

UCH - Fc
LIC - 10
F 74
Ced

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

ADSORCION DE PROPILENO SOBRE η
ALUMINA A DISTINTAS TEMPERATURAS

INFORME DE INVESTIGACION PARA OPTAR
AL TITULO DE LICENCIADO EN QUIMICA

BLANCA ESCOBAR MIGUEL

SANTIAGO-CHILE

1975

A REYNALDO

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos al Profesor Sr. Sergio Droguett C. del Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, profesor guía de este trabajo, quién con su gran experiencia y constante preocupación y apoyo hizo posible la realización de esta investigación.

También quiero destacar mi reconocimiento a los Profesores de la Facultad de Ciencias, Srs. Armando Alvarado, Luis Sepúlveda y Ramón Soto quienes calificaron este informe y realizaron constructivas críticas.

Es mi deseo dejar especial constancia de las facilidades que me otorgaron los profesores Raúl Barnett, Sergio Droguett y Alvaro González en su calidad de Directores del Departamento de Tecnología Química y los Profesores Jorge Valenzuela, Carlos Andrade, Irma Crivelli y Guillermo Ferraudi del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias para realizar los estudios conducentes a esta Licenciatura.

Finalmente hago llegar mis agradecimientos a todo el personal del Departamento de Tecnología Química quién de una manera u otra facilitaron la labor realizada y muy especialmente a la Sra. María Cristina Soto quién pacientemente escribió los borradores y la versión final de este texto.

BLANCA ESCOBAR MIGUEL

I N D I C E

	Pág.
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	
1.- ANTECEDENTES GENERALES	1
1.1. Adsorción	1
1.2. Cromatografía	6
1.3. Alúminas	10
1.4. Determinación de las Isotermas	11
2.- ESTUDIO EXPERIMENTAL	15
2.1. Equipo	15
2.2. Método de Operación	19
2.3. Reactivos	20
3.- RESULTADOS	21
3.1. Determinación de las Isotermas	21
3.2. Determinación del calor isostérico de adsorción	41
3.3. Determinación de la superficie de la alúmina	45
4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS	47
4.1. Adsorción de Propileno sobre eta alúmina	47
4.2. Método Cromatográfico	48
5.- CONCLUSIONES	49
BIBLIOGRAFIA	50
ANEXO I	52
Ejemplo de cálculo de la isoterma de adsorción	
ANEXO II	53
Determinación del calor isostérico de adsorción	
ANEXO III	54
Cálculo del área de la eta alúmina	
Curva de calibración del Registrador	56
Curva de Desorción	57
Diagrama de Rayos X de Bayerita	58
Diagrama de Rayos X de eta alúmina	59

R E S U M E N

Las reacciones químicas en fase gaseosa que se producen en presencia de un catalizador sólido, (catálisis heterogénea) lo hacen debido a la adsorción de los gases sobre la superficie del catalizador. En este trabajo se determina la adsorción de propileno sobre eta alúmina, la que se usa como catalizador en la reacción de hidrogenación de propileno. Vergara (1). El objeto de este estudio es poder explicar la disminución en la conversión del propileno al aumentar la temperatura más allá de los 180°C. Vergara (1), supone que esta disminución en la conversión puede deberse a una disminución en la adsorción del propileno sobre la eta-alúmina (catalizador) al aumentar la temperatura.

La adsorción de propileno sobre eta alúmina se estudia por el método cromatográfico, usando como adsorbato el propileno y la eta alúmina como relleno de la columna cromatográfica.

El método cromatográfico tiene una gran ventaja sobre el método estático porque se puede trabajar a mayor temperatura que la ambiente y además por su rapidez en la obtención de la isoterma de adsorción.

Se encontró tal como se esperaba que la adsorción disminuye a medida que se aumenta la temperatura.

Se determinó el calor isostérico de adsorción el que resultó bastante bajo, por lo cual se debe pensar que la adsorción que se produce debe ser física.

Haciendo uso de la ecuación de la isoterma de Langmuir se determinó la superficie de la alúmina.

Para este trabajo fue necesario construir el equipo en el laboratorio.

Además la alúmina utilizada también debió prepararse.

I N T R O D U C C I O N

Las alúminas se han usado durante mucho tiempo como adsorbente para separar hidrocarburos. Es así como en 1954 Burdet-Berthold y Mouratoff (10), separan casi cuantitativamente naftenos y parafinas de compuestos aromáticos, olefinas, etc; haciéndolos pasar a través de columnas rellenas por alúmina y sílica.

Trabajos sobre adsorción de propano en alúminas, No buyoshi e Ikeve (11) en 1953 y Rimpel et al, (12) en 1967, han de mostrado que la adsorción sobre lechos fijos de alúmina puede ser controlada por la transferencia de masa interna de las moléculas desde la superficie externa de las partículas de adsorbente, al in terior de estas partículas.

También se conocen trabajos de adsorción de propile no sobre sílica gel, Goluber et al (13); propileno sobre alúmina, Amenomiya y Cvetanovic (14) y Taylor et al (15), en los cuales se determina el tipo de interacción entre el hidrocarburo y el óxido correspondiente.

La adsorción se mide comúnmente por métodos estáticos.

Como una forma de minimizar la descomposición que sufren los hidrocarburos por efecto de la temperatura en el método estático P.E.Eberly (16) en 1961 utiliza el método de adsorción cromatográfica para medir adsorción de n-butano a altas temperaturas sobre sólidos porosos. En este sistema de flujo el tiempo de contacto del hidrocarburo con la superficie del sólido puede ser muy corto, de es ta manera se disminuye y más aún se puede eliminar la reacción de des composición del hidrocarburo. La relación entre la forma del perfil de concentración en cromatografía de elución y la isoterma de adsorción ha sido discutida en artículos relacionados con la teoría de cro matografía líquida, Wilson (17) De Vault (18), Glueckauf (19), Wicke (20) ha calculado los frentes de purga también en la fase gaseosa a partir de la isoterma de adsorción.

En el presente trabajo se usó el método de flujo para medir la adsorción de propileno sobre eta alúmina de esta manera se trabajó a altas temperaturas sin el inconveniente de que se descompu siera el propileno por un prolongado contacto con la eta alúmina.

1. ANTECEDENTES GENERALES

1.1. ADSORCION

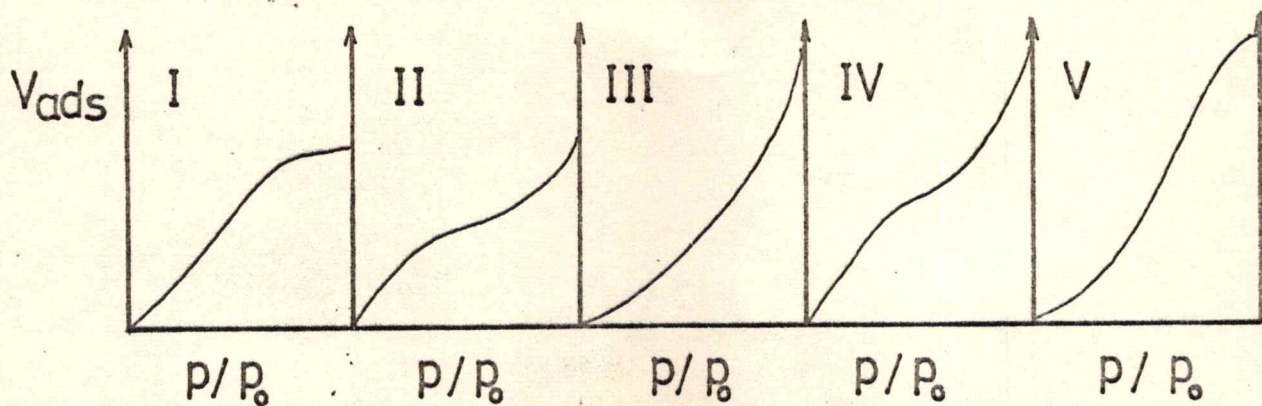
Cuando un gas se puede retener en forma de una película sobre un sólido se dice que está adsorbido sobre el sólido.

La adsorción así resultante se clasifica como física si solamente involucra fuerzas de Van der Waals y química si entre el sólido y el gas ocurre una transferencia de electrones.

Al poner en contacto un sólido que ha sido previamente evacuado, con un gas; se puede detectar un aumento progresivo en el peso del sólido, el cual es primero muy rápido y luego más lento, después de un cierto tiempo, minutos u horas, el peso llega a ser constante. En tal experimento el sólido es el adsorbente y el vapor o gas el adsorbato.

Las medidas de adsorción a temperatura fija se pueden graficar versus presión del gas y se obtiene la Isoterma de adsorción (3). En los últimos años se han hecho miles de isotermas y el examen de los resultados indica que la mayoría de los gráficos concuerdan con una de las 5 curvas (2) de la Fig. 1.

FIG. 1 ISOTERMAS DE ADSORCION



- V_{ads} = volumen adsorbido
- P_0 = presión de vapor del gas
- P/P_0 = presión relativa del gas

La cantidad de gas o vapor adsorbido por un adsorbente depende no solamente de la presión del gas sino también de la temperatura T , la naturaleza del gas y la naturaleza del sólido.

Así:

$$x = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad (1)$$

donde la forma de la función puede ser altamente compleja y en general no es posible predecirla a priori. Sin embargo, se pueden hacer algunas generalizaciones considerando el efecto producido al variar uno de los parámetros y manteniendo constantes los otros. Así al aumentar la temperatura se reduce la adsorción a una presión dada para un cierto par adsorbato-adsorbente. Por termodinámica elemental esto implica que la adsorción debe ser un proceso exotérmico.

La cantidad adsorbida es proporcional a la extensión de la superficie de sólido expuesta al gas y por lo tanto a la superficie específica del sólido. La magnitud de la superficie específica está enormemente influenciada por el modo de preparación del sólido y aún para la misma sustancia química, puede variar en cientos de metros cuadrados por gramo de sólido.

El Calor de Adsorción

La adsorción es un proceso exotérmico. Este comportamiento se puede explicar considerando la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

ΔG = Energía libre de adsorción

ΔH = Entalpía de adsorción

ΔS = Entropía de adsorción

T = Temperatura de adsorción

Si la adsorción tiene lugar espontáneamente, entonces la energía libre debe disminuir durante el proceso así que ΔG debe tener un valor negativo, además ΔS será negativo, pues las moléculas del adsorbato deben tener menor libertad en el estado adsorbido que en el gaseoso. Por lo tanto, por la ecuación (2) ΔH debe ser negativo, es decir, el proceso debe ser exotérmico.

Desorción, el proceso inverso a la adsorción, debe ser por lo tanto endotérmico.

Adsorción Física o Fisisorción

La adsorción física corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre las moléculas gaseosas y las del sólido.

Se produce por atracciones entre dipolos inducidos o permanentes por lo cual recibe el nombre de adsorción de Van der Waals.

Se puede considerar a la adsorción física como una condensación del gas sobre el sólido.

Adsorción Química o Quimisorción

La adsorción química corresponde a una interacción de tipo química. Los electrones experimentan reordenamiento al producirse la interacción semejante al de una reacción química.

Existen algunos criterios para distinguir en forma experimental si se tiene adsorción física o adsorción química.

Uno es el calor de adsorción; en la adsorción física el calor liberado es generalmente inferior a 6-8 Kcal/mol en cambio, en la adsorción química el calor liberado es del orden de 15-20 Kcal/mol.

Un segundo criterio es la velocidad de adsorción; para poder aplicarlo es necesario conocer previamente la estructura del sólido. Si se trata de sólidos no porosos la distinción es fácil, la adsorción física es casi instantánea, en cambio, la adsorción química, siendo un fenómeno que requiere energía de activación, como la reacción química, es más lenta. En los sólidos porosos este criterio es más difícil de aplicar, ya que el llenado de los poros en la adsorción física también es un proceso relativamente lento que puede confundirse con la quimisorción.

Otro criterio es la Temperatura de adsorción, la adsorción física se produce siempre en las proximidades de la temperatura a la cual el gas se encuentra en condiciones de condensarse, es decir, a la presión de vapor del gas, la adsorción química en cambio, se produce a temperaturas más altas.

Es conveniente usar estos criterios en conjunto para decidir la naturaleza de la adsorción.

MODELOS DE LA ADSORCIÓN DE UN GAS SOBRE UN SÓLIDO

Los modelos más importantes y de uso más frecuentes son:

Modelo de Langmuir

Supone tres postulados básicos:

- a) Cada molécula al adsorberse en la superficie está unida a un si tío activo muy definido y cada sitio acepta sólo una molécula.
- b) La adsorción es un proceso dinámico, constituido por dos acciones opuestas: condensación de moléculas en la superficie del sólido y evaporación de moléculas desde el sólido hacia la fase gaseosa. Cuando la velocidad de estos dos efectos se igualan, se alcanza el equilibrio.
- c) El calor de adsorción no varía con la superficie cubierta (superficie homogénea).

Estos postulados se pueden resumir en la ecuación:

$$y = k \theta = \frac{aP}{1 + bP}$$

$$a = kb$$

$$b = \frac{k_1}{k_2}$$

θ = fracción de superficie total que está cubierta por moléculas ad sorbidas en un instante cualquiera.

k_1 = constante específica de la velocidad de adsorción

k_2 = constante específica de la velocidad de desorción

P = presión

Modelo BET (2)

Sus autores Brunauer, Emmett y Teller ampliaron las ideas básicas de Langmuir. A esta teoría se le denomina también teo ría de las multicapas.

Sus postulados son:

- a) La condensación del gas en la superficie del sólido se efectúa en multicapas. Existen simultáneamente capas con una, dos o tres mo léculas.
- b) La superficie cubierta con una capa, dos capas, etc. es constante.
- c) En el equilibrio la velocidad de condensación es igual a la de eva poración.

- d) El calor desprendido al adsorberse la primera capa corresponde al calor de adsorción. Los calores producidos al condensarse la segunda capa sobre la primera, la tercera sobre la segunda, etc. corresponden al calor de condensación.
- e) La superficie del sólido es homogénea.

La ecuación que representa estos postulados, es la ecuación BET, para un número infinito de capas:

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

P = presión del gas

P^o = presión de vapor del gas

V = volumen de gas que cubre totalmente la superficie del sólido

V_m = volumen necesario para formar una monocapa

C = e^{- $\frac{E_i - EL}{RT}$} = (similar al de la expresión de Arrhenius)

E_i-EL = diferencia de calores de condensación para diferentes capas

Mecanismos de Quimisorción

La quimisorción involucra un desplazamiento de electrones entre el adsorbente y el átomo o molécula del adsorbato. El grado de desplazamiento difiere considerablemente de acuerdo a la naturaleza del sólido y del adsorbato. Por un lado, el átomo de adsorbato puede dejar su electrón completamente al adsorbente y así llega a ser un ión positivo adsorbido sobre el sólido o por otro lado el sólido puede dejar un electrón al átomo de adsorbato el cual llega a ser así un ión negativo.

Entre los dos extremos están los sistemas en los cuales los electrones están compartidos entre el sólido y el adsorbato estando desplazados hacia el sólido en algunos sistemas y hacia el adsorbato en otros.

1.2. CROMATOGRAFIA

El método cromatográfico de análisis fue usado por primera vez en 1903 por el botánico ruso M.Tswett. El descubrió que si una solución conteniendo una mezcla de solutos coloreados se deja deslizar a través de un tubo de vidrio vertical lleno de material adsorbente, el material adsorbido en la columna aparece como una serie de bandas coloreadas indicando que se ha efectuado una separación de los componentes de la solución.

Todas las separaciones cromatográficas involucran el transporte de una mezcla a través de una columna, la mezcla puede ser un líquido o un gas. La columna contiene la fase estacionaria, la que puede ser un agente adsorbente sólido o un líquido soportado en un sólido (agente de partición).

El transporte de los constituyentes de la muestra a través de la columna es efectuado por un gas o un líquido, la fase móvil.

Métodos Cromatográficos (4), (5)

Cromatografía de columna en fase líquida

Adsorción	Tswett 1903
Partición	Martín y Synge 1941
Intercambio iónico	Muchos investigadores, 1947
<u>Cromatografía en papel.</u>	Consden, Gordon y Martín, 1944

Cromatografía de gases.

Adsorción	Hesse, 1942
Partición	James y Martín 1952

Descripción de los métodos

Todos los métodos cromatográficos involucran distribución del material a ser separado entre dos fases una de las cuales generalmente es fija o inmóvil y la otra es fluída o móvil.

Cualquier método cromatográfico que use un gas como fase móvil se llama cromatografía de gases. La naturaleza de la fase

fija es la base para dos subdivisiones mayores. Si la fase fija es un sólido tal como carbón activado, el método se llama cromatografía gas-sólido (G.S.C.). El término cromatografía gas-líquido (G.L.C.) o cromatografía de partición gas líquido, se aplica cuando la fase fija es un líquido.

Los métodos cromatográficos pueden ser clasificados también de acuerdo a la forma de movimiento de la muestra a través de la columna; análisis por elución, desplazamiento y frontal son los más comúnmente empleados. Estos tres métodos pueden usarse con columnas de adsorción pero solamente la elución es aplicable a columnas de partición.

Análisis frontal

Durante un análisis frontal la mezcla pasa en forma continua a través de una columna de adsorbente. Los componentes emergen de la columna en el orden de su afinidad relativa por el adsorbente, pero sólo el primero es separado de todos los otros componentes de la muestra. Idealmente, un gráfico de concentración versus tiempo para componentes de muestras en la columna efluyente es como el de la Fig. 2a.

Por efecto del desplazamiento la concentración de un dato componente en el efluyente decrece a medida que aparecen los otros componentes. La interpretación de la curva experimental para el propósito de identificación y determinación de los componentes presentes es posible pero más complicado comparado al desplazamiento o elución.

Análisis por Desplazamiento

En el análisis por desplazamiento la muestra se coloca en un extremo de una columna de adsorbente. A través de la columna pasa un gas portador conteniendo el vapor de una sustancia que se absorbe más fuertemente que cualquier componente de la muestra. Esta sustancia desplaza la muestra desde el adsorbente y cada componente de la muestra a su vez desplaza otros que son menos fuertemente adsorbidos. Los componentes se disponen en zonas bien definidas en orden de aumento de afinidad por el adsorbente y eventualmente se mueven hacia el extremo de la columna desde donde emergen en sucesión.

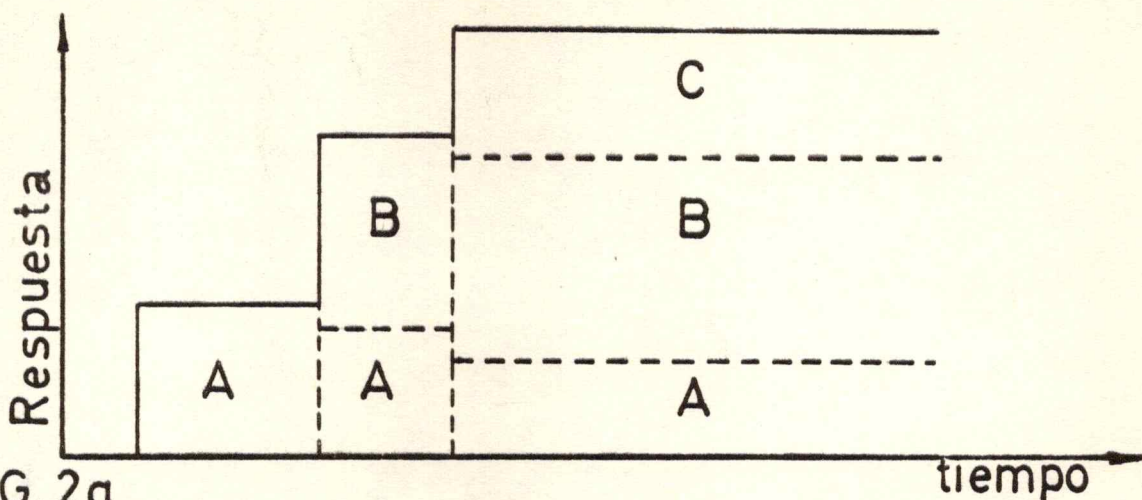


FIG. 2a
cromatograma para un análisis frontal ideal

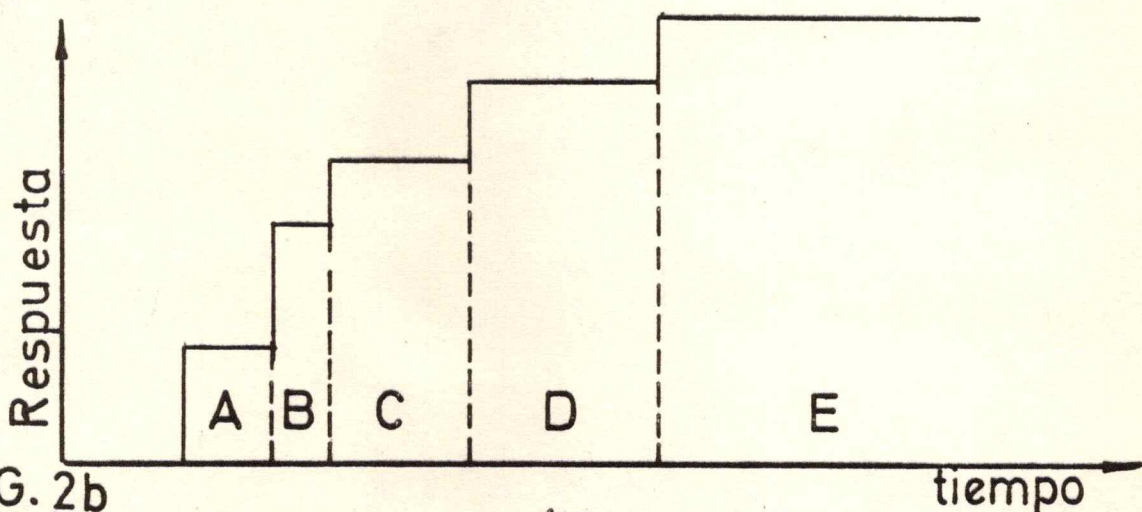


FIG. 2b
cromatograma para un análisis por desplazamiento ideal.

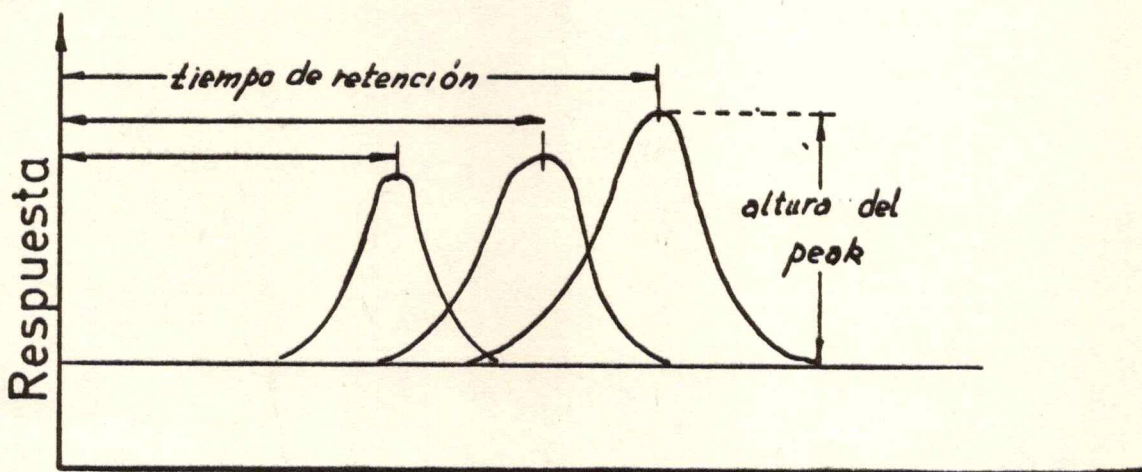


FIG. 2c
cromatograma para la elución ideal de un componente.

La altura de un escalón sirve para la identificación analítica. El largo es proporcional a la cantidad de material que lo produce con una constante de proporcionalidad diferente para cada sustancia.

Por supuesto siempre hay una región entre componentes adyacentes que contienen una mezcla de los dos, sin embargo, es ta puede ser una región muy pequeña. Su representación en la Fig. 2b.

Análisis por Elución

La elución involucra el paso de un gas portador continuamente a través del sistema cromatográfico. Una muestra de gas o líquido volátil se introduce en el flujo y es llevada dentro de la columna de adsorbente. Cada componente de la muestra se distribuye en una forma característica, entre la fase gaseosa y la fase fija (sólido o líquido) y la porción en la fase gaseosa se mueve con el gas portador.

En casos favorables los componentes de la muestra son separados y salen de la columna en el efluente a diferentes tiempos. El tiempo de retención es la manera de identificarlo cualitativamente y la altura del peak o el área bajo el peak es proporcional a la can tidad de la sustancia que lo produce. Idealmente se produce un peak separado para cada componente en la mezcla problema y hay un débil entrecruzamiento de los componentes adyacentes. Su representación en la Fig. 2c.

1.3. ALUMINAS

Las alúminas son químicamente hidróxidos hidratados de aluminio y se pueden representar por la fórmula general $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ en la cual el valor n varía según los diferentes compuestos.

Esta variación de la cantidad de agua influye en la estructura y en el estado de cristalización (6).

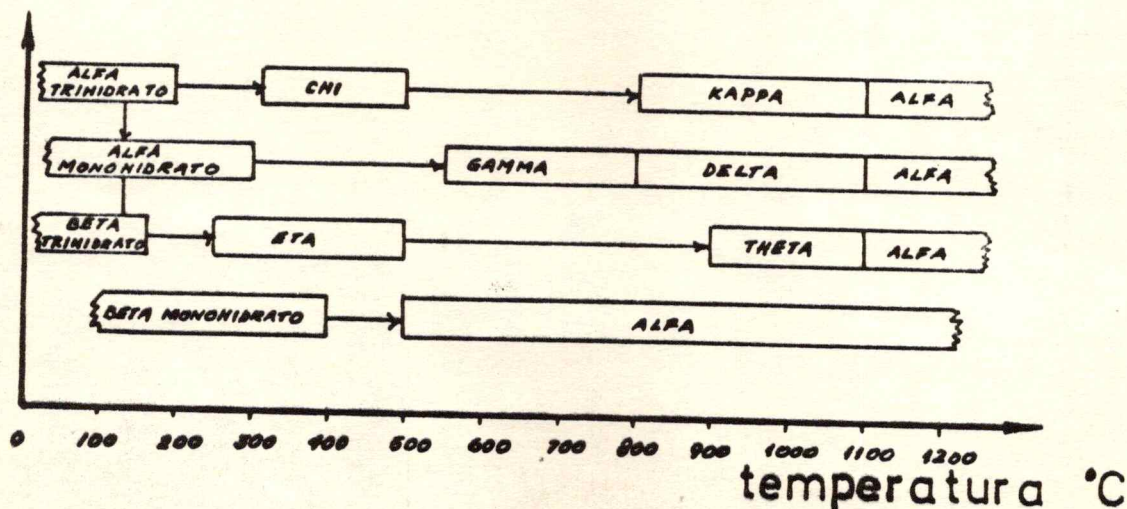
La obtención de especies cristalinas puras y producción en escala industrial ha adquirido una importancia enorme debido a sus propiedades que encuentran gran campo de aplicación.

Las alúminas se usan como catalizadores y como soporte de catalizadores en varios procesos, debido a su porosidad. Se usan como soporte de metales tales como platino, paladio, tungsteno en procesos de hidrogenación y reformación catalítica de hidrocarburos.

Por deshidratación de los óxidos o hidróxidos hidratados hasta óxidos puros se obtiene una gran variedad de formas transicionales dependiendo sus características del tipo de hidróxido o hidratos usado como materia prima y de la temperatura de deshidratación de gel. Cada una de estas formas ha sido identificadas por métodos de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial (DTA) y superficie y porosidad (BET).

El método más seguro de identificación es por medio de rayos X, ya que cada tipo de alúminas tiene propiedades cristalinas específicas aunque en algunos casos muy similares.

FIG. 3 TIPOS DE ALUMINAS



Los distintos tipos de alúminas e hidratos más importantes hasta el momento, se presentan en la Fig. 3.

Esta recopilación ha sido realizada por los laboratorios de investigación de Alcoa (7).

Se ha identificado 2 grupos de hidratos mono y trihidrato. Cada grupo a su vez se divide en dos subgrupos α y β . Según las condiciones de tratamiento y la temperatura de calcinación, cada especie dá origen a un tipo de alúmina.

1.4. DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS

Cremer y Huber (18) suponen que el equilibrio se alcanza en cada punto de la columna, así una ecuación de conservación de masas se puede formular. De acuerdo a Wicke se puede escribir:

$$t = \text{const } f'(c) \quad (3)$$

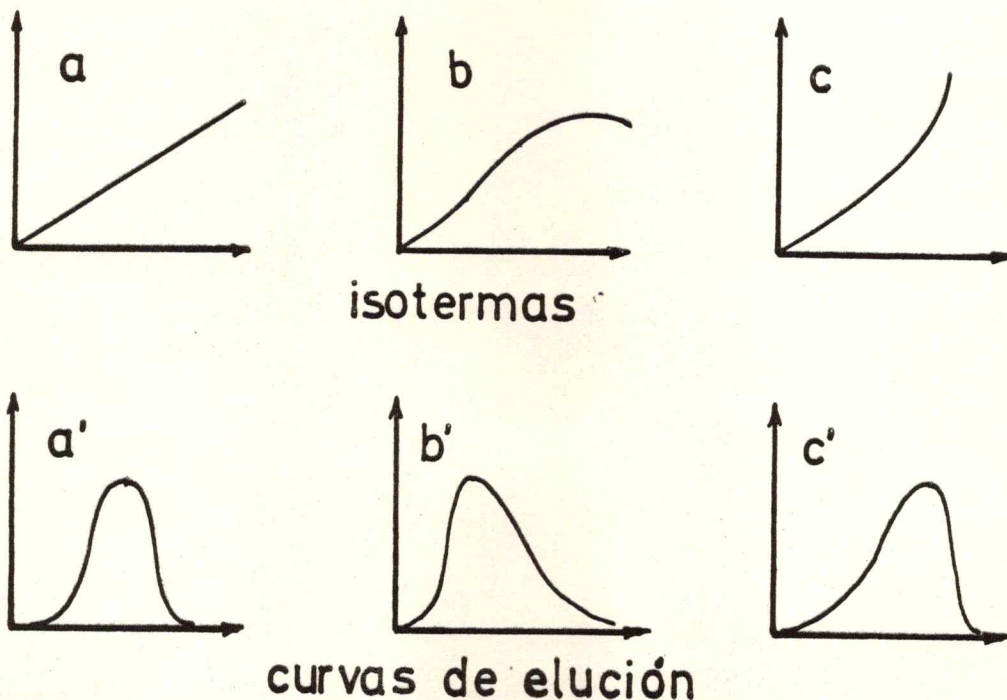
donde t es el tiempo transcurrido desde el comienzo de la elución y c es la concentración del adsorbato, en la fase gaseosa o en la fase líquida para cromatografía líquida.

La expresión analítica para la isoterma de partición es:

$$a = \text{adsorción} \quad a = f(c) \quad (4)$$

si consideramos la cromatografía de gases desde este tratamiento general veremos que la forma de un peak en cromatografía de gases esta gobernado por la isoterma de sorción involucrada. Fig. 4.

FIG. 4



Para medir la adsorción por el método dinámico se usa la parte de la curva que corresponde a la desorción. Así una isoterma lineal corresponde a una curva de desorción simétrica.

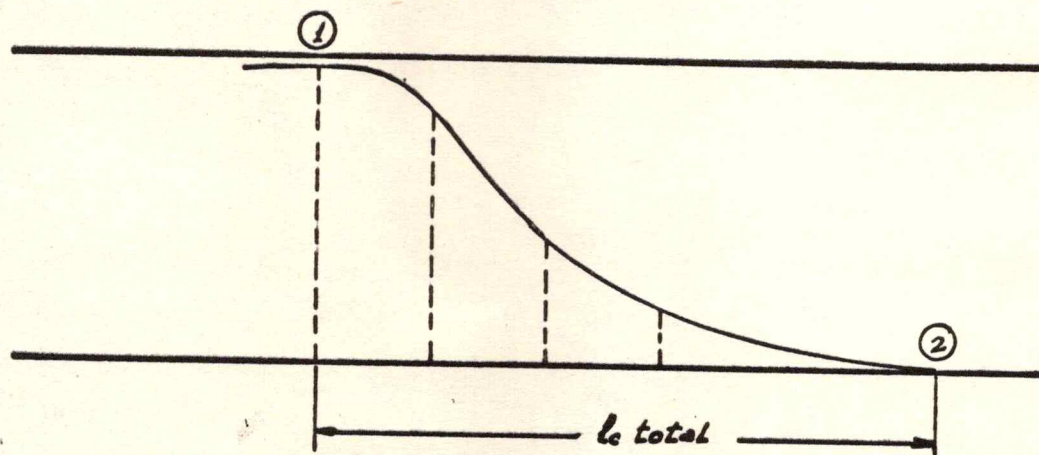
Aplicando la ecuación (3) a la cromatografía de gases introduciremos cantidades cromatográficas tales como el volumen de retención por gramo de adsorbente, V_g y el tiempo de retención t_r .

Llamamos V_g volumen de retención por gramo de adsorbente a la cantidad de gas que queda retenido o adsorbido en el adsorbente durante un cierto tiempo.

Tiempo de retención, es el tiempo que transcurre desde que se corta la entrada del gas adsorbato hasta un punto cualquiera.

En la Fig.5 tenemos un esquema de una curva de desorción.

FIG.5 CURVA DE DESORCION



l_c = largo papel

(1) representa el punto en que se corta la entrada del adsorbato

(2) corresponde al punto en que ha terminado de salir el adsorbato

En cromatografía de gases, se usa un gas portador de la muestra o adsorbato. Este gas debe tener un flujo constante al cual denominaremos f_c y tiene unidades cc/min. Por otro lado tenemos:

$$V_g = V_r/g \quad (5)$$

V_r = volumen de retención total

g = peso de adsorbente expresado en gramos

Entre el volumen de retención y el tiempo de retención existe una sencilla relación:

$$V_r = f_c \cdot t_r \quad (6)$$

f_c = flujo gas portador (cm/sec)

De esta manera obtenemos V_r expresado en centímetros cúbicos.

V_g se expresa en vol. adsorbido por gramo de adsorbente, si dividimos V_g por RT obtendremos la presión parcial de retención.

Así:

$$V_g/RT = V_g^P \quad (\text{mm/gr}) \quad (7)$$

T es la temperatura a la cual se mide el flujo del gas portador.

Generalmente, cuando la cromatografía de gas se aplica con fines analíticos el volumen de retención del máximo de la curva es el que se mide. Sin embargo, para medir isotermas de adsorción, varios volúmenes de retención tienen que ser calculados para el proceso de adsorción completa, entre el máximo de la curva y su término donde la desorción se completa y la presión parcial de adsorbato se hace igual a cero.

Estos volúmenes de retención se dividen por RT y grafican versus la correspondiente presión parcial.

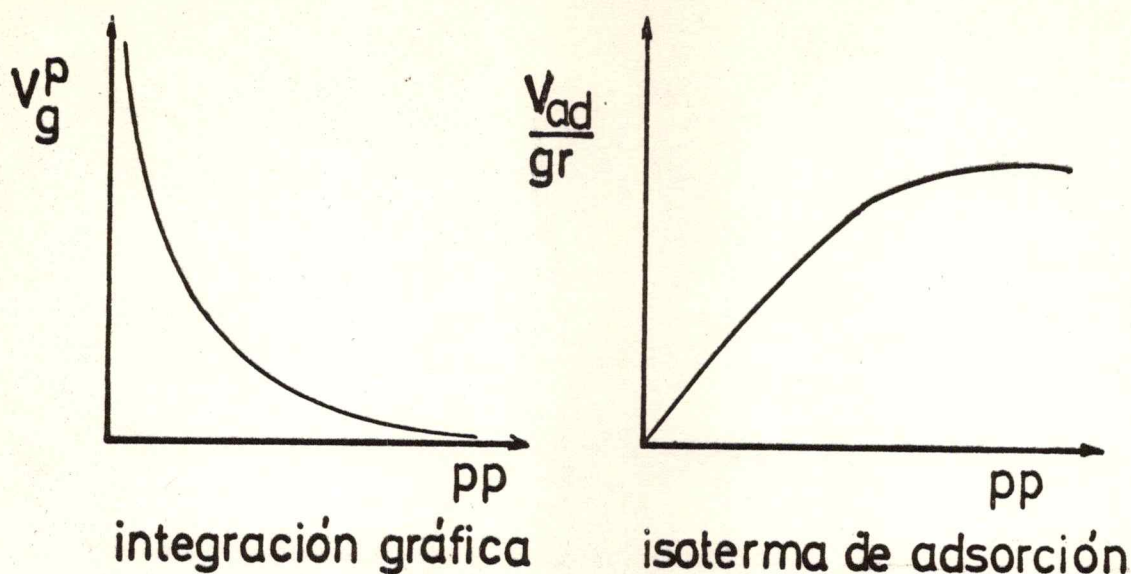
Existen varios métodos para medir la presión parcial en este tipo de trabajos. Gremer y Huber (21) determinan la presión parcial a través del área del peak de desorción.

Otro método usado por Eberly (16) consiste en hacer una curva de calibración de presión parcial versus altura del peak en la carta del Registrador; luego haciendo uso de esta curva, conociendo la altura del peak se determina inmediatamente la presión parcial del adsorbato en el gas portador.

El gráfico de los valores de V_g^P versus las presiones parciales corresponde a los puntos de la primera derivada de la isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción se obtiene por integración gráfica de la curva anterior. Fig.6.

FIG. 6



La amplitud de la curva puede ser influida por otros efectos más bien que por adsorción, tal como difusión longitudinal. Para mejorar los resultados, estos efectos pueden ser estimados de la desviación observado de la forma ideal y los valores de V_g^P usados pueden ser corregidos. Sin embargo, el efecto de difusión puede ser obviado a bajas presiones parciales. Por lo tanto, el método es más preciso a bajas presiones parciales.

Por otro lado usando una columna cromatográfica corta, la corrección para el gradiente de presión en la columna también puede ser ignorado.

Este método cromatográfico se puede usar también para medir superficie de catalizadores, energías libres y calores de adsorción (21).

2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1. EQUIPO

El equipo usado en el estudio de adsorción de propi_leno se muestra en la Fig.7. El aparato consiste esencialmente de dos partes:

1) Unidad de vacío

2) Cromatógrafo

(1) Unidad de vacío

Consiste en dos bombas, una mecánica (BM), la otra de difusión de Hg (BD) colocadas en serie; y de un manómetro (ML).

La bomba mecánica es una bomba francesa de marca Brevete y se usó previamente a la bomba de difusión.

La difusora de Hg, se construyó en vidrio pyrex, según plano que aparece en W.E. Barr y V.S. Anhorn utilizada por alto vacío (8).

El manómetro de vacío es del tipo McLeod construido por Edward High Vacuum Ltda. de Inglaterra. Su escala va de 0.1 a 10^{-5} mm de Hg. Está conectado a la línea de vacío a través de la llave (LL₁).

(2) Lecho de adsorción

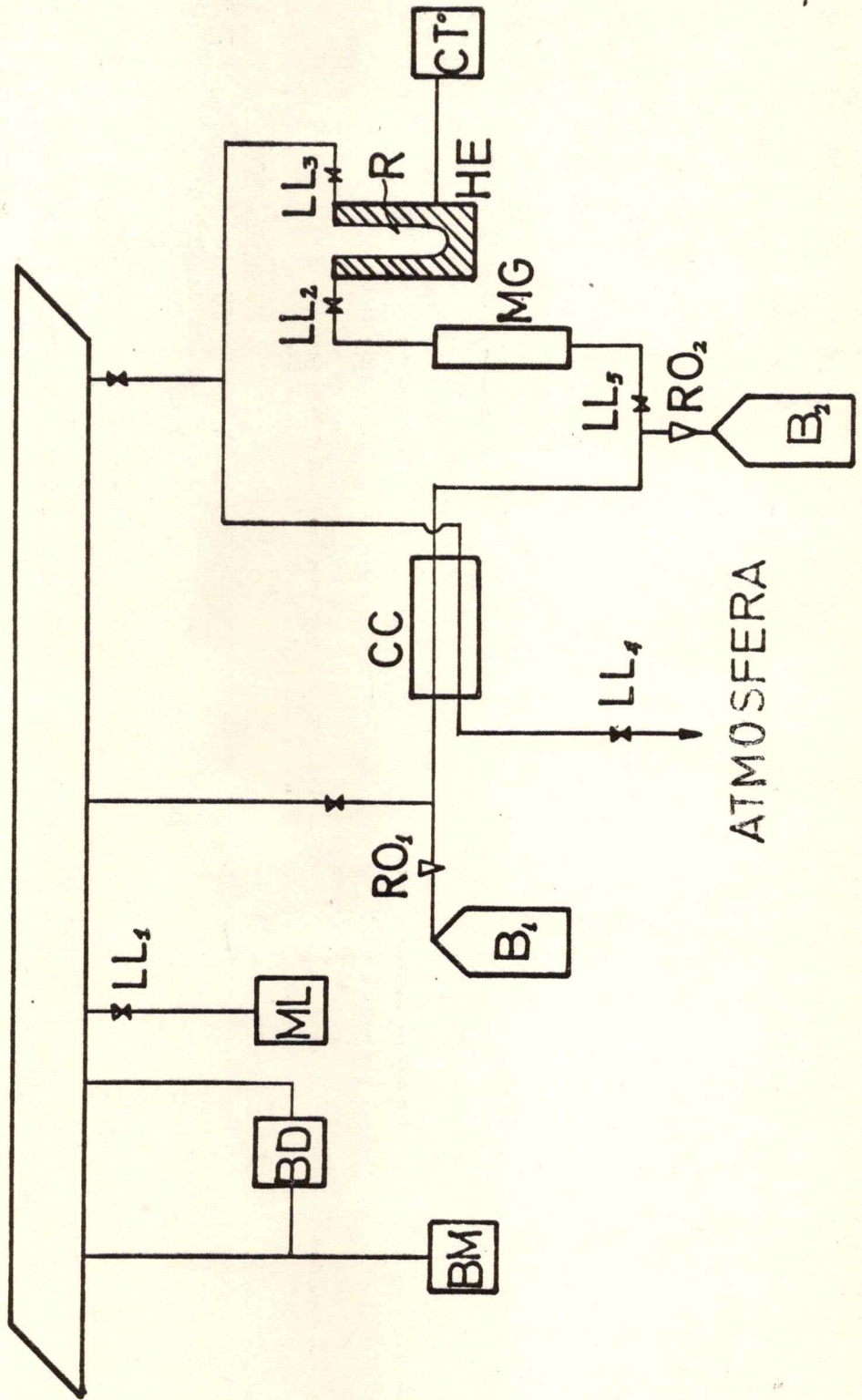
En el presente trabajo se usó como columna cromatográfica un tubo de vidrio (R) pyrex, de 12 mm de diámetro dentro del cual se coloca una cantidad aproximadamente igual a 0.3 grs de etalúmina. El reactor está unido al equipo a través de las llaves (LL₂) y (LL₃) las que a su vez sirven de llaves By-pass para evitar que el gas pase por la muestra al hacer calibraciones.

Horno eléctrico (HE)

Para calentar la muestra se usó un horno eléctrico construido en el taller eléctrico del Depto. de Tecnología Química y dentro del cual se encuentra el reactor; consiste fundamentalmente de dos resistencias eléctricas independientes entre sí y cuyos voltajes de trabajo se regulan a través de un Variac graduado de 0-240 Volt.

La temperatura se mantuvo constante a través de un equipo marca Ether Transitrol Type # 1290 B, graduado de 0-1200°C y se controló mediante una termocupla de cobre constantan.

FIG. 7 DIAGRAMA DEL EQUIPO



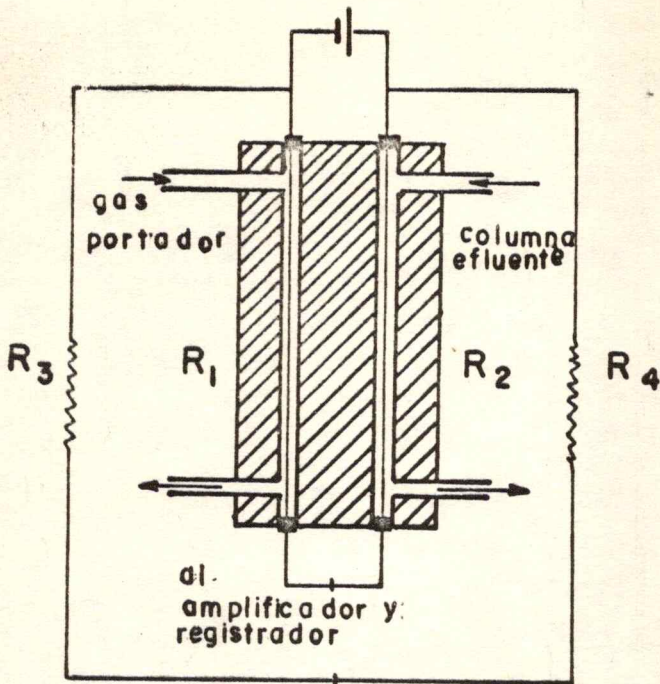


FIG. 8 CATAROMETRO

Catarómetro (CC)

La medición de la adsorción se hizo a través de un catarómetro o celda de conductividad térmica.

Las medidas por conductividad térmica han sido usadas por muchos años para analizar mezclas de gases. Cuando un flujo continuo de gas pasa sobre un filamento calentado por una corriente eléctrica la velocidad con que se pierde el calor es constante, y su temperatura y resistencia también son constantes. Si la composición del flujo de

gas cambia, la temperatura y resistencia del filamento son alteradas. El sistema es por supuesto sensible a cambios en la temperatura ambiente y también a fluctuaciones en el flujo del gas. Para reducir este efecto se usan dos alambres similares montados en una caja aislada de metal. Uno de los alambres se expone al gas examinado y el otro a un flujo idéntico de un gas portador puro. Los dos alambres forman brazos opuestos de un puente de Wheatstone. Fig. 8.

Hidrógeno o Helio se pueden usar como gas transportador, la respuesta es lineal en un amplio rango de concentraciones.

En el presente trabajo se usó dos filamentos de Remio Tungsteno tipo WK de Gow Mac Instrument. Co.

La celda se colocó dentro de una caja de madera rellena con mica (material aislante).

Fuente de Poder

Entrega una corriente continua, estabilizada a los filamentos. Se usó una fuente de poder de un cromatógrafo de gases para docencia de Gow-Mac Instrument. Co.

Mediante esta fuente de poder se puede atenuar la señal que se manda al registrador. Existen resistencias en serie con el registrador que al ir variándolas varían la señal de modo de asegurar que el peak quede dentro del papel.

Registrador

La corriente que pasa por los filamentos (100 milivolt) se transforma en una señal de voltaje en el puente de Wheastone que se amplifica y registra en el Registrador. Se usa una unidad Sefrem Paris con una escala de 0-100 milivoltios.

Rotámetros (RO₁ y RO₂)

El rotámetro usado para medir el flujo del gas portador (Helio) fue uno de Matheson Co. Inc. Tube Size R-2 15 AAA. El usado para medir el flujo de propileno fue un Rota K Ur 130649/62.

Es un tubo de vidrio graduado y con una bolita en su interior la cual va indicando el flujo de gas que pasa en un tiempo dado.

Circuito de Helio

El Helio se usa como gas portador y hace el siguiente recorrido:

Sale del balón (B₁) pasa a través de una llave fina de acero inoxidable Betaram, la cual reduce la presión del gas, luego sigue por el rotámetro (RO₁) pasa por una trampa rellena con silica gel para secar el gas. De ahí sigue a la celda de conductividad luego pasa por el mezclador de gases y llega a la llave (LL₂) donde tiene dos posibilidades pasa por el reactor o sigue por el By-pass llegando por ambos lados a la llave (LL₃) (estas dos llaves son dobles). De ahí sigue su camino hacia la celda de conductividad, y de ahí a la atmósfera a través de la llave (LL₄).

Circuito de Propileno

Propileno es el adsorbato en este experimento y hace el siguiente recorrido:

Sale del balón (B₂) y pasa por la llave reguladora de presión tipo Edward High Vacuum Ltda., de ahí va al rotámetro (RO₂) pasa por la llave (LL₅) llega al mezclador de gases (MG) como su nombre lo dice tiene por objeto mezclar Helio y Propileno. De ahí en adelante

los dos gases fluyen formando una mezcla homogénea.

2.2. METODO DE OPERACION

La forma de trabajo con cada muestra fue la siguiente:

- 1.- Se coloca en el reactor una muestra de aproximadamente 0.300 gramos de eta alúmina.
- 2.- Se coloca el reactor en el horno y se calienta durante 5 hrs. a 140°C para secar la alúmina.
- 3.- Se hace vacío a la muestra a través de la llave (LL₃) y manteniendo cerrada la llave (LL₂) por el mismo tiempo anterior.
- 4.- Se corta el vacío.
- 5.- Se abre la llave del tubo de Helio y se hace pasar Helio durante dos horas.
- 6.- Se coloca el horno mediante el control de temperatura a la temperatura de trabajo.
- 7.- Se enciende la celda de conductividad y se espera 90 min. hasta que se estabiliza la señal en el Registrador.
- 8.- Se conecta el Registrador.
- 9.- Se abre la llave del tubo de propileno y luego la llave (LL₅).
- 10.- Se hace andar el papel de registrador.
- 11.- Se espera que aparezca la señal de propileno en la carta del registrador y luego que ésta se estabilice, se cierra la llave del tubo de propileno.
- 12.- Se corta el flujo de propileno.
- 13.- Cuando el registrador indica que todo el propileno se ha desorbido se desconecta el registrador.
- 14.- Se desconecta la celda de conductividad.
- 15.- Se desconecta el horno.
- 16.- Se corta el flujo de Helio.

Una misma muestra se usó para 6 experiencias de modo que los 4 primeros pasos se hicieron cada vez que se cambió la muestra. Así para las otras experiencias se hizo pasar Helio durante 5 hrs. y a una temperatura de 140°C después de esto se siguió con la misma secuencia desde el paso 5 hasta el final.

2.3. REACTIVOS. Eta Alúmina

Como relleno de la columna cromatográfica se usó eta-alúmina.

La eta alúmina se preparó en el laboratorio por el método descrito en (10) y consiste en la hidrólisis controlada de un alcoholato de aluminio. El método de preparación es el siguiente:

- 1.- Se prepara 100 cc de una solución amoniacal de un pH = 12 (5%)
- 2.- Se enfría la solución a 5°C
- 3.- Manteniendo la solución a 5°C se agita y se agrega iospropilato de aluminio en proporción de 15 gr por cada 100 cc de solución.
- 4.- Se mantiene la temperatura y la agitación durante 1,5 a 2 hrs.
- 5.- Para separar el gel formado se deja decantar durante 2 hrs. en congelador
- 6.- Con objeto de bajar la concentración del alcohol se elimina el agua, se llena luego con solución amoniacal pH 12 y se deja en congelador por una semana envejeciendo.
- 7.- A la semana se repite el procedimiento de lavado es decir, se elimina el agua, se introduce solución amoniacal de pH 12, se agita, se filtra y se seca en estufa a 120°C

De esta manera se obtiene Bayerita la cual se analizó por difracción de rayos X.

El trihidrato o Bayerita se calcinó durante 72 hrs. a 500°C en ambiente de aire, a presión atmosférica. Como resultado de esta calcinación se obtiene eta alúmina. En el apéndice se adjunta los diagramas de rayos X de Bayerita y eta alúmina.

Helio

El Helio utilizado fue de Air Products Inc.

Propileno

El propileno utilizado fue Matheson GP grade, pureza 99.0%.

3. RESULTADOS

Las experiencias se hicieron a temperatura constante y en un rango comprendido entre 0-300°C y la temperatura se controló a través de un equipo de control de temperatura. A continuación se presentan los resultados obtenidos experimentalmente.

3.1. DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS

En el anexo I se explica la forma en que se efectuaron los cálculos:

T A B L A I

Temperatura = 0°C

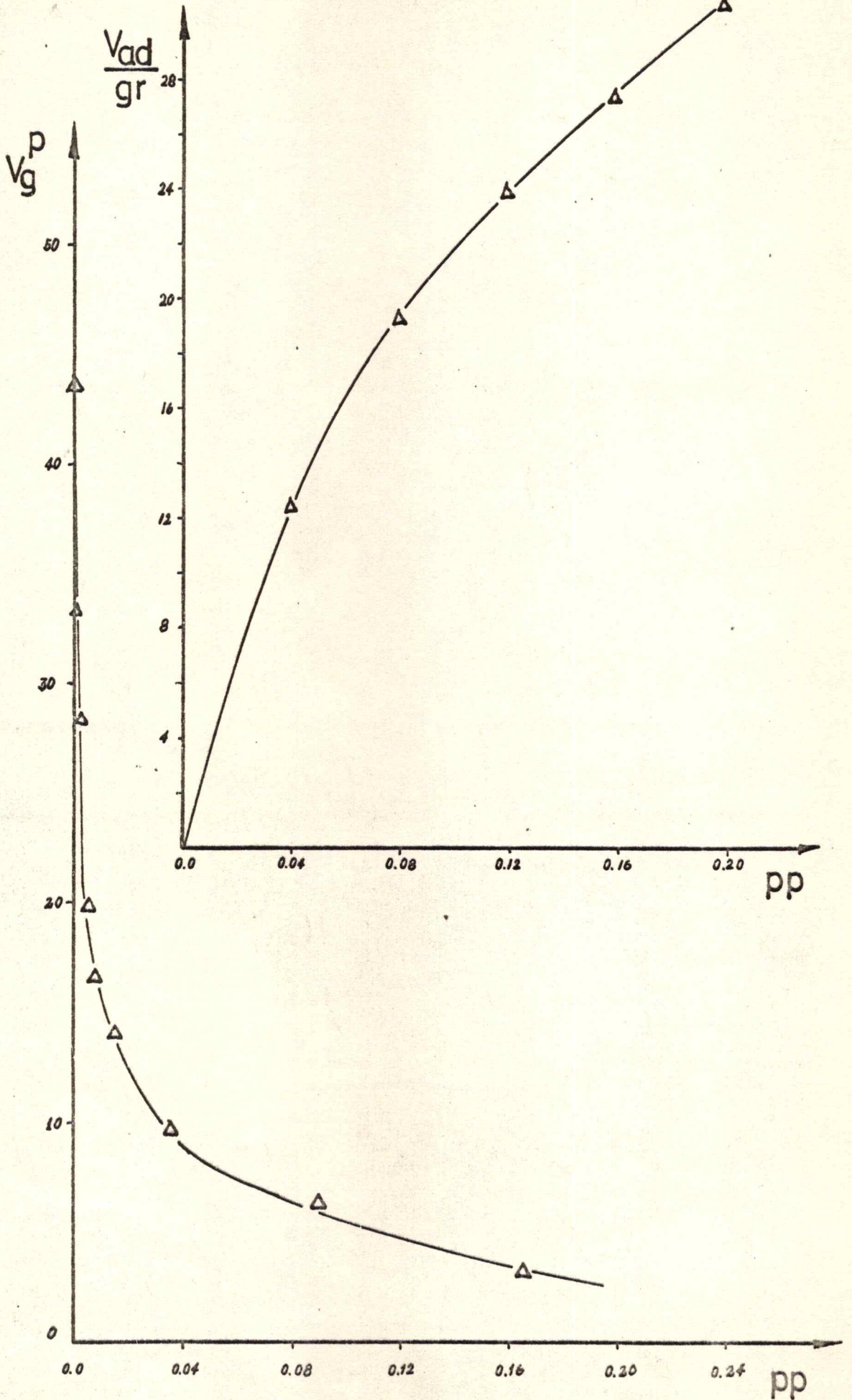
Peso alúmina = 0.2741 gr.

RT = $17.02 \cdot 10^6 \frac{\text{mm cc}}{\text{mol}}$

h (cm)	pp $(\frac{\text{moles prop}}{\text{mol He}})$	lc (cm)	tr (min)	Vr (cc)	Vg $(\frac{\text{cc}}{\text{gr}})$	Vg ^R $(\frac{\text{m.moles}}{\text{mm gr}})$
9.6	0.165	1.9	0.63	15	54.7	3.2×10^{-3}
6.2	0.09	3.7	1.23	29.3	106.8	6.3
2.8	0.036	5.7	1.90	45.2	164.9	9.7
1.3	0.015	7.7	2.56	60.9	222.2	13.1
0.7	0.008	9.7	3.23	76.9	280.5	16.5
0.5	0.006	11.7	3.9	92.8	338.5	19.8
0.2	0.003	16.7	5.57	132.6	483.7	28.4
0.15	0.001	25.7	8.56	103.7	743.1	43.7
0.00	0.000	32.0	10.67	253.9	926	54.4

pp $(\frac{\text{moles prop}}{\text{mol He}})$	Vad $(\frac{\text{m.moles}}{\text{gr}})$
0.04	$12.5 \cdot 10^{-3}$
0.08	19.3
0.12	23.93
0.16	27.31
0.20	29.71

FIG. 10 TEMPERATURA 0°C



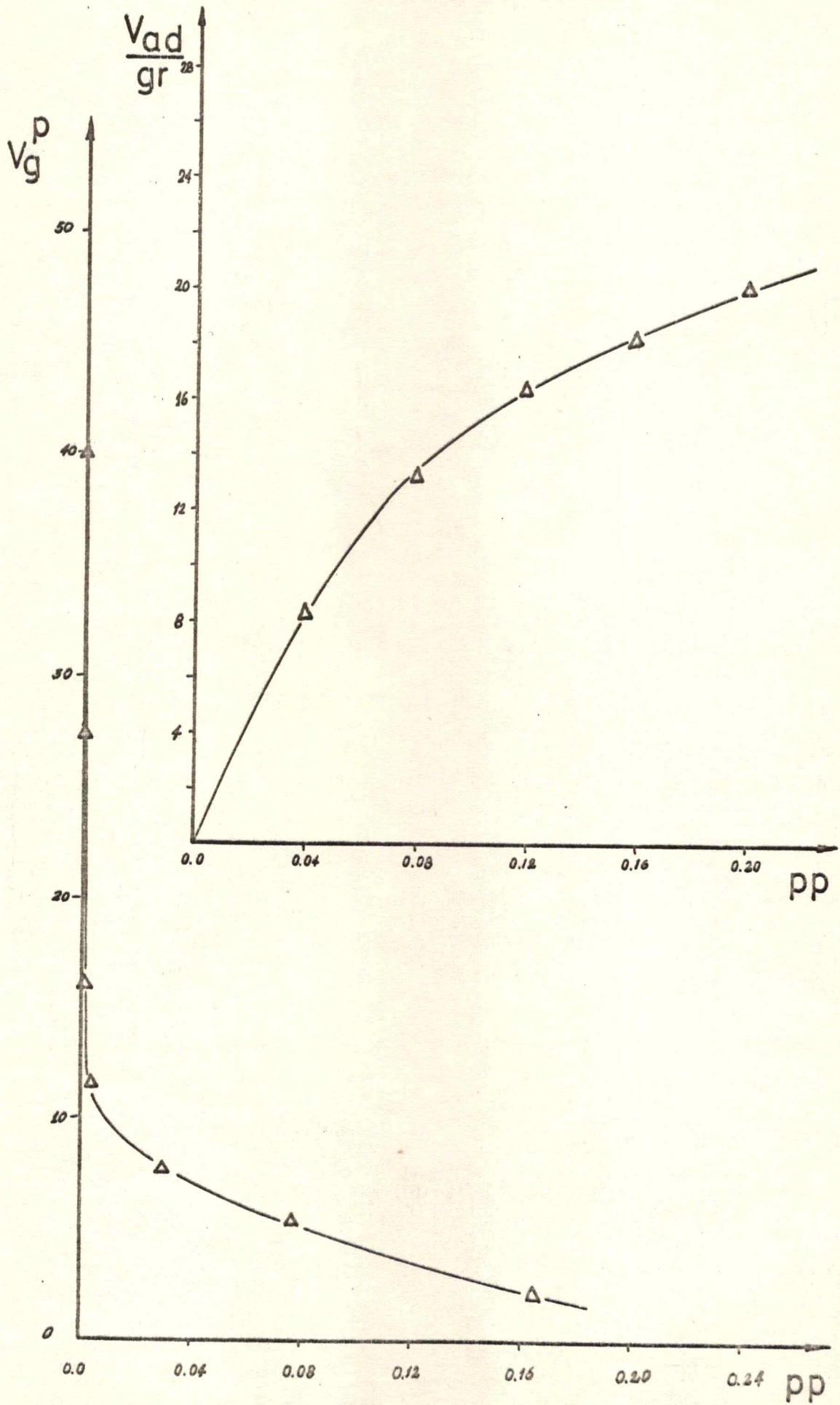
T A B L A II

Temperatura = 80°C
 Peso alúmina = 0.2289 gr.
 RT = $22 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{mm cc}}{\text{mol}} \right)$

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	V_g^P
(cm)	$\left(\frac{\text{moles prop}}{\text{mol He}} \right)$	(cm)	(min)	(cc)	$\left(\frac{\text{cc}}{\text{gr}} \right)$	$\left(\frac{\text{m.moles}}{\text{mm gr}} \right)$
9.6	0.165	1.4	0.467	11.11	48.5	$22 \cdot 10^{-3}$
5.5	0.0775	3.4	11.3	26.89	117.5	5.3
2.2	0.030	4.9	1.63	38.8	169.5	7.7
0.45	0.0030	7.4	2.47	58.8	256.8	11.7
0.25	0.0015	10.4	3.47	82.6	360.8	16.4
0.09	0.0004	17.4	5.80	138.0	602.8	27.4
0.00	0.000	25.4	8.47	201.6	880.6	40.0

pp. $\left(\frac{\text{moles prop}}{\text{moles He}} \right)$	Vad $\left(\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}} \right)$
0.04	$8.25 \cdot 10^{-3}$
0.08	13.05
0.12	16.30
0.16	18.55
0.20	20.05

FIG 11 TEMPERATURA 80 °C



T A B L A III

Temperatura = 100°C

Peso muestra = 0.2376 gr.

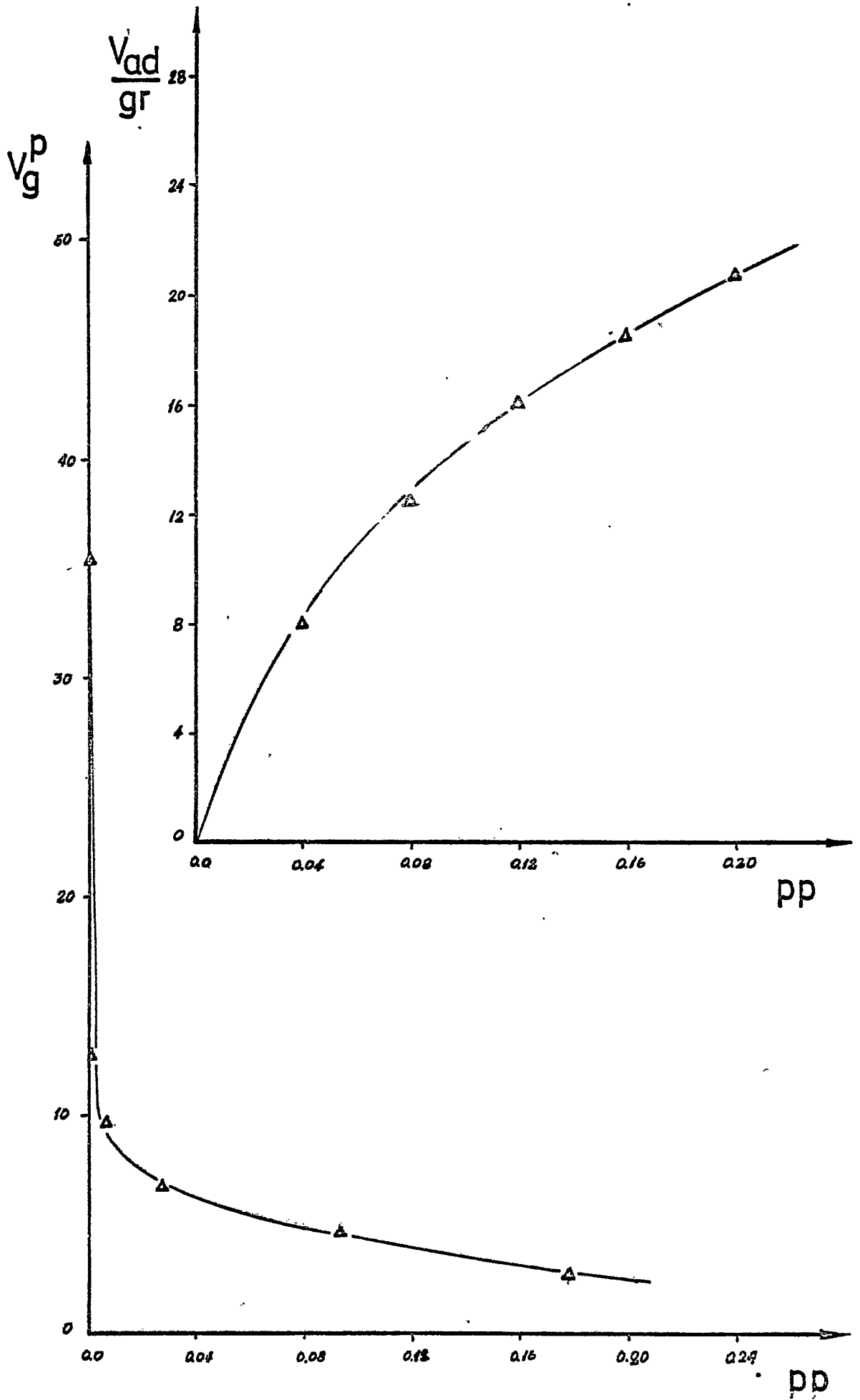
RT = 23.3 · 10⁶ ($\frac{\text{mm cc}}{\text{gr}}$)

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	Vg ^P
10.05	0.178	1.8	0.60	14.3	60.2	2.58 · 10 ⁻³
6.15	0.094	3.3	1.1	26.2	110.3	4.73
2.35	0.028	4.8	1.6	38.1	160.4	6.88
0.60	0.008	6.8	2.27	54.0	227.3	9.75
0.20	0.0025	9.0	3.00	71.4	300.5	12.9
0.00	0.000	24.8	8.27	196.8	828.3	35.5

pp ($\frac{\text{moles prop}}{\text{moles He}}$) Vad ($\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}}$)

0.04	8
0.08	12.5
0.12	16.0
0.16	18.5
0.20	20.6

FIG.12 TEMPERATURA 100°C



T A B L A IV

Temperatura = 150°C

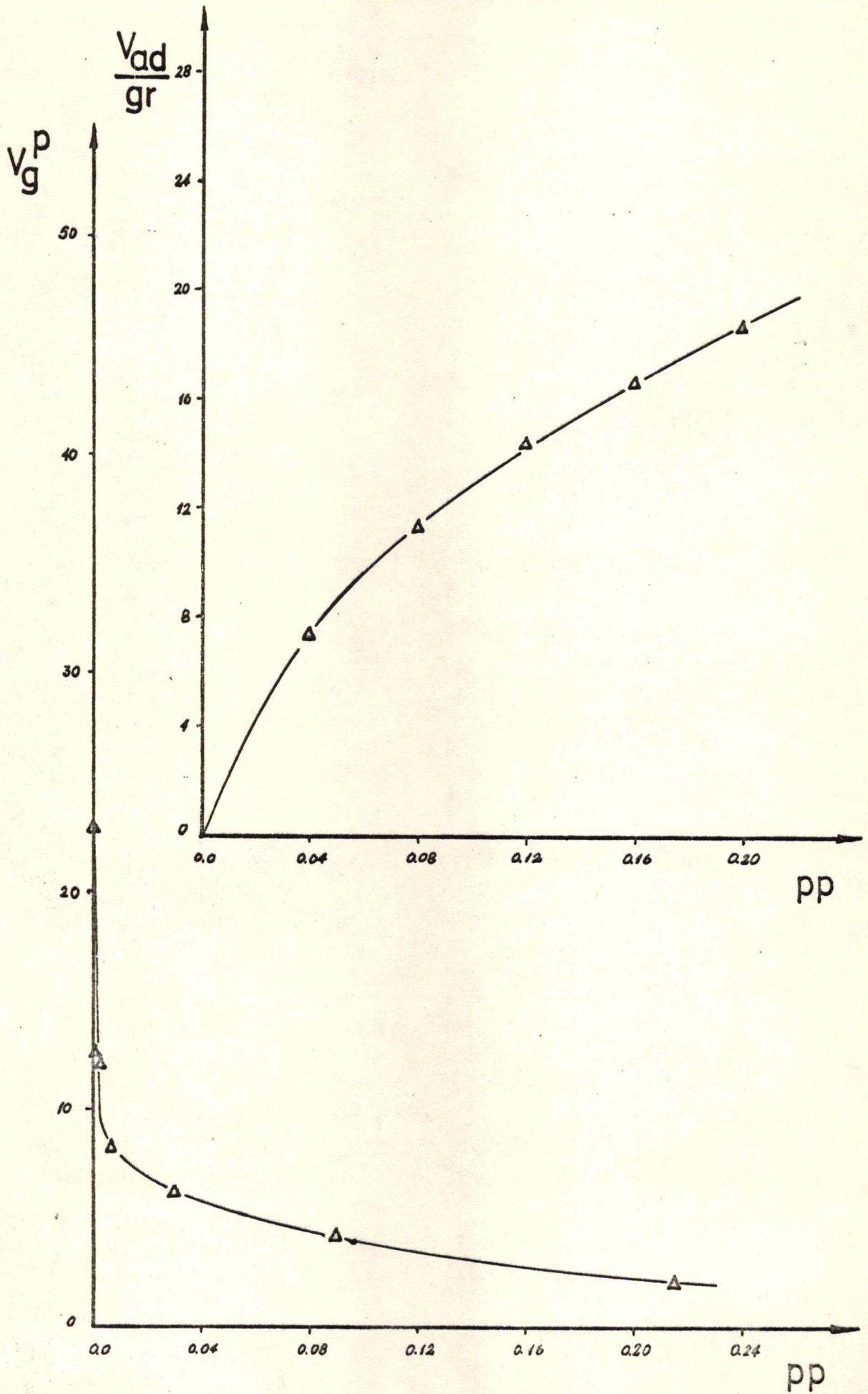
Peso muestra = 0.2376

RT = 26.4 · 10⁶

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	Vg ^P
10.85	0.225	1.6	0.53	12.6	53.03	2.01 · 10 ⁻³
6.10	0.09	3.3	1.10	26.2	110.3	4.18
2.00	0.025	4.9	1.63	38.8	163.3	6.19
0.52	0.007	6.6	2.2	52.4	220.5	8.35
0.16	0.0008	9.6	3.1	73.8	310.6	11.8
0.10	0.0006	10	3.3	78.5	330.4	12.5
0.00	0.000	18.1	6.03	143.5	603.9	22.9

pp ($\frac{\text{mol prop}}{\text{mol He}}$)	Vad ($\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}}$)
0.04	7.25 · 10 ⁻³
0.08	11.25
0.12	14.30
0.16	16.48
0.20	18.48

FIG 13 TEMPERATURA 150 °C



T A B L A V

Temperatura = 180°C

Peso muestra = 0.2376 gr.

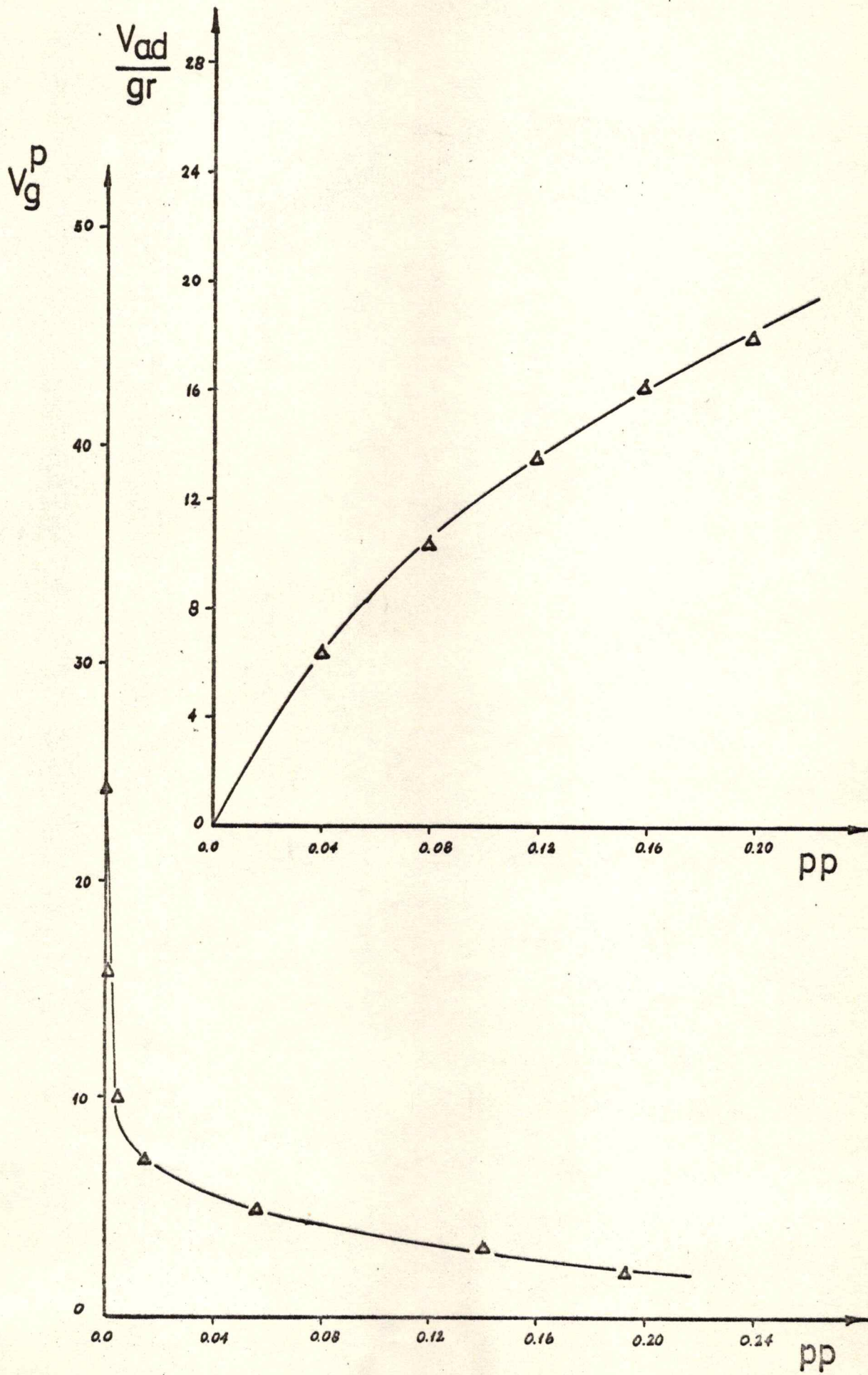
RT = $28 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{mm cc}}{\text{mol}} \right)$

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	V_g^P
10.65	0.193	1.6	0.534	12.7	53.5	$1.91 \cdot 10^{-3}$
8.6	0.14	2.7	0.90	21.4	90.0	3.2
4.8	0.066	4.0	1.34	31.9	134.2	4.8
1.25	0.015	5.9	1.97	46.9	197.4	7.05
0.35	0.005	8.4	2.80	66.7	280.7	10.0
0.1	0.0001	13.4	4.47	106.4	447.8	15.9
0.0	0.0	20.4	6.80	161.8	680.9	24.3

pp $\left(\frac{\text{moles prop}}{\text{moles He}} \right)$ Vad $\left(\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}} \right)$

0.04	$6.35 \cdot 10^{-3}$
0.08	10.35
0.12	13.53
0.16	16.03
0.20	17.83

FIG. 14 TEMPERATURA 180 °C



T A B L A VI

Temperatura = 200°C

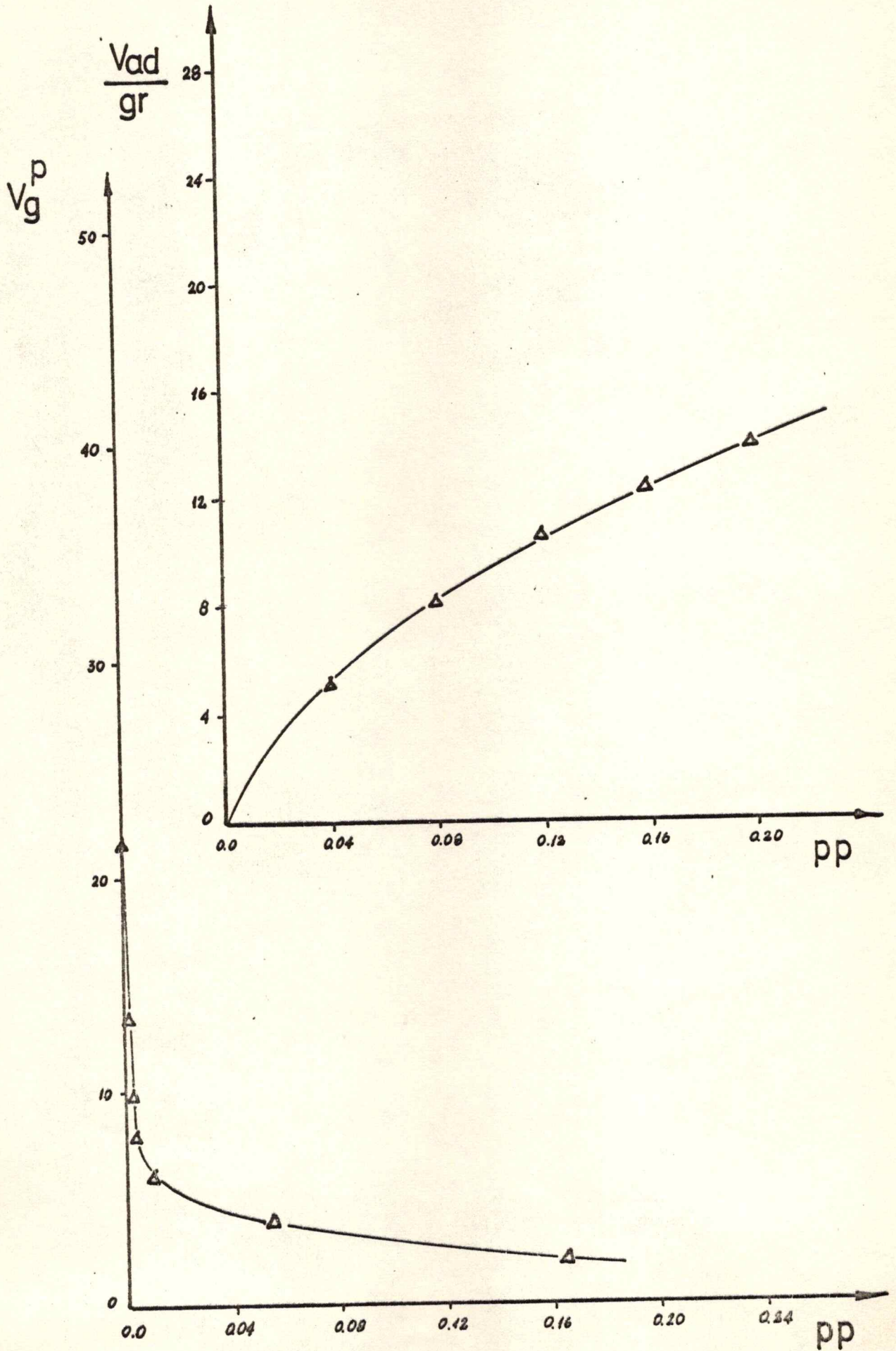
Peso muestra = 0.2741 gr.

RT = 29.5 · 10⁶ ($\frac{\text{mm cc}}{\text{mol}}$)

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	Vg ^P
9.6	0.165	2.0	0.667	15.87	57.89	1.96
4.1	0.055	4.0	1.33	31.65	115.5	3.91
0.9	0.01	6.0	2.00	47.60	173.6	5.88
0.3	0.004	8.0	2.67	63.55	231.8	7.9
0.2	0.003	10.0	3.33	79.25	289.1	9.8
0.1	0.0001	14.0	4.67	111.14	405.4	13.7
0.0	0.00	22.0	7.34	174.7	637.3	21.6

pp ($\frac{\text{moles prop}}{\text{moles He}}$)	Vad ($\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}}$)
0.04	5.1 · 10 ⁻³
0.08	8.1
0.12	10.6
0.16	12.35
0.20	13.85

FIG. 15 TEMPERATURA 200 °C



T A B L A VII

Temperatura = 240°C

Peso muestra = 0.2740 gr.

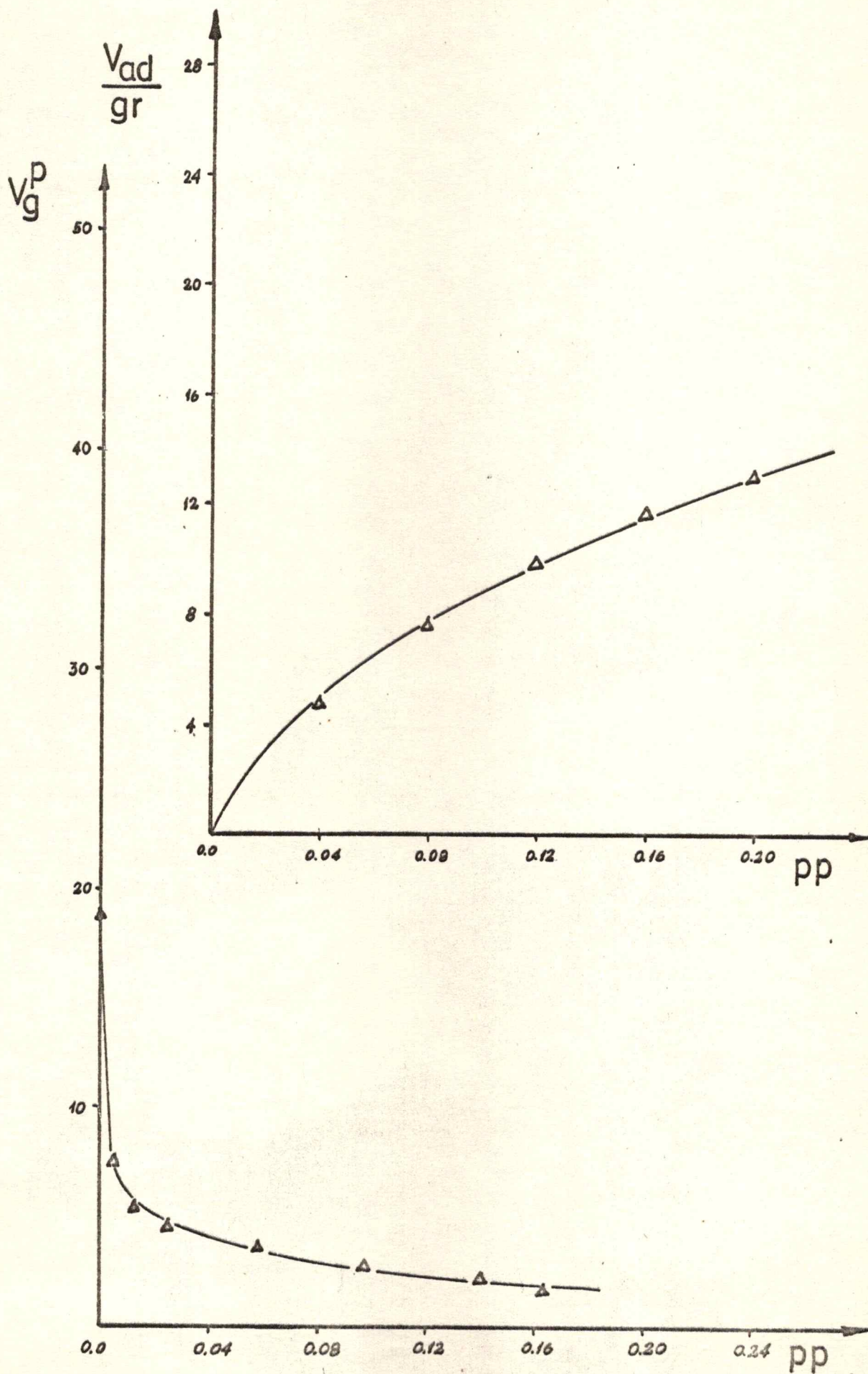
RT = $31.9 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{mm cc}}{\text{mol}} \right)$

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	Vg ^P
10.1	0.18	1.8	0.6	14.3	52.2	1.63
8.6	0.14	2.5	0.83	19.8	72.3	2.27
7.1	0.0097	3	1	23.8	87.1	2.73
4.2	0.0058	4	1.33	31.6	115.6	3.61
2.1	0.025	5	1.66	39.5	144.5	4.54
1.	0.0125	6	2	47.6	174	5.45
0.4	0.005	8	2.66	63.3	232	7.5
0.0	0.00	19.8	6.6	157.8	605	18.9

pp $\left(\frac{\text{moles prop}}{\text{moles He}} \right)$ Vad $\left(\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}} \right)$

0.04	$4.75 \cdot 10^{-3}$
0.08	7.50
0.12	9.85
0.16	11.65
1.20	12.90

FIG. 16 TEMPERATURA 240 °C



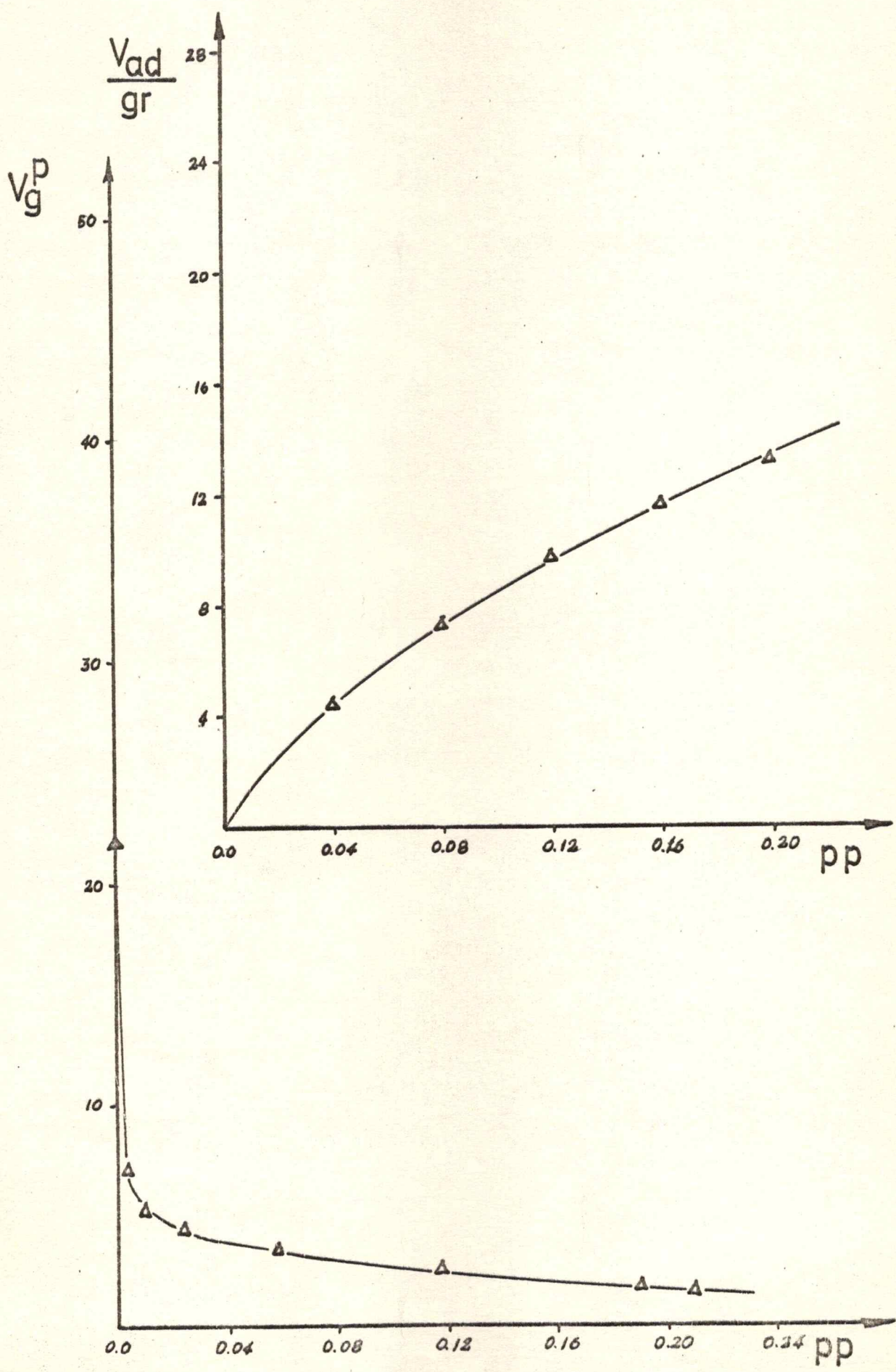
T A B L A VIII

Temperatura = 260°C
 Peso alúmina = 0.2740 gr.
 RT = 33.2 $\left(\frac{\text{mm cc}}{\text{mol}}\right)$

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	Vg ^P
11	0.21	1.5	0.5	11.9	43.5	1.31 · 10 ⁻³
10.35	0.19	2	0.66	15.7	57.3	1.72
7.6	0.117	3	1.0	23.8	86.8	2.61
4.2	0.058	4	1.33	31.7	115.5	3.48
1.9	0.024	5	1.66	3.95	144.1	4.35
0.85	0.01	6	2	47.6	173.6	5.23
0.3	0.0038	8	2.66	63.2	230.6	6.95
0.0	0.00	26	8.66	198	723	21.8

pp $\left(\frac{\text{moles prop}}{\text{mol He}}\right)$	Vad $\left(\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}}\right)$
0.04	4.45
0.08	7.30
0.12	9.8
0.16	11.6
0.20	13.2

FIG. 17 TEMPERATURA 260 °C



T A B L A IX

Temperatura = 280°C

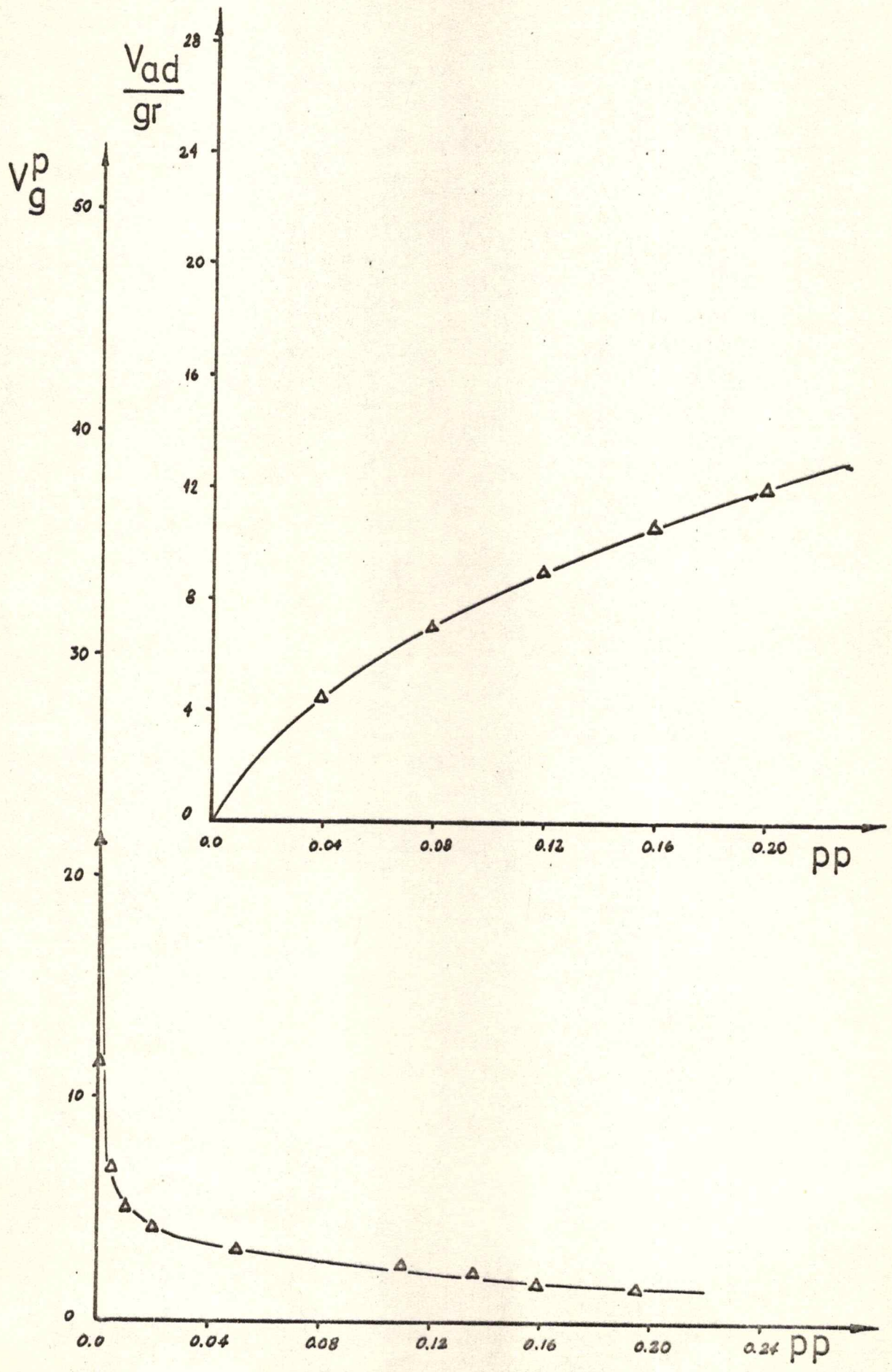
Peso alúmina = 0.2735 gr.

RT = $34.4 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{mm cc}}{\text{mol}} \right)$

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	Vg^P
10.6	0.195	1.5	0.5	11.9	43.5	$1.26 \cdot 10^{-3}$
9.25	0.1563	2	0.66	15.7	57.3	1.66
8.45	0.136	2.5	0.83	19.78	72.2	2.19
6.9	0.103	3	1	23.8	86.8	2.5
3.85	0.05	4	1.33	31.6	115.5	3.35
1.8	0.02	5	1.66	39.5	144.1	4.18
0.85	0.01	6	2	47.6	173.6	5.02
0.35	0.005	8	2.66	63.2	230.6	6.87
0.15	0.0002	14	4.66	110.91	404.6	11.72
0.00	0.000	25.7	8.56	204	746	21.7

pp $\left(\frac{\text{moles prop}}{\text{mol He}} \right)$	Vad $\left(\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}} \right)$
0.04	$4.5 \cdot 10^{-3}$
0.08	7.0
0.12	9.0
0.16	10.6
0.20	11.9

FIG. 18 TEMPERATURA 280 °C



T A B L A X

Temperatura = 300°C

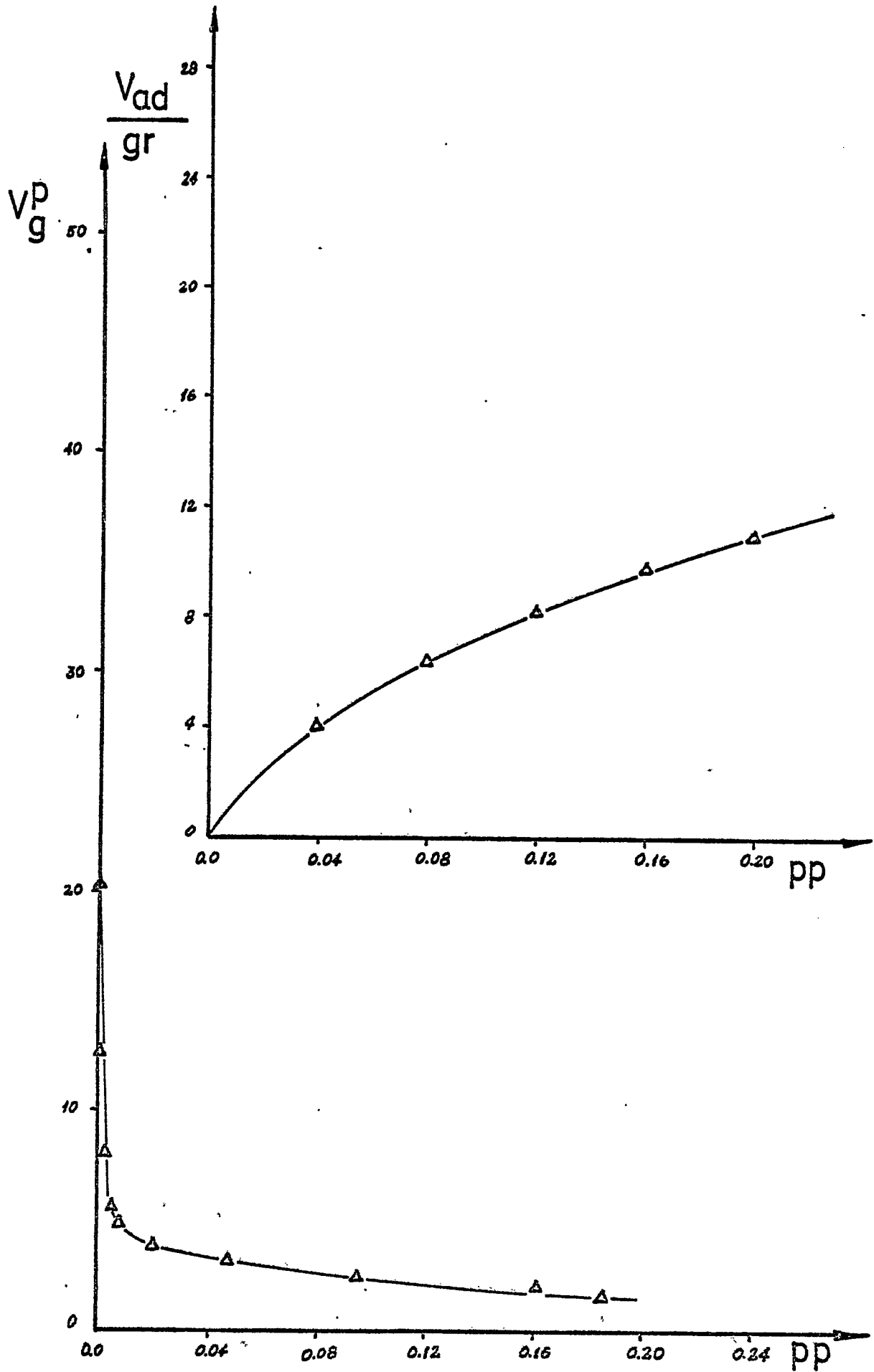
Peso alúmina = 0.3735 gr.

RT = $35.7 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{mm cc}}{\text{mol}} \right)$

h	pp	lc	tr	Vr	Vg	Vg ^P
10.3	0.185	1.5	0.5	11.9	43.5	1.21
9.45	0.161	2	0.66	15.71	57.2	1.6
6.55	0.096	3	1	23.8	86.8	2.43
3.55	0.048	4	1.33	31.7	115.8	3.23
1.6	0.02	5	1.66	39.51	140.9	3.93
0.7	0.0080	6	2	47.6	173.9	4.87
0.4	0.005	7	2.33	55.4	202	5.62
0.2	0.0025	10	3.33	79.2	289.1	8.09
0.1	0.0018	15	5	119	435	12.2
0.0	0.00	25	8.3	197.8	722	20.3

pp $\left(\frac{\text{moles prop}}{\text{mol He}} \right)$	Vad $\left(\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}} \right)$
0.04	$4 \cdot 10^{-3}$
0.08	6.4
0.12	8.2
0.16	9.8
0.20	10.93

FIG. 19 TEMPERATURA 300 °C

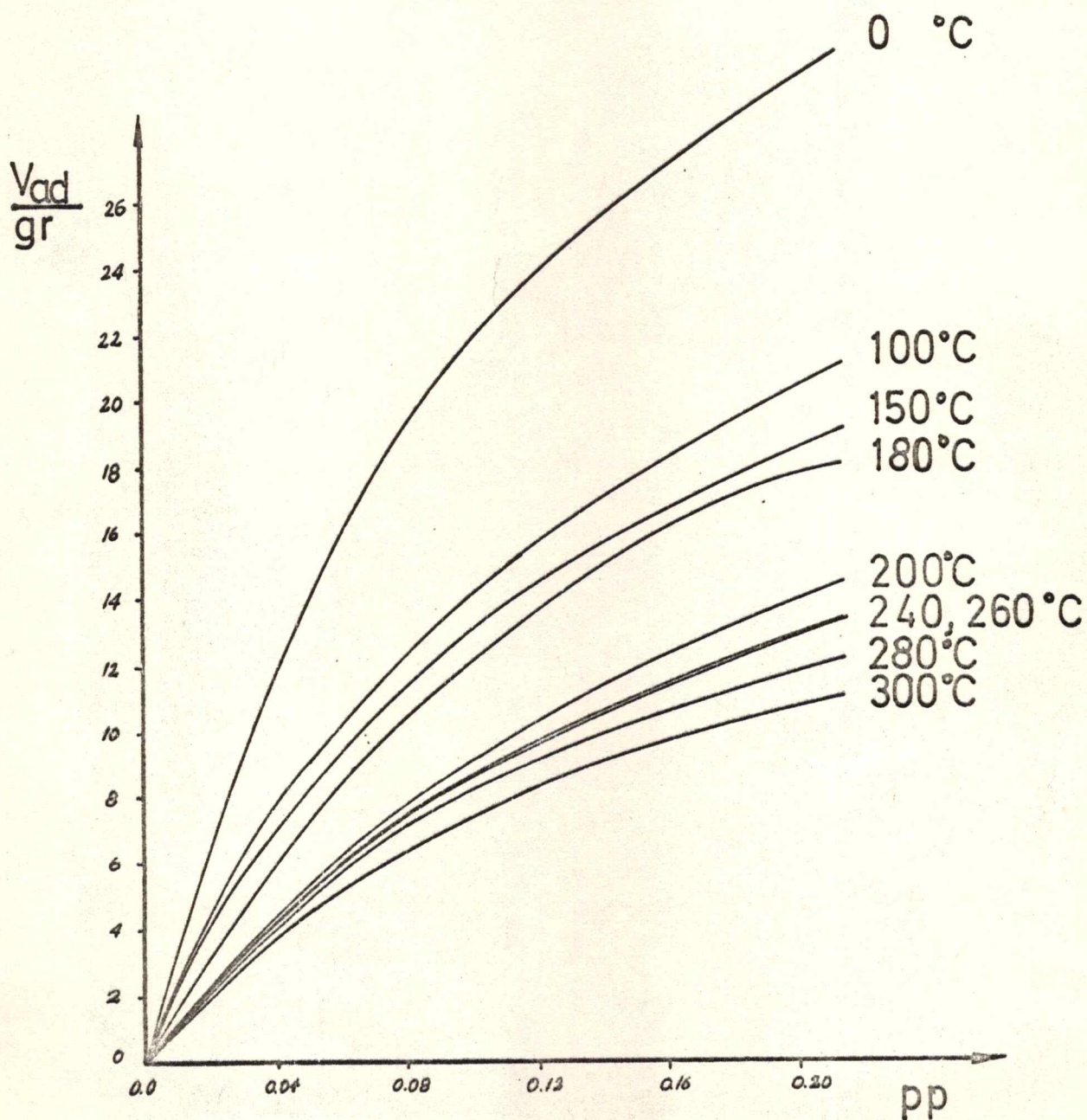


3.2. DETERMINACION DEL CALOR ISOSTERICO DE ADSORCION

Para mejor comparaci3n de las isotermas se han reuni do en un solo gr3fico a partir del cual se han determinado los calo res isost3ricos de adsorci3n. Fig. 20.

El m3todo de c3lculo se adjunta en el Anexo II.

FIG. 20 ISOTERMAS DE ADSORCION



T A B L A XII

T : 0-100°C

Vad/gr	ΔP	\bar{T}	\bar{P}	ΔH_1
2	0.003	323°K	0.005	1.252 cal
4	0.004	323	0.012	695.3
6	0.010	323	0.021	993.3
8	0.017	323	0.032	1.108.0
10	0.025	323	0.043	1213.0

T A B L A XIII

T : 180-200°C

Vad/gr	ΔP	\bar{T}	\bar{P}	ΔH_2
2	0.006	463°K	0.013	9.896 cal
4	0.011	463	0.028	8.420
6	0.017	463	0.048	7.590
8	0.026	463	0.069	8.078
10	0.037	463	0.094	8.441

T A B L A XIV

T : 280-300°C

Vad/gr	ΔP	\bar{T}	\bar{P}	ΔH_3
2	0.002	563°K	0.017	3.728 cal
4	0.004	563	0.04	3.169
6	0.009	563	0.069	4.133
8	0.016	563	0.102	4.971
10	0.029	563	0.158	5.816

Isobara de Adsorción

A continuación se hizo una comparación de la adsorción de propileno a distintas temperaturas.

Como una forma de presentar más claramente los datos, se expresa la presión parcial de propileno en términos de milímetros de Hg. De esta manera se supone que la presión total dentro del sistema es igual a la presión atmosférica.

Así usando la siguiente relación:

$$pp = \frac{\text{moles de prop}}{\text{moles totales}} \times P \text{ total}$$

Tenemos que 100 mm de presión parcial de propileno corresponden a

$$0.151 \frac{\text{moles de prop}}{\text{moles de He}}$$

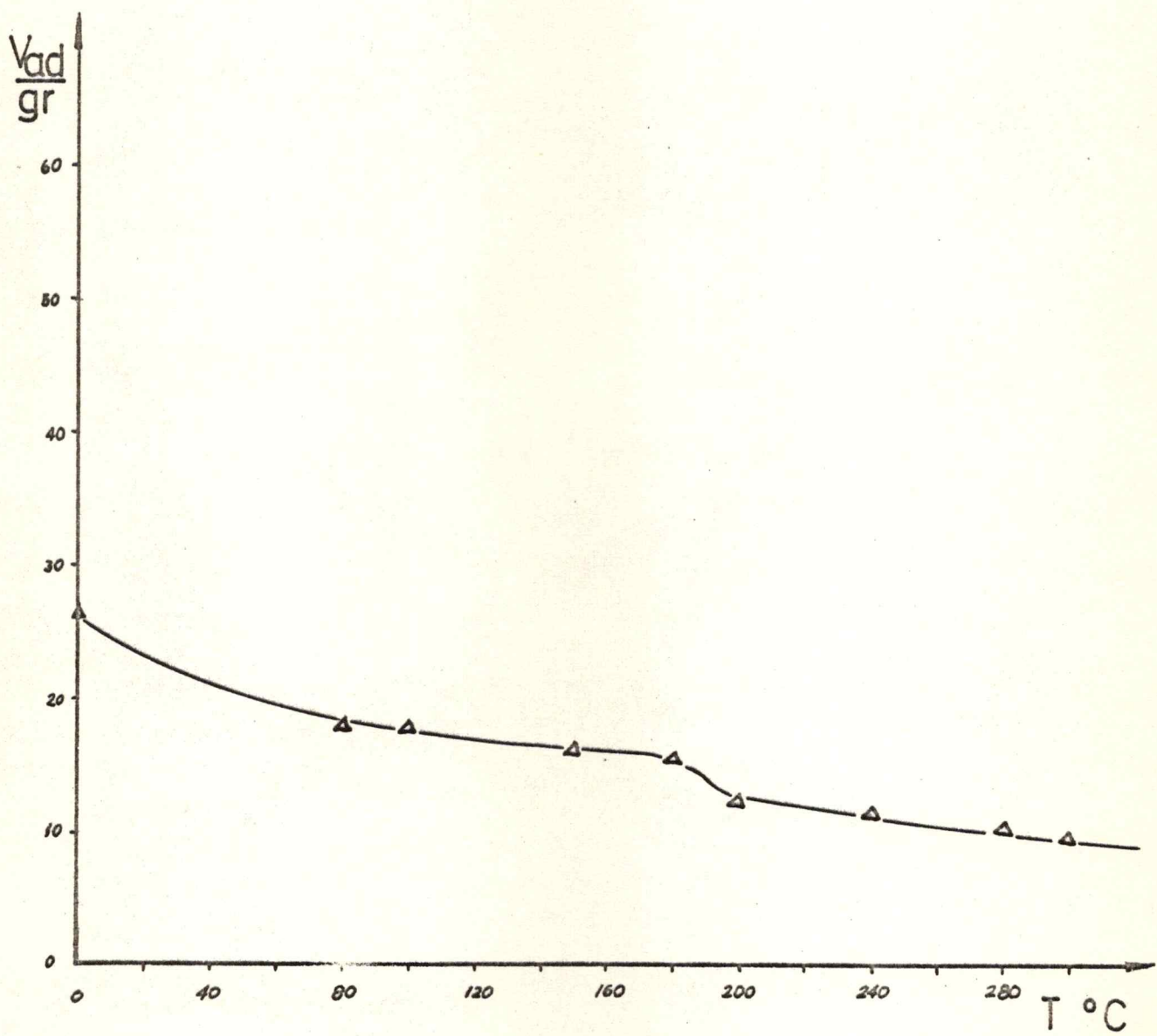
T A B L A X I

T°C	Vad/gr
0	$26.6 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{mmoles}}{\text{gr}} \right)$
80	17.9
100	18
150	16.2
180	$15.6 \cdot 10^{-3}$
200	12.1
240	11.3
280	10.3
300	9.5

Esta adsorción corresponde a 100 mm de presión de propileno. La curva que se obtiene al graficar estos datos se denomina Isobara, es decir, a presión constante. Fig. 21.

FIG. 21

ISOBARA A 100mm. DE PROPILENO



3.3. DETERMINACION DE LA SUPERFICIE DE LA ALUMINA

La superficie de la alúmina se determinó por el método de Langmuir. Para mayor facilidad en los cálculos las presiones parciales se expresan en milímetros y el volumen adsorbido en centímetros cúbicos.

T A B L A XV

pp $\left(\frac{\text{moles prop}}{\text{mol de He}}\right)$	pp (mm prop)
0.04	28.8
0.08	56.4
0.12	81.4
0.16	105.3
0.20	126.7

T A B L A XVI

T : 80°C

pp mm	Vad / gr cc/gr	pp/Vad/gr mm/cc
28.8	0.185	155.8
56.4	0.292	193.2
81.4	0.375	217.0
105.3	0.415	253.7
126.7	0.450	281.7

T A B L A XVII

T : 150°C

pp	Vad/gr	pp/Vad/gr
mm	cc/gr	mm/cc
28.8	0.162	177.7
56.4	0.252	223.8
81.4	0.320	254.4
105.3	0.369	285.4
126.7	0.414	306.0

T A B L A XVIII

T : 300°C

pp	Vad/gr	pp/Vad/gr
28.8	0.089	323.6
56.4	0.143	394.4
81.4	0.184	442.4
105.3	0.219	480.8
126.7	0.245	517.1

Aplicando el método de cálculo del anexo 3 a estos valores se obtiene áreas que fluctúan entre 19 y 26 m²/gr.

6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados de este trabajo se pueden encarar desde dos puntos de vista diferentes:

6.1. Adsorción de propileno sobre alúmina y

6.2. Método cromatográfico

6.1. ADSORCION DE PROPILENO SOBRE ALUMINA

Las isotermas obtenidas tienen todas la misma forma, es decir, la adsorción va aumentando progresivamente a medida que se aumenta la presión parcial de propileno hasta una presión de aproximadamente 0.20 moles prop/moles de He; en que la inclinación de la curva disminuye en magnitud lo que indicaría que se está completando la monocapa. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Eberly (15) en adsorción de butano sobre sílica gel, cuyas isotermas de adsorción muestran la misma forma que las obtenidas en este trabajo. No se obtuvo datos sobre 0.24 moles de prop/mol de He ya que había serias dificultades experimentales para aumentar la presión de propileno, pero es fácil ver la forma que toma la curva de adsorción.

Al observar la Fig. 21 se puede ver que la curva de adsorción tiene un descenso significativo al pasar la temperatura sobre 180°C es decir, la adsorción de propileno sobre la eta alúmina disminuye más fuertemente a partir de los 180°C, lo que está de acuerdo con lo postulado por Vergara (1), así se estaría de mostrando que la adsorción del propileno sobre la eta alúmina es menor sobre esa temperatura y por lo tanto menor será la reacción de hidrogenación del propileno usando como catalizador la eta alúmina.

Haciendo una comparación de la adsorción en todo el rango de temperatura a que se trabajó 0-300°C se ve que, manteniendo constante la presión, la adsorción disminuye a medida que aumenta la temperatura, lo que está en relación directa con el hecho de que la adsorción es un proceso exotérmico por lo tanto desprende calor.

Por los datos del calor isostérico de adsorción aparentemente se debilita el enlace al aumentar la temperatura.

Este valor del calor de adsorción indica que se trata de una adsorción física, así la unión entre el propileno y la alúmina sería por fuerzas de Van der Waals.

Debido al carácter neutro del propileno (ácido-base) no se podía esperar una atracción química con la alúmina de este modo no puede haber ads. química.

En cuanto a la diversidad de valores de ΔH obtenidos para distintos rangos de temperatura podrían deberse a diversos tipos de sitios activos en las alúminas, los que han sido determinados por Amenomiya y Cvetanovic (14) quienes han trabajado con propileno sobre alúmina por el método de flash-desorción.

En cuanto a la variación de superficie, debe considerarse que a medida que se aumenta la temperatura, se desprende agua de la alúmina y por lo tanto, ésta queda más porosa.

6.2. METODO CROMATOGRAFICO

El método de adsorción cromatográfico tiene las siguientes ventajas sobre el método estático:

- 1) A partir de una curva de desorción se puede obtener una isoterma completa.
- 2) Se puede usar la misma muestra varias veces.
- 3) Se puede trabajar a altas temperaturas sin riesgo de que se descomponga el hidrocarburo.
- 4) El método de cálculo es sencillo y rápido.

Una de las desventajas de este método es que las áreas específicas obtenidas por el método cromatográfico son siempre más bajas que las obtenidas por el método estático.

7. CONCLUSIONES

El trabajo realizado conduce a las siguientes conclusiones:

- 1) Se ha investigado una nueva técnica para medir adsorción.
- 2) Se ha construido un equipo de medición de adsorción por el método cromatográfico.
- 3) Se ha confirmado el hecho de que la adsorción de propileno sobre esta alúmina disminuye al aumentar la temperatura.
- 4) Se ha determinado que el propileno se adsorbe físicamente sobre la alúmina.
- 5) El propileno se adsorbe muy poco sobre alúmina, aún a bajas temperaturas.
- 6) Se propone usando este método, determinar los diferentes sitios activos de la alúmina, envenenándola con amina.

8. BIBLIOGRAFIA

1. VERGARA E. FELIPE. Memoria de Título. Universidad de Chile (1970)
2. BRUNAUER S. The adsorption of gases and vapor, Vol I, Oxford University Press, p. 150.
3. GREGG S.J. Surface Chemistry of solids (1951).
4. KEULEMANS A.I.M. Gas Chromatography. Reinhold Publishing Corporation New York (1960).
5. CREMER E. y H.F. HUBER. Gas Chromatography Bremen, Callen, Weiss (1962).
6. DILDES MUNIR y U. STURZENEGGER. Memoria de Título, Universidad Técnica del Estado (1970).
7. NEWSORNE, J.W. HEISER, H.W. RUSSELL A.S. y STURNF H.C. Alcoa Research Laboratories, Technical Paper N° 10 (1960).
8. BARR W.E. y V. AUHORN. Scientific and Industrial Glasses Blowing and Laboratory Techniques. Pittsburg (U.S.A.) Instruments Publishing Company (1959) p. 162.
9. HEFTMANN ERICH. Chromatography Reinhold Publishing Corp. New York (1964).
10. BURDET -- BERTHOLD y MOURATOFF. Inventors Fr. 1.064.233 Mayo 12 (1954).
11. NOBUYOSHI HARA y MOTOKIBO IKEBE J. Chem. Soc. Japan 56, 12-2 (1953)
12. RINMPPEL E. AUGUSTE, J. DAVID T. Camp. JOHN A. KOSTECKI y LAWRENCE N. Canajr. Chem. Eng. Prog. Symp. 63 (74) 53-60 (1967) Eng.
13. GOLUKER U.S., GOLUKEVA E.E. PANCHEVKOV G.M. BOUSOV, U.B. (Mosk Int. Neflekhim Gazov Prom. in. Gubkina, Moscow) Zh. Fiz. Khim. 1970, 44 (12) 3106-9 (Russ).
14. AMENOMIYA Y. y R.I. CVETANOVIC J. Physical Chemistry 67(12) 2705-8 (1963).
15. TAYLOR G.F., S.J. THOMSON y Y. WEBB. Journal of Catalysis 12 150-156 (1968).
16. EBERLY P.E. Jr. Journal of Physical Chemistry Vol. 65 pag. 1261-65 (1961).

17. WILSON J. Norton Journal of the American Chemical Society
Vol. 1 pág. 1583 (1940).
18. DE VAULT D. Journal American Chemical Society 65, 532 (1943).
19. GLUECKAUF E.J. Chemical Society 1302 (1947).
20. WICKE E. Angew Chem. B. 19:15 (1947).
21. CREMER E. y H.F. HUBER. Gas Chromatography, Inst. Soc. Quim.
Symposium, N. Brenner (ed.) New York Academic Press (1962)
p. 169.

ANEXO I

EJEMPLO DE CALCULO DE LA ISOTERMA DE ADSORCION

Se aplica el cálculo a una experiencia realizada a 50°C. La curva de desorción se tiene en la Fig. 23.

Los parámetros correspondientes se obtienen de la siguiente forma.

Presión Parcial (pp)

Según la curva de calibración del registrador (Fig. 22) una altura de la curva de 91 cm equivale a una presión parcial de 0.152 moles de propileno por mol de Helio.

Tiempo de Retención (tr)

Luego se mide el largo de la carta comprendido entre el punto en que se corta la entrada de propileno (A) y el punto de la curva correspondiente a la altura de 9.1 cm (B) medido en la horizontal. Este valor es largo de carta (l_c) = 2.2 cm. Este valor de l_c se divide por la velocidad de la carta del registrador que es igual a 3 cm/min lo que da el tiempo de retención de una presión parcial de propileno igual a 0.152 moles por mol de Helio. En este caso el tr es 0.73 min.

Volumen de Retención (Vr)

El valor de tr se multiplica por el flujo del gas portador que fue siempre el mismo 23.80 cm³/min. Así se obtiene el volumen de retención, que en este caso da 17.4 cm³ de propileno.

Volumen de Retención por gramo de adsorbente (Vg)

Este volumen de retención se divide por el peso de la alúmina, que en este caso es 0.2741 gr y se obtiene $V_g = 63.4$ cm³/gr.

Presión parcial de Retención por gramo de adsorbente

El valor de V_g se divide por RT que en este caso es $20 \times 10^6 \frac{\text{mm cc}}{\text{mol}}$, así obtenemos un valor de $3.17 \times 10^{-3} \frac{\text{moles}}{\text{mm gr}}$. De esta manera tenemos el volumen de retención expresado en función de presiones parciales.

Luego se grafica V_g^P versus las correspondientes presiones parciales. Fig. 10 y siguientes.

La curva que se obtiene se integra gráficamente y de este modo se obtiene la isoterma de adsorción.

ANEXO II

DETERMINACION DEL CALOR ISOSTERICO DE ADSORCION

Una vez obtenidas las isotermas se determina P y T para un dado valor de Θ , entre dos temperaturas.

Θ = volumen adsorbido por gramo de adsorbente.

Luego se determina la presión promedio entre estas dos presiones ($P_2 - P_1 = \Delta P$) y se aplica la ecuación:

$$\left(\frac{\Delta P}{aT}\right)_{\Theta} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

la que también se puede expresar:

$$\frac{1}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

de donde:

$$\Delta H = \frac{RT^2}{T} - \frac{P}{T}$$

R = 2 calorías

T = Temperatura promedio entre $T_2 - T_1$ (ΔT)

ANEXO III

CALCULO DEL AREA DE LA ETA ALUMINA

A partir de la fórmula de Langmuir:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{b V_m} + \frac{1}{V_m} P$$

se obtiene el valor de V_m , es decir, el volumen que ocupa una capa monomolecular de propileno. Para este caso obtuvimos un valor de V_m : 1.32 cc.

Por otro lado se puede calcular la superficie que ocupa una molécula de propileno mediante la siguiente fórmula (2):

$$\text{Area (S)} = 4 \times 0.866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2} \cdot N_A \cdot \rho_e} \right)^{2/3}$$

M = Peso molecular del gas

N_A = Número de Avogadro

ρ_e = Densidad del gas en estado líquido

ρ_e = 0.6095 gr/cc

Area de la molécula de propileno = $5.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$

Ahora aplicando:

$$\frac{V_m}{\text{vol. de un mol}} \times N_A \text{ Area de una molécula de gas} = S_{\text{Sol.}}$$

$S_{\text{sol.}}$ = superficie del sólido

Para $T = 80^\circ\text{C}$

$V_m = 1.39$

$$\frac{1.29}{22.400} \times 603 \cdot 10^{23} \times 5.5 \cdot 10^{-15} = 19.12 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$$

$$S_{\text{sol.}} = 10.12 \text{ m}^2$$

Para $T = 150^\circ\text{C}$

$V_m = 1.37 \text{ cc.}$

$$\frac{1.37}{22.400} \times 603 \cdot 10^{23} \times 5.5 \cdot 10^{-15} = 2023 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$$

$$S_{\text{sol.}} = 20.23 \text{ m}^2$$

Para T = 300°C

Vm = 1.82 cc

$$\frac{182}{22.400} \times 6.02 \cdot 10^{23} \times 5.5 \cdot 10^{-15} = 26.9 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$$

$$S_{\text{sol.}} = 26.9 \text{ m}^2$$

FIG. 22

CURVA DE CALIBRACION DEL REGISTRADOR

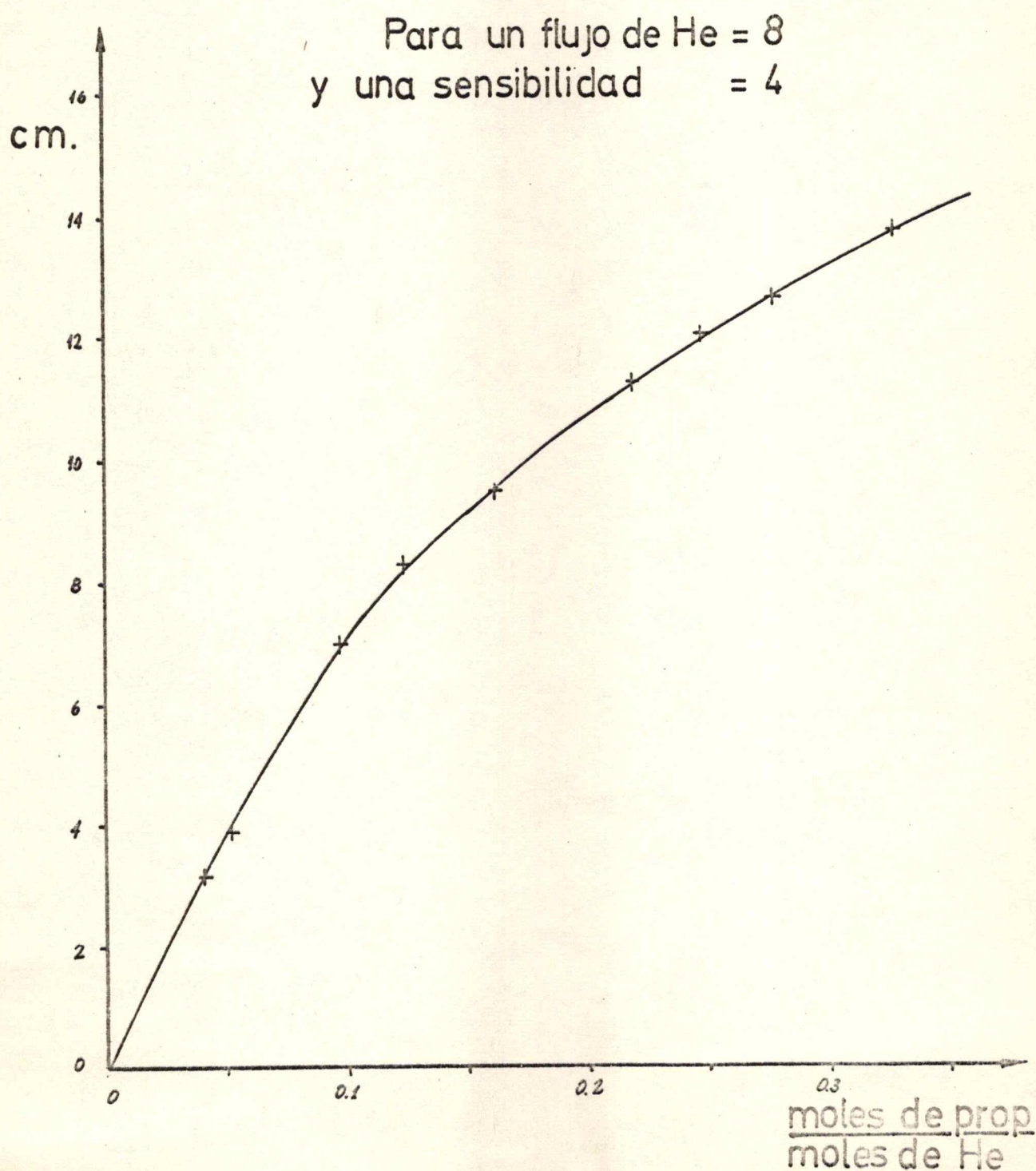
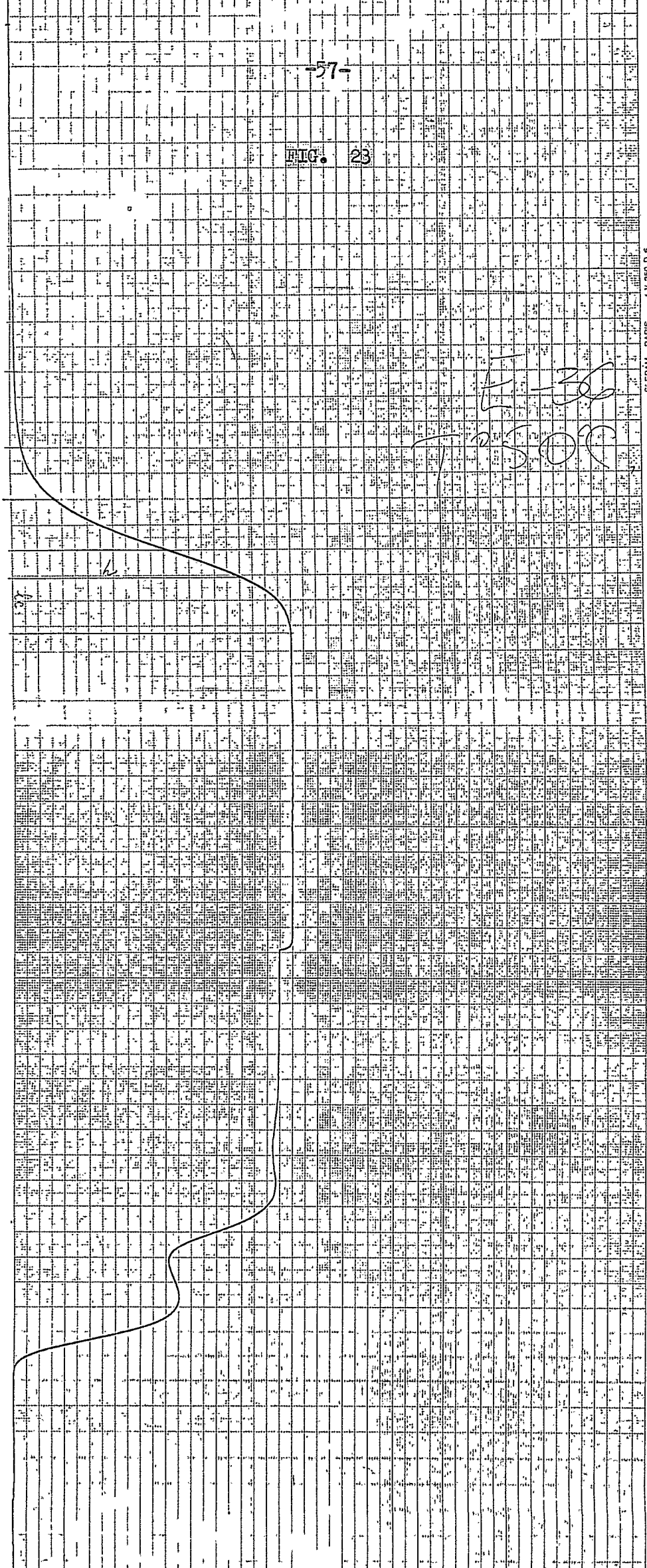


FIG. 23

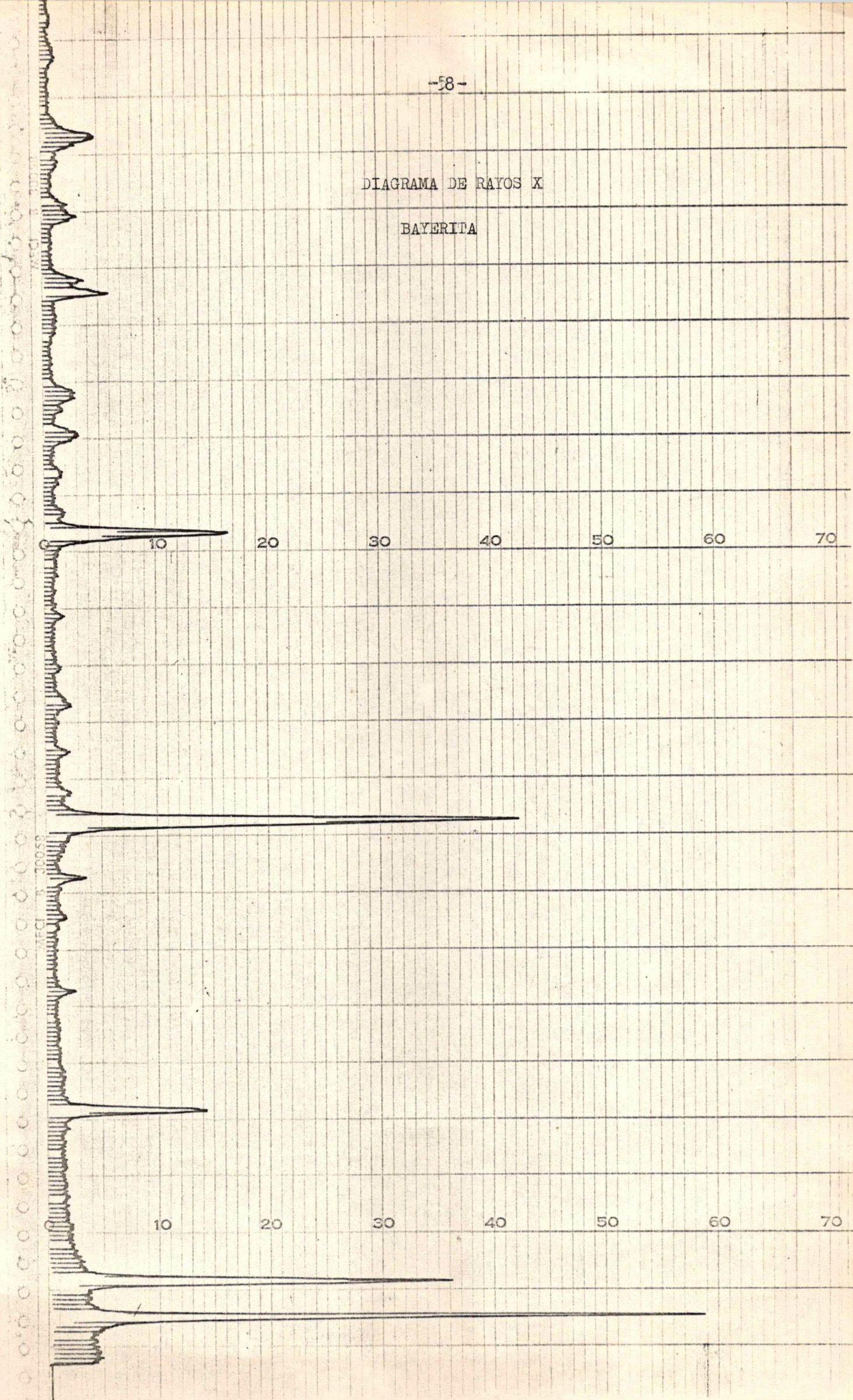


SEFRAM - PARIS 1 V 250 D 6

SEFRAM - PARIS 1 V 250 D 6

DIAGRAMA DE RAYOS X

BAYERITA



10

20

30

40

50

60

70

DIAGRAMA DE RAYOS X

ALUMINA

MEC B 30058

0

10

20

30

40

50

60

70

MEC B 30058

