,229
213, 15	28.292	12,265
213, 15	37.004	13,424
213, 18	41.681	13,990
213, 13	47.986	14,691
213, 10	58.219	15,641
213, 18	63.149	16,036
213, 18	68.939	16,509
228, 16	1.599	2,904
228, 16	12.990	6,881
228, 14	19.167	8,056
228, 16	22.729	8,609

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
228, 16	32. 654	9, 895
228, 16	37. 251	10, 419
228, 21	45. 029	11, 194
228, 12	48. 881	11, 522
228, 14	53. 441	11, 920
228, 13	63. 596	12, 700
238, 09	629	1, 131
238, 12	1. 773	1, 949
238, 12	4. 803	3, 339
238, 15	9. 578	4, 736
238, 14	19. 785	6, 541
238, 09	31. 689	8, 001
238, 12	38. 252	8, 638
238, 11	46. 504	9, 395
238, 14	55. 983	10, 152
238, 15	59. 302	10, 560
238, 15	64. 987	10, 769
253, 17	469	0, 580
253, 18	1. 174	0, 987
253, 19	2. 909	1, 651
253, 18	7. 024	2, 686
253, 21	14. 880	3, 984

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
253,22	23.597	5,083
253,15	28.419	5,570
253,13	34.334	6,180
253,21	47.291	7,182
253,21	52.876	7,570
253,06	59.165	8,015

TABLA A-X

ETILENO (Presiones Bajas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 32	3, 5	0, 273
213, 24	9, 6	0, 423
213, 28	16, 9	0, 519
213, 31	25, 7	0, 620
213, 22	46, 0	0, 814
213, 28	73, 6	1, 004
213, 28	104, 2	1, 189
213, 25	141, 9	1, 368
213, 25	183, 3	1, 529
213, 22	228, 6	1, 688
213, 25	272, 6	1, 836
228, 14	1, 8	0, 157
228, 15	7, 7	0, 238
228, 16	13, 7	0, 291
228, 18	20, 0	0, 335
228, 17	29, 7	0, 386
228, 14	36, 1	0, 428

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
228, 18	58, 2	0, 518
228, 17	84, 9	0, 614
228, 18	144, 7	0, 782
228, 15	184, 5	0, 865
228, 18	226, 2	0, 945
228, 15	259, 7	1, 012
228, 18	290, 3	1, 078
238, 36	16, 2	0, 219
238, 36	43, 8	0, 316
238, 29	81, 1	0, 412
238, 33	107, 1	0, 460
238, 33	124, 6	0, 500
238, 26	173, 3	0, 583
238, 31	221, 7	0, 627
238, 36	248, 9	0, 662
238, 27	304, 1	0, 735
253, 41	29, 7	0, 172
253, 35	61, 3	0, 223
253, 33	96, 5	0, 270
253, 33	127, 7	0, 302
253, 37	210, 6	0, 375
253, 36	243, 0	0, 403
253, 38	264, 6	0, 424
253, 42	322, 3	0, 465

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
273,15	22,9	0,103
273,15	88,2	0,155
273,15	139,9	0,178
273,15	159,9	0,191
273,15	176,6	0,201
273,15	210,2	0,218
273,15	247,9	0,235
298,15	8,5	0,052
298,09	39,0	0,077
298,17	78,9	0,095
298,20	109,5	0,105
298,18	137,9	0,110
298,16	165,8	0,118
298,16	209,8	0,129
298,15	235,9	0,129
298,15	282,1	0,135

TABLA A-XI

PROPILENO (Presiones Altas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 20	1. 277	9, 465
213, 15	5. 588	14, 740
213, 15	12. 381	18, 825
213, 15	17. 714	21. 623
213, 10	20. 702	23, 725
213, 20	25. 931	27, 917
213, 15	28. 578	30, 985
213, 18	30. 352	33, 417
213, 15	32. 739	38, 824
213, 15	35. 251	45, 045
213, 20	37. 118	51, 293
228, 13	1. 039	7, 067
228, 14	5. 316	11, 542
228, 12	12. 617	14, 656
228, 13	18. 035	16, 354
228, 10	21. 872	17, 405
228, 13	28. 044	19, 090

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
228, 11	36. 918	21, 414
228, 16	49. 486	25, 555
228, 13	54. 396	27, 695
228, 19	62. 234	32, 226
238, 14	575	4, 312
238, 14	6, 200	9, 889
238, 12	16. 186	13, 155
238, 24	10. 471	11, 671
238, 05	22. 822	14, 933
238, 04	33. 581	16, 947
238, 18	11. 473	11, 598
238, 18	26. 859	15, 367
238, 18	37. 298	17, 256
238, 12	45. 072	18, 671
238, 14	49. 655	19, 432
238, 18	56. 096	20, 512
238, 18	64. 677	22, 028
253, 22	1. 482	4, 319
253, 11	5. 558	7, 157
253, 11	10. 739	9, 039

<u>T/K</u>	<u>P/N in<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
253, 12	18. 499	10, 916
253, 13	23. 692	11. 867
253, 13	33. 755	13, 388
253, 13	38. 788	14, 054
253, 13	47. 681	15, 086
253, 13	51. 403	15, 515
253, 12	60. 108	16, 418
253, 09	69. 304	17, 342
273, 15	1. 215	2, 216
273, 15	10. 423	6, 068
273, 15	18. 851	7, 765
273, 15	24. 019	8, 545
273, 15	31. 384	9, 469
273, 15	40. 165	10, 429
273, 15	48. 838	11, 243
273, 15	57. 700	11, 963
273, 15	64. 893	12, 510
298, 14	2. 085	1, 402
298, 14	4. 879	2, 282
298, 14	13. 057	3, 921
298, 13	13. 160	3, 910
298, 13	25. 360	5, 498

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
298, 13	33. 297	6, 282
298, 14	36. 383	6, 565
298, 13	46. 380	7, 323
298, 11	54. 668	7, 887
298, 12	65. 447	8, 585
323, 18	1. 826	0, 659
323, 21	3. 694	0, 963
323, 11	9. 484	1, 771
323, 16	12. 285	2, 099
323, 11	18. 337	2, 697
323, 09	25. 715	3, 314
323, 19	32. 675	3, 829
323, 19	41. 611	4, 406
323, 17	48. 795	4, 842
323, 20	57. 931	5, 336
323, 10	64. 661	5, 658
373, 17	2. 062	0, 240
373, 16	4. 887	0, 368
373, 18	13. 053	0, 735
373, 19	20. 294	1, 021
373, 17	27. 998	1, 307
373, 19	35. 871	1, 583

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
373, 19	37.602	1,624
373, 17	48.659	1,971
373, 17	50.998	2,011
373, 17	58.639	2,237
373, 18	60.573	2,307
373, 20	62.461	2,367

TABLA A-XII

---

PROPILENO (Presiones Bajas)

---

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 10	3, 2	1, 292
213, 15	18, 6	2, 656
213, 18	32, 6	3, 300
213, 20	56, 1	3, 980
213, 15	85, 8	4, 595
213, 15	129, 8	5, 240
228, 13	7, 4	1, 031
228, 13	13, 7	1, 328
228, 10	21, 3	1, 579
228, 20	46, 3	2, 157
228, 17	63, 7	2, 459
228, 18	134, 5	3, 297
228, 14	172, 9	3, 592
228, 20	203, 1	3, 841
228, 11	290, 3	4, 402

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
237,95	7,9	0,735
238,25	24,5	1,183
238,23	52,0	1,654
238,18	72,7	1,897
238,20	151,9	2,564
238,17	191,5	2,806
238,18	227,9	3,008
238,18	308,9	3,463
253,09	20,0	0,630
253,09	78,6	1,156
253,09	75,8	1,145
253,09	72,7	1,132
253,10	95,5	1,265
253,09	115,9	1,374
253,10	170,2	1,620
253,10	216,2	1,807
253,10	259,9	1,961
253,10	369,3	2,301
273,15	0,3	0,084
273,15	14,9	0,299
273,15	29,4	0,393
273,15	49,2	0,490

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
273, 15	75, 3	0, 587
273, 15	104, 9	0, 684
273, 15	142, 6	0, 774
273, 15	175, 9	0, 863
273, 15	214, 6	0, 949
273, 15	251, 5	1, 032
273, 15	291, 7	1, 107
298, 12	14, 8	0, 171
298, 13	46, 0	0, 245
298, 14	87, 5	0, 314
298, 15	122, 3	0, 361
298, 15	157, 7	0, 397
298, 15	225, 0	0, 471
298, 15	250, 3	0, 498
298, 15	275, 3	0, 517
298, 15	320, 6	0, 557

TABLA A-XIII

---

1-BUTENO (Presiones Altas)

---

T/K	P/N m <sup>-2</sup>	V/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
213, 25	308	11, 174
213, 15	1. 949	18, 622
213, 30	2. 854	25, 151
213, 13	3. 371	32, 377
213, 30	3. 775	42, 317
213, 24	4. 031	51, 356
213, 23	4. 218	59, 936
228, 15	58	4, 852
228, 19	975	11, 379
228, 21	1. 977	13, 732
228, 18	5. 045	19, 652
228, 13	6. 632	24, 122
228, 20	7. 680	28, 976
228, 12	8. 339	34, 003
228, 11	9. 683	44, 935
228, 12	10. 461	56, 310

$T/K$	$P/N \text{ m}^{-2}$	$V/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
238, 13	1. 290	9, 964
238, 16	5. 880	15, 343
238, 19	10. 436	20, 097
238, 11	12. 474	23, 818
238, 13	14. 274	26, 779
238, 13	15. 962	33, 599
238, 20	16. 745	36, 493
238, 11	17. 525	44, 487
253, 10	230	4, 048
253, 13	2. 997	9, 840
253, 17	9. 575	13, 827
253, 17	18. 711	17, 715
253, 17	23. 845	20, 866
253, 16	28. 638	25. 271
253, 16	31. 465	29. 403
253, 17	33. 299	33, 273
253, 17	34. 882	37, 060
273, 15	1. 332	5, 072
273, 15	13. 334	11, 208
273, 15	33. 968	15, 067
273, 15	48. 277	18, 511

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
273, 15	20. 053	12, 590
273, 15	49. 168	18, 574
273, 15	54. 386	20, 124
273, 15	57. 265	21, 227
273, 15	62. 791	24, 599
273, 15	301	2, 420
273, 15	1. 706	5, 252
273, 15	4. 559	7, 622
273, 15	19. 286	12, 614
273, 15	2. 279	5, 945
273, 15	11. 993	10, 727
298, 15	2. 818	3, 890
298, 15	17. 070	8, 241
298, 16	29. 789	10, 205
298, 15	37. 622	11, 338
298, 15	48. 015	12, 532
298, 15	57. 839	13, 595
298, 15	68. 339	14. 669

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
323,15	3.290	2,294
323,12	15.152	5,076
323,15	26.017	6,572
323,12	39.996	8,113
323,10	48.350	8,823
323,10	55.864	9,518
323,13	65.015	10,179
323,13	68.419	10,465
373,04	1.076	0,352
373,06	2.185	0,531
373,06	3.854	0,757
373,05	10.031	1,402
373,06	16.727	1,990
373,05	22.719	2,444
373,06	27.944	2,809
373,06	38.094	3,415
373,06	45.484	3,896
373,05	55.221	4,371
373,05	58.237	4,557
373,05	61.472	4,763
373,05	71.384	5,196

TABLA A-XIV

1-BUTENO (Presiones Bajas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213,23	0,5	1,309
213,12	2,6	2,535
213,10	6,1	3,758
213,17	14,4	5,026
213,15	31,6	6,328
213,15	61,4	7,577
228,13	3,0	1,137
228,14	9,0	2,398
228,18	22,4	3,608
228,14	48,1	4,836
228,13	97,3	6,056
228,19	140,2	6,651
228,19	189,0	7,274

$T/K$	$P/N \text{ m}^{-2}$	$V/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
238,05	4,1	1,088
238,09	16,8	2,185
238,06	27,5	2,723
238,03	43,0	3,291
238,05	64,1	3,865
238,06	97,0	4,468
238,07	139,7	5,025
238,07	194,2	5,605
238,10	258,7	6,176
238,10	361,3	6,760
253,17	8,5	0,776
253,19	14,9	1,145
253,23	24,5	1,536
253,12	43,7	2,013
253,12	68,2	2,514
253,22	172,2	3,571
253,11	11,3	1,077
253,13	52,4	2,154
253,12	126,2	3,142
253,13	174,9	3,572
253,13	227,0	4,018
253,15	254,3	4,238
253,15	291,8	4,419

$T/K$	$P/N\ m^{-2}$	$V/cm^3\ g^{-1}$
273,15	13,3	0,648
273,15	42,0	1,096
273,15	90,6	1,560
273,15	125,3	1,826
273,15	167,0	2,045
273,15	274,9	2,535
273,15	0,9	0,211
273,15	5,3	0,426
273,15	13,0	0,639
273,15	24,0	0,847
273,15	49,2	1,132
273,15	75,8	1,429
298,15	19,2	0,319
298,15	81,4	0,644
298,15	110,6	0,740
298,15	143,3	0,835
298,15	159,0	0,884
298,15	199,9	1,013
298,15	227,9	1,058
298,15	250,2	1,093
298,15	274,2	1,173

TABLA A-XV

ACETILENO (Presiones Altas)

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
213, 21	1. 282	8, 748
213, 15	3. 923	11, 628
213, 15	7. 722	13, 842
213, 15	13. 805	16, 071
213, 18	18. 620	17, 516
213, 16	25. 610	19, 006
213, 15	30. 068	19, 900
213, 14	37. 080	21, 130
213, 14	48. 082	22, 767
213, 14	54. 295	23, 589
213, 13	62. 549	24, 669
221, 01	1. 375	7, 482
220, 82	6. 719	11, 474
220, 86	11. 644	13, 439
220, 79	15. 982	14, 614
220, 86	21. 476	15, 868
220, 77	24. 913	16, 521

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></u>
220, 90	31. 506	17, 679
220, 85	35. 486	18, 284
220, 85	41. 139	19, 083
220, 84	49. 127	20, 111
220, 89	58. 893	21, 224
228, 12	1. 866	7, 266
228, 16	17. 922	13, 451
228, 16	37. 808	16, 540
228, 17	46. 633	17, 591
228, 13	55. 212	18, 536
228, 17	67. 580	19, 681
228, 14	121	3, 039
228, 14	2. 719	8, 306
228, 14	8. 005	11, 155

TABLA A-XVI

---

ACETILENO (Presiones Bajas)

---

T/K	P/N m <sup>-2</sup>	V/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
213,24	1,3	0,815
213,27	5,8	1,621
213,17	12,3	2,105
213,16	22,9	2,619
213,19	40,0	3,134
213,19	66,2	3,678
213,22	104,3	4,259
213,22	170,9	4,865
213,25	241,9	5,379
213,19	330,6	5,909
220,32	4,1	1,244
220,37	14,4	1,870
220,29	37,7	2,532
220,40	70,7	3,113
220,35	123,5	3,721
220,31	187,5	4,239
220,28	271,5	4,773

<u>T/K</u>	<u>P/N m<sup>-2</sup></u>	<u>V/cm<sup>3</sup> q<sup>-1</sup></u>
228, 18	6, 2	1, 240
228, 24	20, 2	1, 803
228, 17	51, 7	2, 396
228, 13	7, 4	1, 307
228, 19	67, 5	2, 557
228, 17	115, 3	3, 077
228, 19	194, 6	3, 614
228, 19	285, 9	4, 058

BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

1. - A. V. KISELEV : Disc Faraday Soc. 52,14 (1971)
2. - B. C. LIPPENS y J. J. STEGGERDA : en "Physical and Chemical -- Aspects of Adsorbents and Catalysts" (Ed. B. G. Linsen), Academic - Press 1970
3. - N. D. PARKYNS y K. S. W. SING : en "Colloid Science", Chem. Soc. Specialist Periodical Reports, Vol. 2, 1973
4. - J. R. ANDERSON : "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press 1975
5. - A. P. KARNAUKHOV : en "Core Structure and Properties of Materials" (Ed. S. Modry). Academia, Praga, 1974
6. - J. H. de BOER : en "Structure and Properties of Porous Materials" -- (Eds. D. H. Everett y F. H. Stone), Butterworths, 1958
7. - H. P. BOEHM : Adv. Catalysis 16,179 (1966)
8. - M. L. HAIR : "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry". M. Dekker, New York, 1967
9. - K. TANABE : "Solid Acids and Bases", Academic Press 1970
10. - A. V. KISELEV y V. I. LYGIN : "Infrared Spectra of Surface Compounds" John Wiley & Sons, New York, 1975
11. - L. FORNI : Catalysis Rev. 8,65 (1973)
12. - A. RUIZ PANIEGO y M. BROTAS DE CARVALHO : An. Quim. (Madrid) 67,705 (1971); ibid. 69,951 (1973)
13. - A. RUIZ PANIEGO y J. M. GUIL PINTO : An. Quim. (Madrid) 69,1247 - (1973); ibid. 72,620 (1976); ibid. 73, 1067 (1977)
14. - A. RUIZ PANIEGO y J. M. GUIL PINTO : J. Colloid Interface Sci. - - 57, 166 (1976)

15. - A. PEREZ BOADA : Trabajo de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid (1976)
16. - J. A. FELIPE BRIONES : Trabajo de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid (1977)
17. - S. BRUNAUER, P. H. EMMETT y E. J. TELLER : J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
18. - S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. S. DEMING y E. TELLER : J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
19. - B. C. LIPPENS, B. G. LINSEN y J. H. DE BOER : J. Catalysis 3, 32 (1964)
20. - B. C. LIPPENS y J. H. DE BOER : J. Catalysis 4, 39 (1965)
21. - J. H. DE BOER, B. G. LINSEN y TH. J. OSINGA : J. Catalysis 4, 643 (1965)
22. - J. C. P. BROEKHOFF y J. H. DE BOER : en "Surface Area Determination" (Eds. D. H. Everett y R. H. Otewill), Butterworths 1970
23. - J. C. P. BROEKHOFF y B. G. LINSEN : en "Physical and Chemical - - Aspects of Adsorbents and Catalysts" (Ed. B. G. Linsen), Academic - - Press 1970
24. - G. G. SHULL : J. Am. Chem. Soc. 70, 1405 (1948)
25. - D. A. PAYNE y K. S. W. SING : Chem. Ind. 918 (1969)
26. - K. S. W. SING : Chem. Ind. 1520 (1968)
27. - D. ALDCROFT, G. C. BYE, J. G. ROBINSON y K. S. W. SING : J. - Appl. Chem. 18, 301 (1968)
28. - K. S. W. SING : en "Surface Area Determination" (Eds. D. H. Everett y R. H. Otewill), Butterworths 1970
29. - K. S. W. SING : en "Colloid Science", Chem. Soc. Specialist Periodical Reports, Vol. 1, 1973
30. - K. S. W. SING : Ber. Bunsen Phys. Chem. 79, 724 (1975)

31. - A. LECLOUX, TH. J. OSINGA y R. S. MIKHAIL : Discusiones a los trabajos de J. H. de Boer y de K. S. W. Sing en "Surface Area Determination", Butterworths 1970
32. - R. E. DAY y G. D. PARFITT : Trans. Faraday Soc. 63,708 (1967)
33. - S. BRUNAUER, R. SH. MIKHAIL y E. E. BODOR : J. Colloid Interface Sci. 24,451 (1967)
34. - R. SH. MIKHAIL, S. BRUNAUER y E. E. BODOR : Colloid Interface Sci. 26,45 (1968)
35. - M. M. DUBININ : en "Pore Structure and Properties of Materials" - (Ed. S. Modry), Academia, Praga, 1974
36. - D. M. YOUNG y A. D. CROWELL : "Physical Adsorption of Gases". Butterworths 1962
37. - S. J. GREGG y K. S. W. SING : "Adsorption, Surface Area and - - Porosity", Academic Press 1967
38. - J. SKALNY, E. E. BODOR y S. BRUNAUER : J. Colloid Interface Sci. 37,476 (1971)
39. - D. H. EVERETT, G. D. PARFITT, K. S. W. SING y R. WILSON : J. Appl. Chem. Biotechnol. 24,199 (1974)
40. - D. H. EVERETT : en "The Solid-Gas Interface" (Ed. E. A. Flood), Marcel Dekker 1967
41. - D. H. EVERETT y J. M. HAYNES : en "Colloid Science", Chem. -- Soc. Specialist Periodical Reports, Vol. 1, 1973
42. - R. W. CRANSTON y F. A. INKLEY : Adv. Catalysis 9, 143 (1957)
43. - G. HALSEY : J. Chem. Phys. 16,931 (1948)
44. - E. P. BARRETT, L. G. JOYNER y P. P. HALENDA : J. Am. Chem. - Soc. 73,373 (1951)
45. - A. WHEELER : en "Catalysis", (Ed. P. H. Emmett) Vol. 2, Reinhold 1955
46. - C. PIERCE : J. Phys. Chem. 57, 64, 149 (1953)

47. -- D. DOLLIMORE y G. R. HEAL : J. Appl. Chem. 14, 109 (1964)
48. -- W. B. INNES : Analyt. Chem. 29, 1069 (1957)
49. -- R. SH. MIKHAIL, S. BRUNAUER y E. E. BODOR : J. Colloid Interface Sci. 26, 54 (1968)
50. -- E. E. BODOR, I. ODLER y J. SKALNY : J. Colloid Interface Sci. 32, 367 (1970)
51. -- E. E. BODOR, J. SKALNY, S. BRUNAUER, J. HAGYMASSY y -- H. YUDENFREUND : J. Colloid Interface Sci. 34, 560 (1970)
52. -- S. BRUNAUER : en "Surface Area Determination" (Eds. D. H. Everett y R. H. Otewill), Butterworths 1970
53. -- S. BRUNAUER : en "Pore Structure and Properties of Materials" -- (Ed. S. Modry), Academia, Praga, 1974
54. -- S. BRUNAUER : Pure Appl. Chem. 88, 401 (1976)
55. -- A. V. KISELEV : en "The Structure and Properties of Porous -- Materials" (Eds. D. H. Everett y F. S. Stone), Butterworths 1958
56. -- D. H. EVERETT y J. H. HAYNES : Z. Physik. Chem. 97, 301 (1975)
57. -- J. H. DYMOND y E. P. SMITH : "The Virial Coefficients of Gases. A Critical Compilation" Clarendon Press. Oxford (1969)
58. -- R. J. CVETANOVIC y Y. AMENOMIYA : Adv. Catalysis 17, 103 -- (1967)
59. -- D. BETHELL y V. GOLD : "Carbonium Ions". Academic Press 1967
60. -- L. H. LITTLE : "Infrared Spectra of Adsorbed Species". Academic Press 1966
61. -- J. B. PERI y R. B. HANNAN : J. Phys. Chem. 64, 1526 (1960)
62. -- J. B. PERI : J. Phys. Chem. 69, 211 (1965); ibid. 69, 220 (1965)
63. -- S. G. HINDIN y S. W. WELLER : J. Phys. Chem. 60, 1501 (1956)
64. -- J. B. PERI : J. Phys. Chem. 70, 3168 (1970)

65. - C. OKKERSE : en "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents -- and Catalysis". (Ed. B. G. Linsen)
66. - T. L. HILL : J. Chem. Phys. 17, 520 (1949)
67. - D. H. EVERETT : Trans. Faraday Soc. 46, 492 (1950)
68. - Y. Y. HUANG : J. Catalysis 25, 131 (1972)
69. - J. KOUBEK; J. PASEK y J. VOLF : J. Colloid Interface Sci. 51, 491 (1975)
70. - S. ROSS y J. P. OLIVIER : "On Physical Adsorption". Interscience (1964)
71. - J. H. DE BOER : "The Dynamical Character of Adsorption" Clarendon Press 1953
72. - R. W. GALLANT : "Physical Properties of Hydrocarbons". Gulf -- Publishing Co. Ouston, Texas 1968
73. - R. C. WILHOIT y B. J. ZWOLINSKI : "Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Componds". Evans Press, Fort Worth, Texas 1971
74. - A. V. KISELEV : Dis. Faraday Soc. 40, 205 (1965)
75. - S. J. GREGG : en "MTP International Review of Science". Vol. 7. -- "Surface Chemistry and Colloids". (Ed. M. Kerker). Butterworths - 1972
76. - F. GIACOBBE, L. A. G. AYLMORE y W. A. STEELE : J. Colloid-Interface Sci. 38, 277 (1972)
77. - W. A. STEELE : "The Interaction of Gases with Solid Surfaces". - Pergamon Press 1974
78. - W. K. LEWIS, E. R. GILLILAND, B. CHERTOW y W. P. CADOGAN: Ind. Eng. Chem. 42, 1326 (1950)
79. - C. POTTER y M. V. SUSSMAN : Ind. Eng. Chem. 49, 1763 (1957)
80. - A. W. FRANCIS : Ind. Eng. Chem. 49, 1779 (1957)

81. - C. T. SCIANCE, C. P. COLVER y C. M. SLIEPCEVICH :Hydrocarbon Process 46, 173 (1967)
82. - C. H. SMITH y G. THODOS : A. I. Ch. E. Journal 6, 569 (1960)
83. - A. M. P. TANS : Hydrocarbon Process 45, 142 y 160 (1966)
84. - W. R. SMITH y R. A. BEEBE : Ind. Eng. Chem. 41, 1431 (1949)
85. - D. O. HAYWARD y B. M. W. TRAPNELL : "Chemisorption", - - - Butterworths 1974
86. - V. PONEC, Z. KNOR y S. CERNY : "Adsorption on Solids", - - - Butterworths 1974
87. - J. A. BARKER y D. H. EVERETT : Trans. Faraday Soc. 58, 1608 - (1962)
88. - N. N. AVGUL, A. G. BEZUS, E. S. DOBROVA y A. V. KISELEV: J. Colloid Interface Sci. 42, 486 (1973)
89. - J. H. COLE, D. H. EVERETT, C. T. MARSHALL, A. RUIZ PANIEGO, J. C. POWL y F. RODRIGUEZ-REINOSO : J. C. S. Faraday I, 2154 (1974)
90. - A. V. KISELEV : en "Molecular Sieves Zeolites-II, Advan. Chem. - Ser. (Ed. R. F. Gould) Vol 102, Washington D. C. 1970
91. - L. A. GARDEN y G. L. KINGTON : Proc. Roy. Soc. A 234, 24 (1956)
92. - L. A. GARDEN, G. L. KINGTON y W. LAING : Proc. Roy. Soc. A - 234, 35 (1956)
93. - S. BRUNAUER : "The Adsorption of Gases and Vapors". Princeton -- University Press 1945
94. - A. L. McCLELLAN y H. F. HARNBERGER : J. Colloid Interface -- Sci. 23, 577 (1967)
95. - A. S. RUSSELL y C. N. COCHRAN : Ind. Eng. Chem. 42, 1332 (1950)
96. - P. FEJES, J. KIRALY y G. SCHAY : Z. Anorg. Allgem. Chem. - - 300, 72 (1959)

97. - R. T. DAVIS, T. W. DE WITT y P. H. EMMETT : J. Phys. Chem. 51, 1232 (1947)
98. - L. ALZAMORA y J. CORTES : J. Colloid Interface Sci. 56, 347 (1976)
99. - C. PIERCE : J. Phys. Chem. 63, 1076 (1959); ibid. 64, 1184 (1960)
100. - A. C. ZETTLEMOYER : J. Colloid Interface Sci. 28, 343 (1968)
101. - M. M. DUBININ : Chem. Rev. 60, 235 (1960)
102. - M. M. DUBININ : Pure Appl. Chem. 10, 309 (1965)
103. - B. P. BERING, M. M. DUBININ y V. V. SERPINSKY : J. Colloid - - Interface Sci. 21, 378 (1966); ibid. 38, 185 (1972)
104. - M. M. DUBININ : en "Chemistry and Physics of Carbons". (Ed. P. L. Walker). Vol. 2. M. Dekker, New York 1966
105. - M. M. DUBININ : J. Colloid Interface Sci. 23, 487 (1967)
106. - M. M. DUBININ y V. A. ASTAKHOV : en "Molecular Sieves Zeolites-III" Advan. Chem. Ser. (Ed. R. F. Gould). Vol. 102. Washington D. C. 1970
107. - R. J. GRANT y M. MANES : Ind. Eng. Chem. Fundamen. 3, 221 (1964)
108. - W. H. COOK y D. BASMADJIAN : Canad. J. Chem. Eng. 42, 146 (1964)
109. - K. F. LOUGHLIN y D. M. RUTHVEN : J. Colloid Interface Sci. 39, 331 (1972)
110. - G. THODOS : Ind. Eng. Chem. 42, 1514 (1950)
111. - R. D. GOODWIN : J. Res. Nat. Bun. Stand. Sect. A, 74, 655 (1970)
112. - R. PRYDZ y R. D. GOODWIN : J. Chem. Thermodyn. 4, 127 (1972)
113. - B. C. Y. LU, J. A. RUETHER, C. HSi y C. H. CHIU : J. Chem. Eng. Data, 18, 241 (1973)
114. - R. E. CARLSON y G. THODOS : AI Che E Journal 17, 899 (1971)
115. - T. R. DAS, C. O. REED y P. T. EUBANK : J. Chem. Eng. Data 18, 244 (1973)
116. - J. M. GUIL y A. RUIZ PANIEGO : J. Colloid Interface Sci. 62, 350 -- (1977)