

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

**DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA POROSA
Y DISTRIBUCION DE LA FASE ACTIVA
DE UN CATALIZADOR**

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

149

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

SIMON GONZALEZ MARTINEZ

MEXICO, D. F.

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS Tesis
AÑO 1975
FECHA _____
PROC Me ~~100~~ 144




QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE	MARTIN HERNANDEZ LUNA
VOCAL	ENRICO MARTINEZ SAENZ
SECRETARIO	GILDARDO ACOSTA RUIZ
1er. SUPLENTE	JOSE LUIS HERCE VIGIL
2o. SUPLENTE	JORGE RAMIREZ SOLIS

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO DE CATALISIS. DEPTO. INGENIERIA
QUIMICA. D.E.S. FACULTAD DE QUIMICA.


NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

SIMON GONZALEZ MARTINEZ


NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

MARTIN HERNANDEZ LUNA

A MIS PADRES,
CON CARIÑO.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Martín Hernández Luna, al Dr. Enrico Martínez Sáenz y al Ing. Gildardo Acosta Ruiz que supieron fomentar mi interés por la investigación y la Catálisis. También quiero agradecer al Dr. José Luis Herce Vigil su colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a las siguientes personas la colaboración prestada: A María A. Castellanos de Calderón y a Rafael Moreno E. del Departamento de Rayos X, a Francisco Ruiz del Departamento de Microscopía Electrónica del Instituto de Física, a Alejandro Pisanty B. por su valiosa asesoría en el aspecto de computación y en especial al M. en C. Andoni Garritz por haberme facilitado y permitido publicar la subrutina CARTE.

I N D I C E

Página

INTRODUCCION.

CAPITULO I 1

ASPECTOS FUNDAMENTALES SOBRE LA DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL Y LA DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS. DESCRIPCION DEL MODELO FISICO QUE DA LUGAR AL MODELO MATEMATICO.

A. Clasificación de los poros por su tamaño. 1
B. Origen y formación de los poros. 1
C. Isotermas de adsorción. 3
D. Histéresis. 6
E. Determinación del área superficial. 10
F. Determinación de la función de distribución del tamaño de poros. 17

CAPITULO II 32

ASPECTOS TEORICOS DE LA QUIMISORCION. QUIMISORCION SELECTIVA: MONOXIDO DE CARBONO SOBRE FIERRO.

A. Generalidades. 32
B. Aplicaciones. 36
C. Quimisorción de monóxido de carbono. 38

CAPITULO III 43

METODOS INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DE LA FASE ACTIVA SOBRE EL SOPORTE Y RESULTADOS.

A. Análisis por Rayos X. 44
B. Análisis por microscopio electrónico. 45

CAPITULO IV 57

ASPECTO EXPERIMENTAL.

A. Método seguido. 57
B. Resultados. 58

CAPITULO V 78

INTERPRETACION DE RESULTADOS.

	Página
A. Rayos X.	78
B. Microscopio electrónico.	78
C. Isotermas de nitrógeno.	79
D. Areas Superficiales.	80
E. Isotermas de monóxido de carbono.	81
CONCLUSIONES	83
APENDICE I	85
APENDICE II	90
BIBLIOGRAFIA	

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Ilustración sobre la formación de los poros.	4
2	Tipos de isotermas.	7
3	Tipos de Histéresis.	9
4	Ejemplo y comparación de métodos para determinar áreas superficiales.	18
5	Mecanismo de la desorción.	24
6	Valores de la constante "c".	28
7	Ilustraciones sobre quimisorción.	34a
III-1	Espectro de Rayos X de la Gibsita.	47
III-2	Espectro de Rayos X de la Gibsita impregnada.	48
III-3	Espectro de Rayos X de la Hematita.	49
III-4	Espectro de Rayos X de la Bohemita.	50
III-5	Espectro de Rayos X del Catalizador 2.5 % Fe.	51
III-6	Espectro de Rayos X del Catalizador 7.5 % Fe.	52
III-7	Fotografía de microscopio electrónico de la Gibsita.	53
III-8	Fotografía de microscopio electrónico de la Gibsita impregnada.	54
III-9	Fotografía de microscopio electrónico de la Bohemita.	55
III-10	Fotografía de microscopio electrónico del Catalizador 2.5 % Fe.	56
IV-1	Isoterma de nitrógeno de la Gibsita.	60
IV-2	Gráfica de radio de poro más ocurrente de la Gibsita.	61

Figura	Página	
IV-3	Isoterma de nitrógeno de la gibsita impregnada	62
IV-4	Gráfica de radio de poro más ocurrente de la Gibsita impregnada.	63
IV-5	Isoterma de nitrógeno de la Bohemita.	64
IV-6	Gráfica de radio de poro más ocurrente de la Bohemita.	65
IV-7	Isoterma de nitrógeno del Catalizador 2.5 % Fe.	66
IV-8	Gráfica de radio de poro más ocurrente del Catalizador 2.5 % Fe.	67
IV-9	Isoterma de monóxido de carbono de la Bohemita	70
IV-10	Isoterma de monóxido de carbono del Catalizador 2.3 % Fe impregnado con solución diluida.	71
IV-11	Isoterma de monóxido de carbono del Catalizador 2.7 % Fe impregnado con solución diluida.	72
IV-12	Isoterma de monóxido de carbono del Catalizador 3.5 % Fe impregnado con solución diluida.	73
IV-13	Isoterma de monóxido de carbono del Catalizador 2.3 % Fe impregnado con solución concentrada.	74
IV-14	Isoterma de monóxido de carbono del Catalizador 2.5 % Fe impregnado con solución concentrada.	75
IV-15	Isoterma de monóxido de carbono del Catalizador 2.7 % Fe impregnado con solución concentrada.	76
IV-16	Isoterma de monóxido de carbono del Catalizador 3.5 % Fe impregnado con solución concentrada.	77
V-1	Comparación de áreas y volúmenes adsorbidos de los diferentes catalizadores.	82a

INTRODUCCION

Los catalizadores sólidos, al igual que cualquier sólido. presentan ciertas propiedades morfológicas que los caracterizan. Estas propiedades son: Estructura Cristalina y porosidad.

Dentro de la Catálisis es importante conocer los diferentes aspectos de la estructura porosa de los catalizadores ya que, por medio de propiedades tales como el área superficial, el tamaño y forma de los poros, así como la forma en que se encuentren mezclados sus componentes, se pueden efectuar estudios de difusividad y actividad.

Existen catalizadores que son mezclas de dos o más componentes, donde cada uno de ellos presenta estructura morfológica diferente. El objetivo del estudio aquí descrito es el de determinar la estructura porosa de un catalizador que está constituido por dos componentes: Alúmina activada y óxido férrico.

El catalizador sobre el cual se centra este estudio es utilizado en la reacción de Claus, que es la siguiente:



La actividad del catalizador para ésta reacción ha sido determinada (37), resultando ser la más alta entre todos los catalizadores probados.

Muchos de los gases de desecho de las refineries que eran arrojados a la atmósfera contienen grandes cantidades

de H_2S y SO_2 , los que, actualmente, por medio de la reacción de Claus, al mismo tiempo que se aprovecha el azufre contenido por los gases, se evita el grave problema de la contaminación ambiental.

La adsorción de gases inertes en sólidos provee información sobre áreas superficiales, forma de los poros y distribución del tamaño de los poros. Asimismo, la adsorción de gases químicamente activos puede proporcionar datos de reactividad del sólido frente al gas y de la extensión de la superficie de la fase activa.

El estudio aquí presentado pretende determinar las propiedades mencionadas del catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ utilizando métodos de adsorción de nitrógeno y monóxido de carbono, así como espectroscopía de Rayos X y microscopía electrónica.

CAPITULO I

ASPECTOS FUNDAMENTALES SOBRE LA DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL Y LA DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE POROS. DESCRIPCION DEL MODELO FISICO QUE DA LUGAR AL MODELO MATEMATICO.

A. Clasificación de los poros por su tamaño:

Se puede decir que las sustancias porosas contienen poros de diferentes tamaños que van desde unos cuantos angstroms de diámetro hasta otros que pueden ser observados a simple vista. En base a ello las sustancias porosas se han dividido en tres grupos principales: sustancias microporosas, macroporosas y bidispersas. Broekhoff y Linsen (1) clasifican a las sustancias macroporosas como aquellas que tienen poros con diámetros mayores de 500 angstroms, y las microporosas como las que tienen poros con diámetros menores de 500 angstroms. Linsen y Van den Heuvel (2) afirman que las sustancias macroporosas son aquellas cuyos poros tienen diámetros mayores de 200 angstroms y las microporosas aquellas que tienen diámetros menores de 20 Å, quedando así comprendidas como sustancias bidispersas aquellas que tienen poros con diámetros que van desde 20 hasta 200 Å.

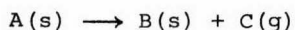
B. Origen y formación de los poros:

Al fabricar un catalizador sólido se tiene en mente el tratar de lograr un área superficial determinada, la cual está en función del número y del tamaño (diámetro) de los poros.

Los principales métodos para fabricar sustancias microporosas son:

a) Precipitación: Sustancias que formen micropartículas son precipitadas, haciendo que las partículas se adhieran unas con otras y así formen cavidades entre ellas, tal como se indica en la figura 1 (3).

b) Descomposición Térmica: Gregg y Sing (3) afirman que la estructura cristalina cambia al efectuarse una reacción de la forma:



haciendo que los aglomerados cristalinos reduzcan su tamaño formando nuevos aglomerados parecidos a los ilustrados en la figura 1. Linsen y Van den Heuvel (2) afirman que algunas sustancias como los hidróxidos, hidratos y carbonatos "expulsan" productos de disociación dando lugar a la formación de capilares de forma definida y mostrando una orientación determinada con respecto a la orientación de los cristales originales.

c) Eliminación: Este proceso consiste en atacar químicamente a algún compuesto con objeto de eliminar uno de los constituyentes. Tal es el caso de la fabricación del Níquel Raney; una aleación de níquel-aluminio es tratada con una solución de potasa que disuelve el aluminio dejando un níquel sumamente poroso.

d) Sublimación: Algunas sales inorgánicas y algunos metales son sublimados y luego solidificados al condensarse, formando laminillas delgadas que tienen alto grado de porosidad.

Uno de los métodos más utilizados para la determinación de las propiedades porosas de las sustancias se basa en las

isotermas de adsorción de gases sobre la sustancia en estudio.

C. Isotermas de Adsorción:

Cuando un sólido altamente poroso es expuesto a una atmósfera de un gas o un vapor contenida en un recipiente cerrado y a una presión determinada, el sólido comienza a adsorber el gas. Esto se hace manifiesto al haber una gradual reducción de la presión del gas y al haber un aumento en el peso del sólido. Después de un tiempo, la presión del gas se hace constante, así como el peso del sólido. La cantidad de gas adsorbido puede ser calculada estimando la disminución de la presión del gas si se conoce el volumen del recipiente y el del sólido.

La adsorción es una consecuencia del campo de fuerza en la superficie del sólido (adsorbente), el que atrae las moléculas del gas o vapor (adsorbato), así como de la condensación capilar descrita por la ecuación de Kelvin. Las fuerzas de atracción pueden producir una adsorción física o adsorción de Van der Waals o bien una reacción química entre el adsorbato y el adsorbente, llamada quimisorción.

La cantidad adsorbida por unidad de masa de sólido depende de la presión de equilibrio p , de la temperatura T y de la naturaleza del sólido:

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

Uno de los principales aspectos de la adsorción es la condensación capilar, que no explica la adsorción física en las superficies planas y convexas, sino únicamente en los poros.

La condensación capilar (4) considera a los poros como cilindros de radio r , que están parcialmente llenos de un líquido que exhibe un menisco y por tanto una superficie hemisférica de radio r . La ecuación de Kelvin describe la condensación capilar como sigue:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2 \sigma V}{rRT} \quad (2)$$

donde p es la presión de vapor del líquido en la superficie hemisférica, p_0 es la presión de vapor del líquido exhibiendo una superficie plana, σ es la tensión superficial del líquido, V es el volumen molar del líquido y r es el radio de curvatura de la superficie. Esta ecuación nos dice que cuanto menor sea el radio de curvatura, el valor de la presión de vapor del líquido en el capilar será menor, por consiguiente la fase líquida puede existir en un medio poroso en el equilibrio con vapor no saturado.

Cuando ocurre la adsorción, las moléculas de gas se inmovilizan, restringiéndose su movimiento a desplazamientos en dos dimensiones. Por lo tanto los procesos de adsorción van acompañados de una disminución de la entropía (5). Como la adsorción también va acompañada de una disminución de la energía libre y de acuerdo con la relación termodinámica

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

ΔH debe ser negativo, es decir que los procesos de adsorción son exotérmicos. La magnitud de la adsorción en condiciones de equilibrio aumenta conforme disminuye la temperatura.

La isoterma de adsorción es el resultado de graficar el volumen o moles de adsorbato adsorbidas por gramo de adsorbente contra diferentes presiones en equilibrio.

En la figura 2 se pueden ver los cinco diferentes tipos de isotermas según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (6).

D. La Histéresis:

Cuando se llega a la presión de saturación del gas o vapor que se está adsorbiendo en un sólido ($p/p_0=1$), cualquier incremento en la presión producirá una condensación del gas, permaneciendo la presión constante e igual a la presión de saturación del adsorbato.

Las isotermas de desorción son el proceso inverso al seguido para obtener las isotermas de adsorción. Partiendo de la presión de saturación y disminuyendo la presión del sistema sucesivamente se llega a obtener la curva de desorción, que en la mayor parte de los casos no es igual a la de adsorción. A la diferencia que existe entre la curva de adsorción y la de desorción se le llama Histéresis.

La figura 3 muestra los diferentes tipos de histéresis que se pueden presentar según la clasificación de De Boer (7).

Mc. Bain (8) trató de explicar la histéresis en base a la forma de los poros; supuso poros con una boca de diámetro menor que el cuerpo del poro, lo cual indica que se reque-

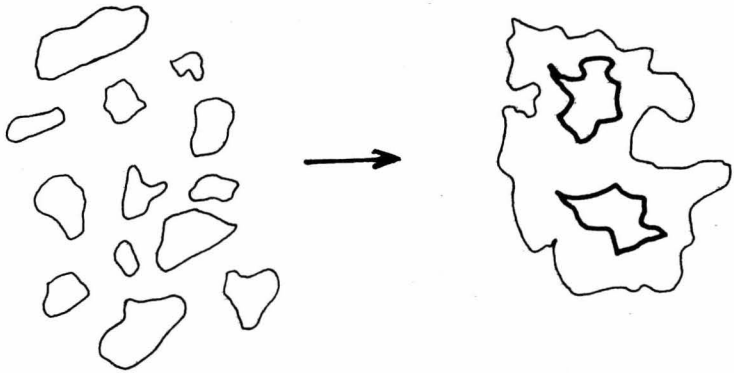
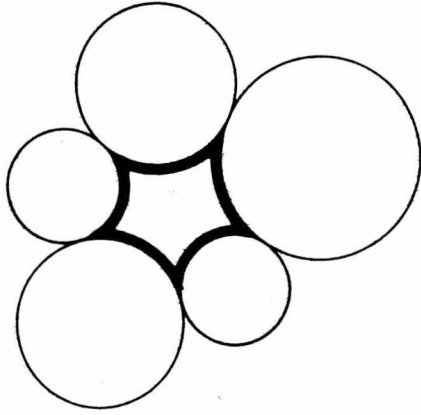


FIGURA 1

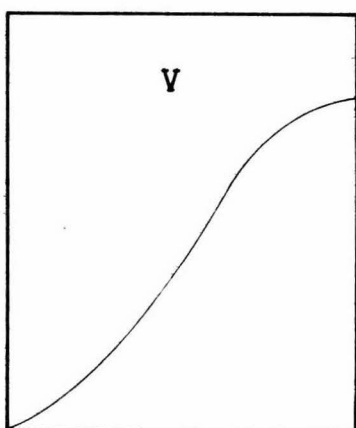
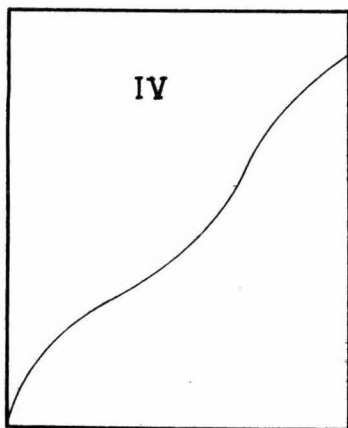
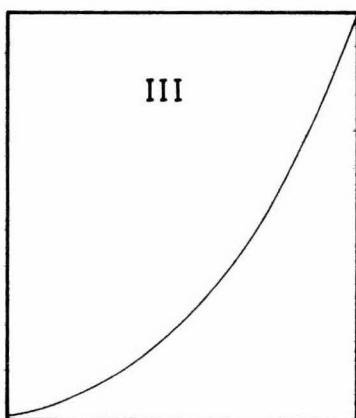
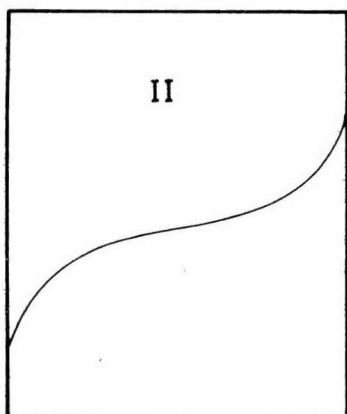
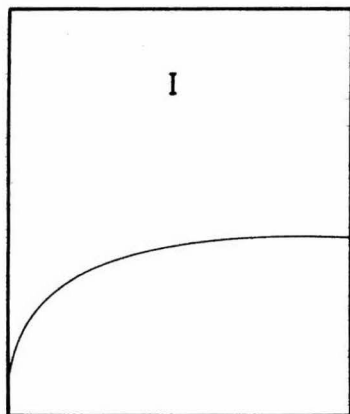


FIGURA 2

riría una presión menor para empezar el vaciado de los poros, según la ecuación de Kelvin. De esto se deduce que aquellas sustancias que tengan poros con una boca mayor que el cuerpo no presentarán histéresis.

Cohan y Foster (9) presentaron una teoría más generalizada sobre la histéresis. En ella postulan poros cilíndricos abiertos por ambos lados y consideran un vaciado por capas. El vaciado comienza en el eje central del poro y continúa hacia las paredes del mismo, o sea que sería un vaciado de forma axial.

Broekhoff y De Boer (10) explicaron la forma de los poros en base a la forma de la histéresis. De la Figura 3 tenemos que:

La histéresis de TIPO A corresponde a varios diferentes tipos de poros idealizados que son:

- a) Poros con ensanchamientos internos abiertos por ambos lados.
- b) Poros cilíndricos abiertos por ambos lados.
- c) Poros en forma de placas encimadas.
- d) Poros en forma de botella.
- e) Poros tubulares con una parte angosta.
- f) Poros en forma de tintero, con un cuerpo de gran tamaño y boca pequeña.

Para el TIPO B los poros corresponden a poros en forma de tinte ro, pero con dos aberturas pequeñas a cada lado.

Para el TIPO E los poros corresponden a poros con ensanchamien-

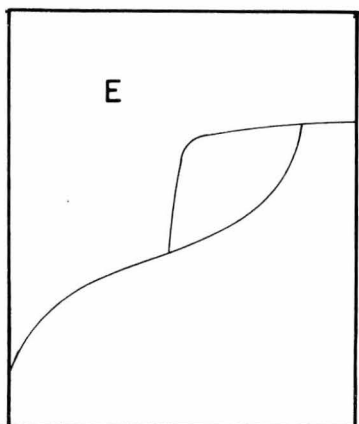
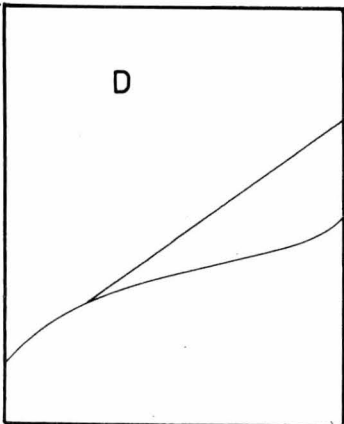
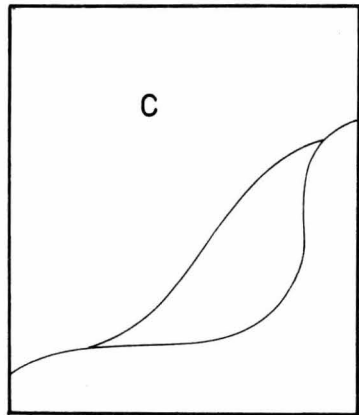
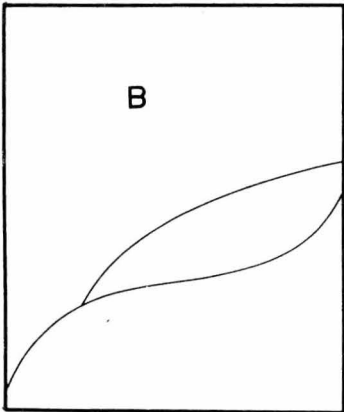
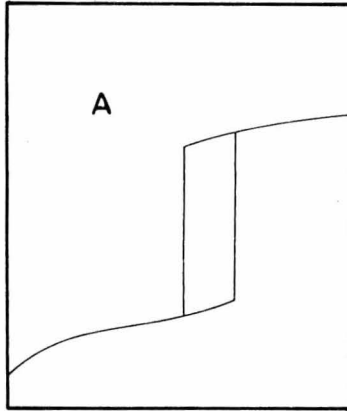


FIGURA 3

tos de forma esférica en su parte interna.

Generalmente se hace mención a los tipos de histéresis A, B y E únicamente ya que son los más comunes y los tipos C y D son derivados de los anteriores.

E. Determinación del área superficial:

Es importante conocer el área superficial de un catalizador ya que, en la mayoría de los casos, los sitios activos del catalizador están localizados en la superficie; a mayor superficie, mayor número de sitios activos y por tanto, mayor actividad.

Supongamos una gota de un líquido que tenga radio r , volumen V , masa m y área A . Si esa gota la dividimos en n partes iguales, nos quedarán n gotas con masa y volumen iguales a los originales, radios menores que el radio de la gota original y la suma de las áreas de las n gotas será mayor que el área de la gota original. Si hacemos las gotas todavía más pequeñas, las tendremos en número mayor que n con un volumen y masa totales iguales a los originales y la suma de las áreas de las gotas será aún mayor. Conforme disminuimos el radio, el área total superficial aumentará. Lo anterior puede ser comprobado fácilmente por medio de cálculos sencillos.

Lo anterior nos explica que algunas sustancias puedan tener áreas superficiales de varios cientos de metros cuadrados por gramo de muestra. Tal es el caso del carbón activado que alcanza áreas superficiales del orden de 1200 a 1400 m^2/g .

Para poder determinar el área superficial de sólidos se desarrollaron varios métodos, de los cuales el más utilizado es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) (11) ya que presenta ventajas sobre los otros métodos propuestos. De todos estos métodos para medir áreas superficiales, distribuciones de volúmenes y tamaño de poros, la mayoría se basa en isotermas de adsorción de gases sobre muestras de sólidos.

1.- METODO DEL PUNTO B. Consiste en prolongar la parte lineal de la isoterma hacia la parte de bajas presiones y, en el punto donde se pierde la linearidad, tomar la cantidad de adsorbato adsorbida (v_m) y calcular el área por medio de la siguiente ecuación:

$$S = N \cdot A \cdot (v_m / 22,414) \quad \text{m}^2/\text{g} \quad (4)$$

donde N es la constante de Avogadro, A es el área seccional de una molécula de adsorbato y v_m es el volumen (en c.c.) que ocupa una sola capa de moléculas de adsorbato sobre el sólido.

Para el caso de que el nitrógeno sea el adsorbato, la ecuación (4) queda:

$$S = 6.023 \times 10^{23} \times 16.27 \times 10^{-20} \times \frac{v_m}{22,414} = 4.371 v_m$$

2.- METODO DEL PUNTO A. También llamado de Askey y Feachem (12). Consiste en prolongar la parte lineal de la isoterma hasta $p/p_0=0$ y tomar el volumen correspondiente a una presión cero y sustituirlo en la ecuación (4) como v_m .

Estos dos métodos fueron usados durante algún tiempo

po para obtener áreas superficiales aproximadas. En la figura 4 se ilustra un ejemplo de cálculo de área superficial por los métodos de Punto A, Punto B y B.E.T.

3.- METODO DE HARKINS Y YURA (13): Obtuvieron la ecuación

$$\log \frac{p}{p_0} = B - \frac{A}{V^2} \quad (5)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión p y A y B son constantes. La pendiente A de la recta que resulta de graficar $\log(p/p_0)$ contra $1/V^2$ se sustituye en la ecuación

$$\text{AREA} = k S^{1/2} \quad (6)$$

donde k es una constante que se evalúa por métodos independientes. Para evaluar la constante k siguieron el siguiente desarrollo experimental: Expusieron polvo de TiO_2 a una presión de vapor de agua suficiente para formar 4 o 5 capas estadísticas de vapor de agua. Sumergieron la muestra cubierta con las capas de agua en agua líquida y evaluaron el calor de inmersión pudiendo así calcular directamente el área de la muestra, tomando en cuenta únicamente el área seccional de la molécula de agua. Con el área obtenida pudieron calcular la constante k de la ecuación (6). Asumieron que la constante k era independiente del tipo de superficie y así utilizaron las ecuaciones (5) y (6) para evaluar áreas, obteniendo resultados que concordaban con los obtenidos por el método de B.E.T.

4.- METODO DE GREGG (33). Se basa en la compresibilidad de las capas adsorbidas como función de la presión.

5.- METODO DE HÜTTIG (34). Este método es simplemente una mo-

dificación del método de B.E.T.

Estos dos últimos métodos han caído en desuso debido a que los resultados reportados no son satisfactorios.

La microscopía electrónica y los rayos X de barrido de ángulos bajos (14) son métodos que se basan en hacer incidir haces de electrones o de rayos X sobre la superficie de la muestra, determinando así sus estructuras superficiales y cristalinas. Se puede calcular el área superficial en base a la estructura cristalina externa y tortuosidad de la superficie, así como en el tamaño de los cristales.

6.- METODO DE BRUNAUER, EMMETT Y TELLER (11).

Consideraron que $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ representan las áreas superficiales que están cubiertas únicamente por 0, 1, 2, ..., i capas de moléculas adsorbidas. En el equilibrio, la velocidad de condensación sobre la superficie del sólido debe ser igual a la velocidad de evaporación de la primera capa:

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 \exp(-E_1/RT) \quad (7)$$

donde p es la presión, E_1 es el calor de adsorción de la primera capa y a_1 y b_1 son constantes. Esta ecuación corresponde a la ecuación de Langmuir para la adsorción de una monocapa y considera que a_1, b_1 y E_1 son independientes del número de moléculas adsorbidas en la primera capa.

Durante el equilibrio S_1 debe permanecer constante, y puede cambiar en 4 diferentes formas:

1. Condensación sobre la superficie del sólido.
2. Evaporación de la primera capa.
3. Condensación sobre la primera capa.
4. Evaporación de la segunda capa.

Tomando en cuenta estas consideraciones, de la ecuación (7) resulta que:

$$a_2 p S_1 + b_1 S_1 \exp(-E_1/RT) = b_2 S_2 \exp(-E_2/RT) + a_1 p S_0 \quad (8)$$

con (7) y (8) queda:

$$a_2 p S_1 = b_2 S_2 \exp(-E_1/RT) \quad (9)$$

y sucesivamente hasta i :

$$\begin{aligned} a_3 p S_2 &= b_3 S_3 \exp(-E_2/RT) \\ \vdots & \quad \quad \quad \vdots \\ a_i p S_{i-1} &= b_i S_i \exp(-E_i/RT) \end{aligned} \quad (10)$$

La superficie total del catalizador estará dada por:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (11)$$

y el volumen total adsorbido será:

$$v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i \quad (12)$$

donde v_0 es el volumen de gas adsorbido en un centímetro cuadrado de superficie del adsorbente cuando está cubierto con una capa monomolecular. Se puede decir que:

$$\frac{v}{A v_0} = \frac{\bar{v}}{v_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (13)$$

donde v_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente está completamente cubierta por una monocapa.

Si consideramos que:

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (14)$$

y que:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \quad (15)$$

donde E_L es el calor de licuefacción y g una constante. Lo anterior equivale a decir que las propiedades de condensación de las moléculas a partir de la segunda capa adsorbida son las mismas que las del estado líquido.

Tomando la ecuación (7) definimos una nueva variable "y":

$$y = S_1/S_0 = (a_1/b_1)p \exp(E_1/RT) \quad \text{donde } S_1 = yS_0 \quad (16)$$

y tomando la ecuación (9) definimos otra nueva variable "x":

$$x = S_2/S_1 = (p/g) \exp(E_L/RT) \quad \text{donde } S_2 = xS_1 \quad (17)$$

entonces si $S_3 = xS_2$, $xS_2 = x^2S_1 = S_3$

y generalizando:

$$S_i = xS_{i-1} = x^{i-1}S_1 = yx^{i-1}S_0 = cx^iS_0$$

donde

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1g}{b_1} \exp((E_1 - E_L)/RT) \quad (18)$$

Sustituyendo en la ecuación (13) nos queda:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cS_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{S_0(1+c \sum_{i=1}^{\infty} x^i)} \quad (19)$$

La sumatoria en el denominador es la suma de una progresión geométrica infinita:

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \quad (20)$$

y la sumatoria en el numerador queda expresada como:

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (21)$$

entonces:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (22)$$

Si consideramos adsorción sobre una superficie libre, a la

presión de saturación del gas p_0 , existirá una cantidad infinita de capas adsorbidas. Para que $v = \infty$ cuando $p = p_0$, x debe ser igual a la unidad. De la ecuación (17):

$$(p_0/g) \exp(E_2/RT) = 1 \quad y \quad x = p/p_0 \quad (23)$$

y sustituyendo en (22)

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) (1 + (c-1) (p/p_0))} \quad (24)$$

la cual sería la ecuación de la isoterma. La constante c siempre será mayor que 1, lo cual indica que la isoterma tendrá forma de "S". A presiones bajas la curva será cóncava hacia el eje de las presiones y a altas presiones, cuando p se aproxima a p_0 , el volumen crece y la curva se hace convexa hacia el eje de las presiones. Lo anterior puede ser comprobado poniendo la ecuación en su forma lineal:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (25)$$

Si graficamos $p/v(p_0 - p)$ contra p/p_0 debe dar una línea recta con pendiente igual a $(c-1)/v_m c$ y una ordenada al origen igual a $1/v_m c$.

Si $m = \text{pendiente} = (c-1)/v_m c$ y $b = \text{ordenada al origen} = \frac{1}{v_m c}$

entonces $v_m = 1/(m+b)$ y $c = (m+b) + 1$

y el área total estará determinada por la ecuación (4):

$$\text{AREA} = 4.371 v_m / \text{peso de la muestra} \quad \text{m}^2/\text{g}$$

Brunauer, Emmett y Teller (11) reportan resultados obtenidos a partir de la parte de presiones bajas de la isoterma de adsorción de nitrógeno, que van desde valores de p/p_0 de

0.05 hasta 0.35.

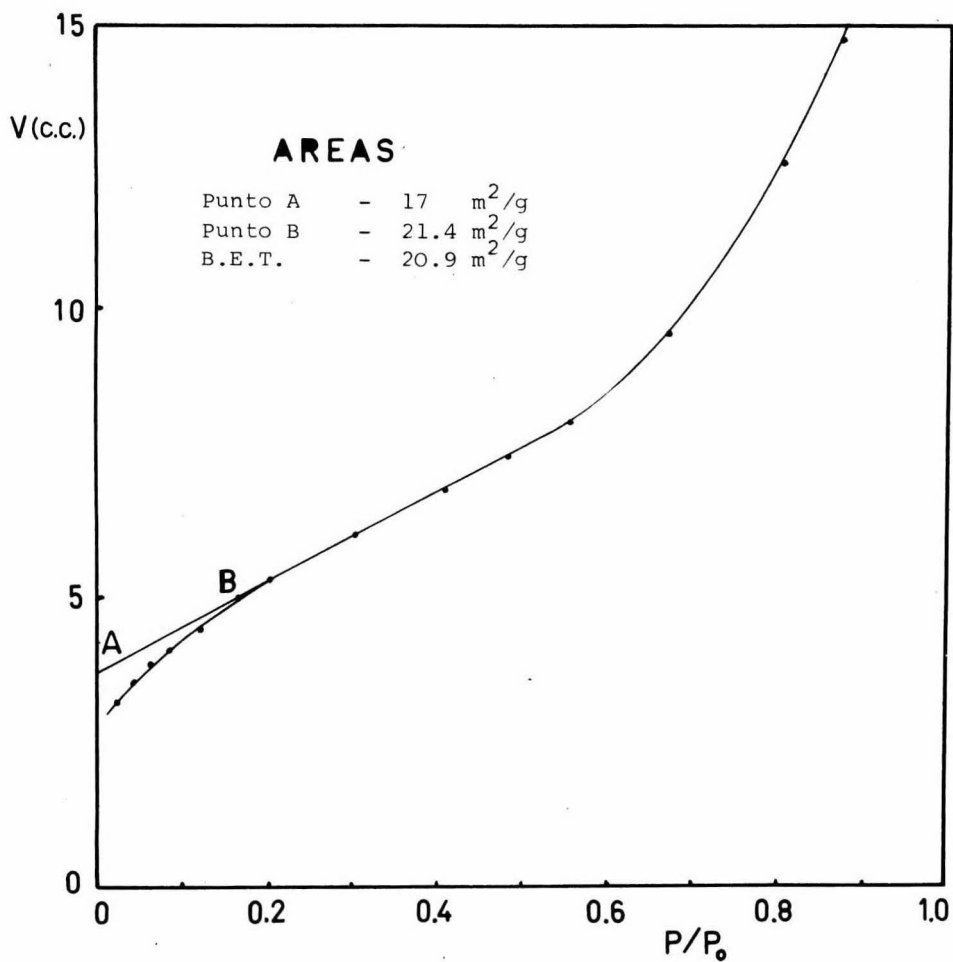
Posteriormente al desarrollo de este método, Anderson (15) propuso una modificación a la ecuación de B.E.T., la cual permitía obtener resultados más exactos, ya que no solamente consideraba la ecuación válida para el rango de presiones de 0.05 hasta 0.35, sino que la consideraba utilizable para todo el rango de presiones, o sea que, era aplicable a toda la isoterma de adsorción. Todos los resultados reportados por Anderson dan valores de v_m similares a los determinados por el método del Punto B.

F. Determinación de la función de distribución del tamaño de poros.

Wheeler (16) fue el primero que presentó un trabajo completo sobre distribución de tamaño de poros, basándose en isotermas de adsorción. Estableció que los poros que tenían un radio menor que el radio crítico R_c eran llenados de adsorbato por condensación capilar y los que tenían un radio mayor que R_c eran llenados por multicapas de adsorbato. La ecuación de la isoterma está dada por:

$$v_a = v_c + v_m \quad (26)$$

donde v_c es el volumen del condensado capilar en poros con radio menor que R_c y v_m es el volumen adsorbido en multicapas en poros con radio mayor que R_c . R_c está dado por la ecuación de Kelvin para capilares, y por la ecuación de Kelvin modificada para multicapas:



Isoterma de adsorción de nitrógeno en microesferas de vidrio (15).

FIGURA 4

$$-RT \log(p/p_0) = \frac{2\sigma V}{r_k} \quad (27)$$

donde p es la presión de vapor del menisco, σ es la tensión superficial del adsorbato líquido, V es el volumen molar del adsorbato líquido y r_k es el radio del capilar. La ecuación de Kelvin modificada es:

$$R_c = t + r_k \quad (28)$$

donde R_c es el radio del poro y t es el espesor de la capa adsorbida en las paredes del poro. t está definido por:

$$t = 4.3(5/\log(p/p_0))^{0.333} \quad (29)$$

Esta relación la propuso Wheeler como una modificación a la ecuación reportada por Shull (19), ya que en la ecuación de multicapas de B.E.T. la suma de los espesores t excedía el radio del poro, debido a efectos de superficies planas.

La función de distribución del radio de poros $L(R)$ está definida como la longitud de los poros (por gramo de catalizador) con radio dentro del intervalo R a $R+dR$. Entonces el volumen de los poros con radio menor que R_c será:

$$V_c(<R_c) = \int_0^{R_c} \pi R^2 L(R) dR \quad (30)$$

y el área superficial y la longitud de los poros con radios mayores que R_c estarán dadas respectivamente por:

$$S(>R_c) = \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR \quad (31)$$

$$L(>R_c) = \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR \quad (32)$$

El volumen de la multicapa calculado como volumen

del líquido adsorbido para un poro cilíndrico de radio R y con un capilar de radio $R-t$ será $\pi(R^2-(R-t)^2)L(R)$ o $\pi(2tR-t^2) \cdot L(R)$. De aquí que el volumen adsorbido en multicapas para poros cilíndricos con radio mayor que R_c será:

$$v_m = t \int_{R_c}^{\infty} 2\pi R L(R) dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L(R) dR = tS(>R_c) - \pi t^2 L(>R_c) \quad (33)$$

Se puede decir, en base a la ecuación (26) que:

$$v_a = v_c(<R_c) + tS(>R_c) - \pi t^2 L(>R_c) \quad (34)$$

Esta ecuación muestra que el volumen adsorbido a cualquier presión es igual al volumen del condensado capilar $v_c(<R_c)$ más el volumen adsorbido en multicapas con un espesor t en los poros que no han sido llenados por condensado capilar menos un término correctivo que toma en cuenta que los poros cilíndricos y que el volumen de una capa adsorbida de espesor t y de área S no tiene un valor tS , sino menor.

Si la ecuación (34) la ponemos en función de $L(R)$ nos queda:

$$v_g - v_a = \int_{R_c}^{\infty} \pi (R-t)^2 L(R) dR \quad (35)$$

donde v_g es el volumen poroso del sólido por gramo. La ecuación (35) indica que el volumen poroso sin llenar es simplemente la suma de todos los volúmenes de los "tubos internos" de los poros sin llenar que están cubiertos con adsorbato en multicapas.

Wheeler(17), más tarde, propuso un método para resolver numéricamente la ecuación (35) basándose en el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (18). Si la ecuación

(35) es diferenciada con respecto a R_c y el incremento dR_c es reemplazado por ΔR_c se obtiene:

$$\Delta v = \pi(R_c - t)^2 L(R) \Delta R_c + 2\pi \Delta t \int_{R_c}^{\infty} (R - t) L(R) dR \quad (36)$$

Esta ecuación indica que para cada decremento Δp habrá un decremento en el volumen adsorbido Δv que es la suma de dos efectos: 1) Poros con radios en el incremento de ΔR_c correspondientes a Δp , serán vaciados, excepto una multicapa de espesor t sobre las paredes.

2) Los poros más grandes sufrirán un adelgazamiento Δt en las multicapas adsorbidas.

La isoterma se grafica como volumen adsorbido contra R_c y la grafica se divide en un número de líneas verticales igualmente espaciadas para R_c . Para cada valor de ΔR corresponderá un valor de Δv . Para cada franja conoceremos los diferentes valores de la ecuación (36), a excepción de $L(R)$ y el valor de la integral que contiene a $L(R)$. Después de la franja de las presiones más altas, existirá una última franja que irá desde $R_c = \text{máximo}$ hasta $R_c = \infty$. Esta última franja la idealizaremos como otro poro correspondiente a un ΔR_c igual a los anteriores. Por ejemplo, si el poro más grande es de 200 \AA y las franjas tienen un ΔR_c de 10 \AA , al poro ideal que va desde $R_c = 200 \text{ \AA}$ hasta $R_c = \infty$ se le asigna un valor medio correspondiente a la franja que va desde 200 hasta 210 \AA , que será de 205 \AA . Como asumimos que ya no hay poros más grande que este, la integral de la ecuación (36) sin el término que con-

tiene a la integral:

$$\pi R^2 L(R) = (\Delta v)_1 \frac{R^2}{(R-t)^2} \quad (37)$$

donde R es el radio de poro "más Grande" que sería de 205 Å, t es el espesor de la multicapa correspondiente al poro de 205 Å de radio y $(\Delta v)_1$ es el volumen correspondiente al primer decremento del volumen. Con el valor de L(R) obtenido para la ecuación (37) nos vamos a la ecuación (36) y aproximamos el valor de la integral como $(R-t)L(205)$. Con éste valor podemos resolver la ecuación (36) para el L(Rc) correspondiente al primer decremento, o última franja. Este valor de L(Rc) se multiplica por el valor de (R-t) correspondiente a la siguiente franja y se suma al de $(R-t)L(205)$. Con la integral resuelta así, se puede calcular el valor de L(Rc) para la siguiente franja. Así sucesivamente hasta calcular todas las franjas de la gráfica.

Después de que Wheeler publicó su teoría en 1945-1946, Shull (19) comprobó que la ecuación propuesta por Wheeler era utilizable y con resultados confiables. Shull postuló que el espesor de la multicapa estaba dado por la teoría de B.E.T. según la ecuación:

$$t = 4.3(v/v_m) \quad (38)$$

donde v_m es el volumen de la monocapa adsorbida en la superficie del sólido y v es el volumen adsorbido.

METODO DE BARRETT, JOYNER Y HALENDA (18).

Postularon que el equilibrio termodinámico descrito por la ecua

ción (27) se alcanza exclusivamente para la rama de la desorción, ya que los meniscos descritos por la ecuación de Kelvin están situados en un capilar con paredes mojadas por líquido.

Barrett, Joyner y Halenda analizaron el proceso de desorción de la siguiente forma:

Consideraron poros cilíndricos abiertos por ambos lados. Los poros de radio más grande r_{p_1} tienen una capa de adsorbato sobre sus paredes, dentro de la cual existirá un espacio libre o capilar de radio r_k . Para condiciones de equilibrio:

$$v_{p_1} = v_{k_1} (r_{p_1}^2 / r_{k_1}^2) \quad (39)$$

donde v_{k_1} , el volumen del capilar, es desconocido. Si se reduce la presión desde $(p/p_0)_1$ hasta $(p/p_0)_2$ una cantidad de adsorbato Δv_1 será desorbida. Δv_1 estará en función de la reducción de la capa adsorbida Δt_1 y del condensado capilar desorbido, entonces la ecuación (39) queda:

$$v_{p_1} = R_1 \Delta v_1 \quad (40)$$

donde $R_1 = r_{p_1}^2 / (r_{k_1} + \Delta t_1)^2$.

Cuando se reduce la presión de $(p/p_0)_2$ a $(p/p_0)_3$, el volumen de líquido desorbido no solo es el que se obtiene del segundo poro, sino también el correspondiente a la segunda capa desorbida del primer poro. Entonces el volumen desorbido por la segunda capa será $v_{\Delta t_2}$ y:

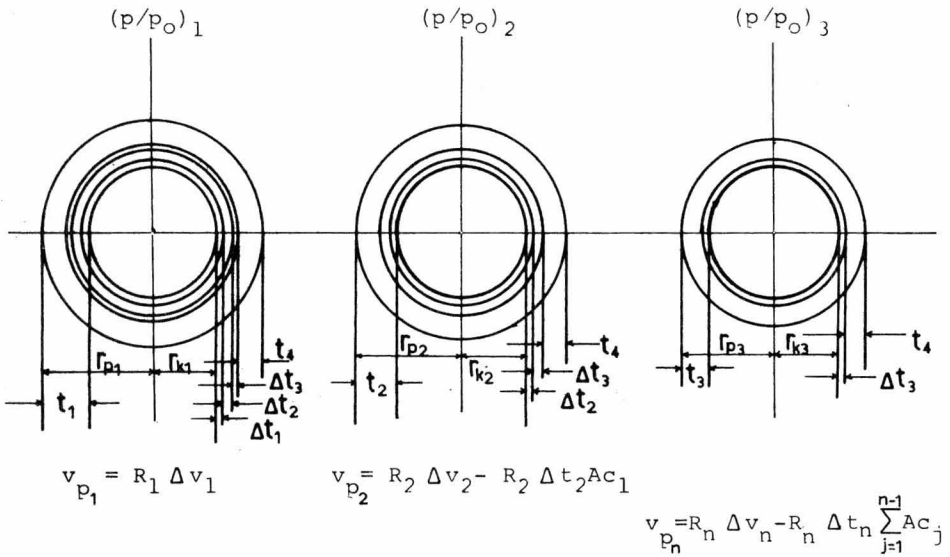
$$v_{p_2} = R_2 (\Delta v_2 - v_{\Delta t_2}) \quad (41)$$

donde $R_2 = r_{p_2}^2 / (r_{k_2} + \Delta t_2)^2$.

De la figura 5 vemos que:

$$v_{\Delta t_2} = \pi L_1 (r_{k_1} + \Delta t_1 + \Delta t_2)^2 - \pi L_1 (r_{k_1} + \Delta t_1)^2 \quad (42)$$

a



b

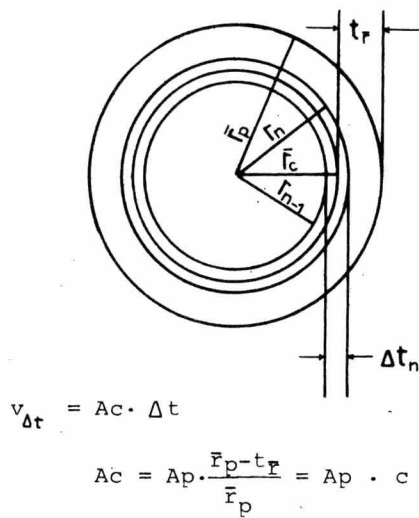


FIGURA 5

donde L_1 es la longitud del poro 1.

Como la ecuación (41) sería impráctica cuando existiera una gran cantidad de poros de diferentes radios, se propone una alternativa:

$$v_{\Delta t_1} = \Delta t_2 Ac_1 \quad (43)$$

donde Ac_1 es el área promedio a partir de la cual el gas adsorbido es desorbido. Generalizando la ecuación (43) resulta:

$$v_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} Ac_j \quad (44)$$

La sumatoria es simplemente la suma de las áreas promedio de los poros sin llenar hasta el poro (sin incluirlo) que fue vaciado de condensado capilar en la desorción número n.

Generalizando la ecuación (41) y sustituyendola en la (43):

$$v_{p_n} = R_n \Delta v_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} Ac_j \quad (45)$$

Ecuación correspondiente al modelo poroso considerado, pero no es aplicable todavía ya que el valor de Ac es variable para cada p/p_0 , sin embargo, Ap , el área de cada poro, es una constante que puede ser evaluada por medio de su volumen por:

$$Ap = 2v_p/r_p \quad (46)$$

y los valores sucesivos de Ap pueden ser sumados, tal que, para cada paso de la desorción $\sum Ap$ es conocido.

La forma de relacionar Ap y Ac puede verse en la figura 5b. Los capilares que son vaciados de condensado durante un decremento de presiones tienen un radio promedio \bar{r}_p entre los radios antes y después de efectuar la desorción. El cambio en el espesor es Δt_n comprendido entre el radio r_{n-1} antes de

la desorción y el radio r_n después de la desorción. El valor promedio del radio correspondiente a Δt_n es \bar{r}_c . Como el capilar es concéntrico al poro, el área promedio del capilar durante la desorción produce Δt_n es:

$$\bar{A}c = A_p(\bar{r}_c/\bar{r}_p)$$

donde $\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_r$.

t_r es el espesor de la capa adsorbida a una presión p/p_0 determinada. Al radio de referencia

$$\frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{(\bar{r}_p - t_r)}{r_p} = c$$

se le designa como "c". Entonces la ecuación (45) puede expresarse como:

$$v_{p_n} = R_n \Delta v_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} c_j A_p j \quad (47)$$

Esta ecuación depende de dos consideraciones, que son:

- 1.- Los poros son cilíndricos, o sea que, el volumen poroso y el volumen capilar están relacionados uno con otro por medio del cuadrado de una medida adecuada de sus áreas seccionales.
- 2.- La cantidad de adsorbato en el equilibrio con la fase gaseosa es retenida por el adsorbente por dos mecanismos:

- a) Adsorción física sobre las paredes de los poros.
- b) Condensación capilar en el volumen del capilar.

El valor de c en la ecuación (47) puede ser aproximado a una constante como función del tipo de adsorbente. El valor de "c" se aproxima a una constante considerándolo como el correspondiente al radio de poro más ocurrente en el adsorbente. La figura 6 da los valores de c para cada radio de

poro y su valor aproximado para toda la función.

RADIO DE PORO MAS OCURRENTE.

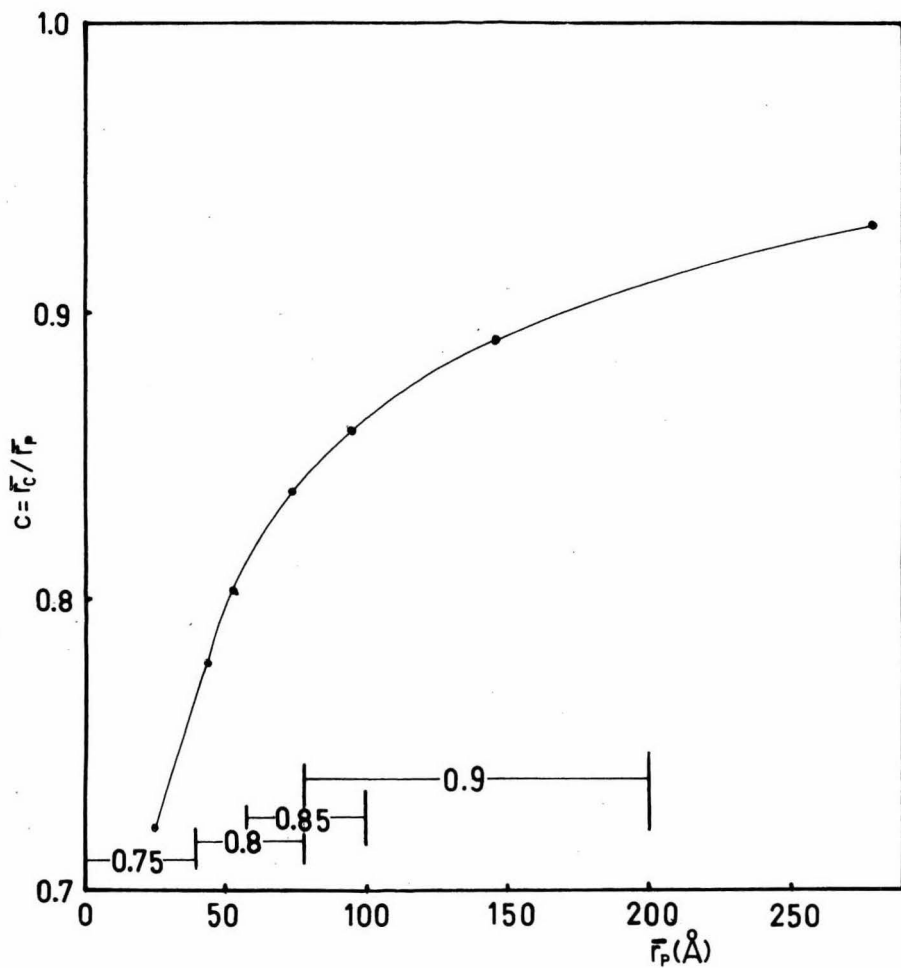
El radio de poro más ocurrente en un adsorbente se encuentra utilizando la rama de desorción de la isoterma de nitrógeno. Para cada p/p_0 se conoce el valor de t y de R por medio de las ecuaciones (27), (28) y (29). Se grafica volumen adsorbido (líquido) contra radio de poro R . El volumen adsorbido gas basta multiplicarlo por el factor 0.001555 para obtener el valor correspondiente a volumen líquido adsorbido. Este factor se obtuvo utilizando el volumen molar del nitrógeno líquido. Por medio de la gráfica podemos conocer el cambio del volumen con respecto al radio $\Delta v/\Delta R$ dándole valores a R , calculando ΔR y estimando el valor correspondiente de Δv . Los valores de $\Delta v/\Delta R$ se grafican contra R dando la gráfica un valor máximo de $\Delta v/\Delta R$ para el valor del radio de poro más ocurrente o el radio correspondiente a los poros que proporcionan el volumen poroso máximo.

Conociendo el radio de poro más ocurrente, se recurre a la figura 6 y se evalúa "c". Entonces la ecuación (47) tendrá la forma:

$$v_{p_n} = R_n \Delta v_n - R_n c \Delta t \sum_{j=1}^{n-1} A p_j \quad (48)$$

la cual es la ecuación de trabajo para la evaluación de la distribución del tamaño de poros $L(R)$ que estará dada en función del área $A p = 2 \pi R L(R)$.

El procedimiento para la solución de la ecuación



Aproximación de los valores de "c" según el radio de poro más ocurrente.

FIGURA 6

(48) es el siguiente: Se construyen una serie de columnas con datos:

Columna 1. (p/p_0) Son los valores determinados experimentalmente durante las mediciones para obtener la isoterma de desorción.

Columna 2. (r_p) Se encuentra para cada p/p_0 por medio de las ecuaciones (27), (28) y (29).

Columna 3. (v a S.T.P.) Volúmenes adsorbidos (desorbidos) obtenidos experimentalmente durante la determinación de la isoterma.

Columna 4. (v líquido) Es el volumen de nitrógeno a S.T.P. multiplicado por el factor 0.001555 para transformar v gas a v líquido a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido.

Columna 5. (Δv) Es el incremento (decremento) del volumen de adsorbato entre mediciones de v .

Columna 6. (\bar{r}_p) Es el valor promedio de los radios determinados entre cada par de mediciones de p/p_0 .

Columna 7. ($\Delta v \cdot R$) El valor de la columna 5 por el valor correspondiente de $R = \bar{r}_p^2 / (\bar{r}_k + \Delta t)^2$.

Las cinco columnas que faltan de computar deben ser calculadas partiendo del último valor de la columna 7.

Columna 8. ($C \cdot \sum A_p$) donde $C = R \cdot \Delta t \cdot c$. Generalmente este término se desprecia para radios mayores de 165 Å, pero los cálculos de las otras 4 columnas sí deben hacerse a partir del último valor.

Columna 9. (v_p) Esta columna es simplemente la resta de los valores de la columna 7 menos los de la 8 multiplicados por 10^{-4} .

Para radios de poro mayores de 165 Å los valores de la columna

9 serán iguales a los de la 7.

Columna 10. ($\sum v_p$) Es el volumen acumulativo, resultado de la suma de los valores de la columna 9.

Columna 11. (A_p) El área de los poros con radios promedio \bar{r}_p que se obtienen de la relación

$$A_p = 2(v_p/\bar{r}_p) \cdot 10^4 \quad (49)$$

donde v_p y \bar{r}_p son los valores de las columnas 9 y 6 respectivamente.

Columna 12. ($\sum A_p$) Es el área acumulativa resultante de sumar las áreas de la columna 11.

A partir de la columna 8, con el primer valor calculado (el último de la columna) se calculan los de las columnas 9, 10, 11 y 12. Con el valor de la columna 12 se calcula el siguiente de la columna 8 para así obtener el de la columna 9 y sumarlo al anterior de la columna 10. Se calcula el valor de la columna 11 y se suma al anterior de la columna 12 para así obtener el nuevo de la columna 12 y calcular nuevamente la columna 8. El procedimiento se continúa hasta completar todas las columnas.

Para comprobar si los cálculos son correctos, el último valor calculado de $\sum A_p$ debe ser el correspondiente al área superficial calculada por el método de B.E.T.

Existe otro método más reciente propuesto por Anderson (20) que consiste en una distribución de poros diferen-

cial obtenida por medio de una diferenciación numérica de la ecuación que presenta. Las consideraciones hechas por Wheeler (16) y Barrett, Joyner y Halenda (18) son básicamente las mismas que utiliza Anderson para desarrollar su modelo. Anderson afirma que el modelo desarrollado es directo y más sencillo que los anteriormente propuestos, los cuales son laboriosos y aproximados.

Drake y Ritter (21) desarrollaron un método que llamaron "Método del Porosímetro de Mercurio". Este método se describe en la parte final del capítulo ya que no se basa en datos obtenidos por medio de isotermas de adsorción-desorción como los anteriores. El método se basa en hacer penetrar mercurio dentro de los poros de un sólido por medio de presiones del orden de 10,000 a 100,000 PSI. Relacionan la presión proporcionada así como las propiedades superficiales del mercurio con el radio de poros por medio de la siguiente relación:

$$p = \frac{2\pi\sigma \cos \Theta}{r} \quad (50)$$

donde p es la presión, r el radio de poros, σ la tensión superficial del mercurio, Θ el ángulo de contacto entre la superficie del sólido y el mercurio. El porosímetro de mercurio es poco usado debido a que el equipo requerido es costoso y de difícil manejo.

CAPITULO II

ASPECTOS TEORICOS DE LA QUIMISORCION. QUIMISORCION SELECTIVA: MONOXIDO DE CARBONO SOBRE FIERRO.

A. Generalidades:

En la quimisorción las moléculas adsorbidas se encuentran adheridas a la superficie del sólido por fuerzas de valencia de la misma naturaleza que las que mantienen unidos a los átomos en las moléculas. La quimisorción involucra el compartir electrones entre las moléculas del adsorbato con las de la superficie del adsorbente. Estas fuerzas son más fuertes que las de adsorción física y el calor desprendido es del mismo orden que el de una reacción química.

En vista de la magnitud de los cambios de energía durante la quimisorción, la reactividad de las moléculas puede ser alterada en la adsorción. Tal es el caso de la adsorción de moléculas de hidrógeno por tungsteno; la unión entre los átomos de hidrógeno se rompe y en consecuencia los átomos adsorbidos son considerablemente más reactivos que las moléculas de hidrógeno.

El calor comprendido durante la adsorción física raramente excede el doble del calor latente de condensación. El calor de quimisorción generalmente es mayor que el calor la tente de condensación. Por ello se adsorben cantidades considerables incluso a temperaturas bajas.

Para el estudio de la quimisorción es preciso hacer

ciertas consideraciones:

- 1) Después de que la superficie ha sido cubierta con una sola capa de moléculas adsorbidas, se le considera como saturada; ya no puede continuar la quimisorción. A una capa completa quimisorbida se le denomina monocapa.
- 2) El proceso de quimisorción puede tener una energía de activación considerable, y por tanto, ser un proceso lento.
- 3) Existe frecuentemente una variación considerable en las capacidades adsorptivas de los diferentes sitios (27).

Taylor (23) analizó por medio de un diagrama como el que se muestra en la figura 7a las diferencias entre adsorción física o de Van der Waals y quimisorción. Consideró un sistema de coordenadas donde se grafica cantidad adsorbida contra temperatura a una presión determinada: La curva ABCD representa la isóbara para la adsorción total. En el intervalo BC, la adsorción aumenta al aumentar la temperatura. ABB' es la curva de equilibrio para la adsorción física y C'CD es la curva de quimisorción. Estas dos curvas decrecen al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas la velocidad de quimisorción es tan baja que la cantidad adsorbida en cada medición es despreciable. En B, esta velocidad es suficiente para contribuir apreciablemente en la cantidad total adsorbida; la contribución de la quimisorción aumenta a lo largo de BC debido a que en B la temperatura es lo suficientemente alta para proporcionar la energía de activación y producir quimisorción. En C la velocidad de quimisorción alcanza el equilibrio, entonces la contri-

bución por adsorción física es despreciable.

Trabajos posteriores de Taylor demuestran que la quimisorción no es siempre un proceso activado. Estudios con alambres metálicos y películas de metales evaporados demuestran que la quimisorción ocurre también a temperaturas bajas. Filamentos de tungsteno fueron expuestos a atmósferas de hidrógeno a temperatura ambiente y a la de ebullición del aire líquido; se notó que la quimisorción ocurría rápidamente a las dos temperaturas formando la monocapa en segundos a presiones muy bajas. El calor de adsorción fue alto para bajas coberturas de la superficie y fue disminuyendo conforme iban siendo ocupados los sitios de la superficie, calculándose una cantidad adsorbida de átomos de hidrógeno igual a los átomos de la superficie del tungsteno (27).

Estudios sobre quimisorción de gases en filamentos y películas de gases evaporados han demostrado que gases como el hidrógeno, nitrógeno, monóxido de carbono, bióxido de carbono y etileno son rápidamente quimisorbidos por algunos metales y óxidos metálicos. Para el hidrógeno en manganeso y el monóxido de carbono en aluminio la quimisorción es lenta a temperatura ambiente, mientras que el monóxido de carbono o el etileno son quimisorbidos en zinc a temperatura ambiente.

Cuando se presenta la quimisorción, se efectúa a velocidades que disminuyen hasta hacerse cero. Esto se debe a que en un principio, la superficie del sólido se encuentra lim

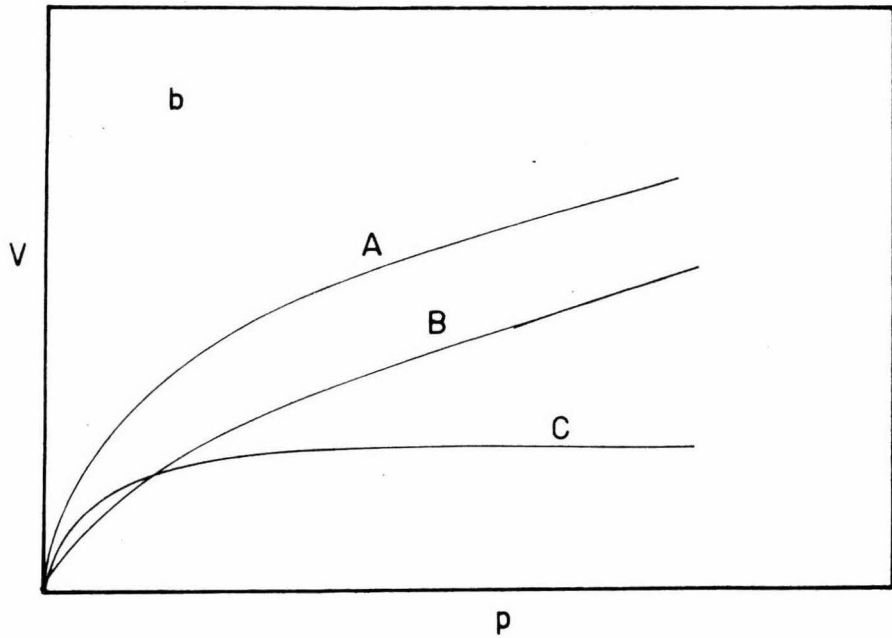
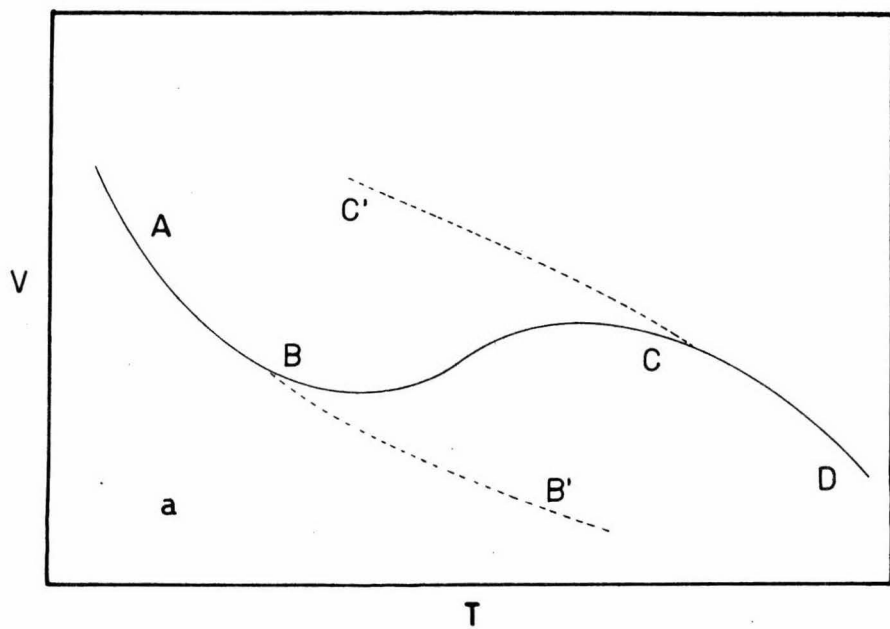


FIGURA 7

pia, esto es, todos los sitios activos sin ocupar. Conforme los sitios activos van siendo ocupados por moléculas quimisorbidas, la probabilidad de que una molécula de adsorbato sea quimisorbida va disminuyendo puesto que el número de sitios activos sin ocupar se va reduciendo, lo cual provoca a su vez disminución en la velocidad de quimisorción.

Langmuir (24) hizo el tratamiento de la quimisorción basándose en las siguientes consideraciones:

- 1.- Todos los sitios en la superficie del sólido tienen la misma actividad.
- 2.- No hay interacción entre las moléculas quimisorbidas.
- 3.- La adsorción ocurre por un solo mecanismo y los complejos formados son siempre iguales.
- 4.- La cantidad quimisorbida es menor o igual a la cantidad requerida para formar la monocapa.

La superficie del sólido se encuentra cubierta parcialmente por moléculas de adsorbato. A la parte cubierta se le denomina como θ y a la no cubierta como $(1-\theta)$. La velocidad de quimisorción estará dada por:

$$r_a = k p (1-\theta) \quad (51)$$

donde k es una constante y p es la presión.

La velocidad de desorción estará en función de la superficie cubierta θ :

$$r_d = k_1 \theta \quad (52)$$

donde k_1 es una constante.

Cuando se alcanza el equilibrio r_a será igual a r_d

Y:

$$k p (1-\theta) = k_1 \theta \quad (53)$$

rearrreglando se obtiene

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k p}{k_1} = K p \quad (54)$$

donde $K = k/k_1$ es la constante de equilibrio para la adsorción.

Resolviendo para θ queda:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (55)$$

la cual es la ecuación de la isoterma de Langmuir.

Cuando empieza la quimisorción, el valor de $(1-\theta)$ es casi igual a la unidad y las ecuaciones (53) y (54) se reducen a:

$$\theta = K p \quad (56)$$

Y para el caso cuando la superficie está casi completamente cubierta por moléculas de adsorbato, las ecuaciones (53) y (54) nos dicen que el valor de θ se aproxima a la unidad y

$$(1-\theta) = 1/Kp \quad (57)$$

En este caso la fracción de superficie descubierta es inversamente proporcional a la presión del gas.

B. Aplicaciones:

Una de las aplicaciones más útiles de la quimisorción es en la determinación de áreas de fases activas soportadas.

Los catalizadores muy comunmente están formados por dos componentes principales: la fase activa y el soporte. La fase activa es generalmente un metal depositado sobre la super

ficie de algún material como las alúminas, zeolitas, silicatos, etc., que son inertes ante la reacción química en la que interviene la fase activa. El objeto de soportar un metal es el de obtener un área superficial mayor que la que proporciona la fase activa por sí sola; es por ello importante el conocer el área de la fase activa soportada.

Los métodos para la determinación de áreas superficiales basados en adsorción de gases inertes no proporcionan datos muy útiles, ya que únicamente determinan el área de todo el catalizador sin hacer distinción entre fase activa y soporte.

Emmett y Brunauer (25) determinaron la superficie activa de catalizadores de fierro para la síntesis de amoníaco por medio de adsorción selectiva de varios gases como oxígeno, hidrógeno, monóxido de carbono, bióxido de carbono, nitrógeno, argón, metano, óxido nítrico, óxido nitroso, amoníaco y n-butano a diferentes temperaturas. Encontraron que algunos de los gases eran adsorbidos únicamente por el fierro del catalizador, no siendo así con los demás constituyentes del catalizador. Concluyeron que dichos gases eran quimisorbidos por la superficie del fierro expuesta al gas. Los experimentos realizados por Emmett y Brunauer consisten en efectuar mediciones de adsorción utilizando catalizadores con un gran contenido de fierro (entre 85 y 100 %) como adsorbentes para los gases antes mencionados. Notaron primero que para algunos gases las isotermas tenían la forma representada por la curva A de la figura 7b,

por lo cual consideraron que sobre el gas quimisorbido había otras capas adsorbidas físicamente. Después de la obtención de la isoterma (curva A figura 7b) evacuaron el sistema durante media hora a la misma temperatura que a la que se determinó la isoterma, con el objeto de extraer el gas adsorbido físicamente. Sobre la misma muestra determinaron otra isoterma a las mismas condiciones que la anterior, obteniendo esta vez una isoterma como la que se muestra en la curva B de la figura 7b. Esta segunda isoterma correspondía a adsorción física exclusivamente ya que la monocapa fue formada durante la determinación de la isoterma anterior. La diferencia de las dos curvas dió una curva nueva de la forma de la curva C de la figura 7b, la cual corresponde a las cantidades quimisorbidas para formar la monocapa. Conociendo el volumen de la monocapa pudieron determinar el área superficial por medio de la ecuación (4). Dicha área corresponde al área de la fase activa.

C. Quimisorción de monóxido de carbono:

El monóxido de carbono ofrece un sistema único para estudios de adsorción en catálisis. Posee una gran estabilidad frente a los metales (fuerza de unión = 256.7 Kcal/mol) (26), y proporciona una quimisorción no disociativa de su molécula diatómica. Forma compuestos carbonilados con el fierro; sumamente estables con bajas energías de activación, no sucediendo lo mismo con otros gases como el NO y el NO₂ frente al fierro.

Laidler (27) afirma que la adsorción de monóxido de carbono sobre las superficies de metales no involucra la disociación de la molécula, ya que el CO tiene electrones disponibles para la formación de uniones covalentes.

Winter (28) efectuó una serie de experimentos de adsorción de CO y CO₂ en óxidos de metales de transición con diferentes grados de oxidación. Encontró que en muchos óxidos la quimisorción de CO producía una oxidación del CO a CO₂ a diferentes temperaturas. Concluyó también que el oxígeno de las moléculas de CO y CO₂ era intercambiado con el oxígeno del óxido metálico durante la quimisorción con una energía de activación de 14.5 Kcal/mol. Winter utilizó los estudios de Garner (29) en los que reporta que el CO puede ser quimisorbido por ZnO de dos formas:

- 1.- Adsorción reversible a temperatura ambiente y
- 2.- Adsorción irreversible a temperaturas mayores de 100°C donde el gas recuperado contenía grandes cantidades de CO₂.

Winter efectuó experimentos con óxido de níquel expuesto a una atmósfera de una mezcla de oxígeno(16) al 70 % y oxígeno(18) al 30 % a una temperatura de 540°C. La muestra de óxido de níquel evacuada a la misma temperatura y posteriormente expuesta a una atmósfera de CO a bajas presiones, no registran ningún intercambio de oxígeno con la superficie del óxido a temperaturas menores de 200°C. La muestra de óxido de cobre tuvo un comportamiento diferente. Notó que el óxido de cobre si intercambiaba el oxígeno de la superficie con el de las moléculas

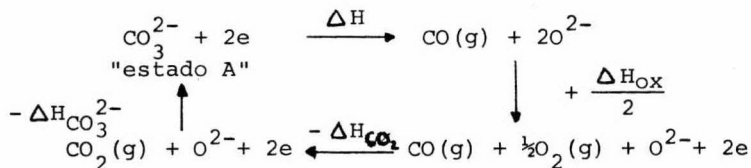
las de CO y CO₂ a temperatura ambiente. También encontró que algún intercambio de oxígeno se producía a -78°C. Para el caso del óxido de cromo (Cr₂O₃) el intercambio de oxígeno fue medido, notando que el intercambio involucraba solamente una parte de la superficie del óxido y que la cobertura de la superficie era pequeña durante las reacciones de intercambio.

Más tarde, Stone (29), comparó las aseveraciones hechas por Winter y por Garner y concluyó que durante la adsorción de CO se forma un "Estado A" y durante la adsorción de CO₂ se forma un "Estado B".



Garner consideró que una vez formado el estado A en un óxido, el CO era desorbible únicamente como CO₂. Por otro lado, Winter postuló que el estado A en el óxido cuproso origina la disociación para producir CO, aún a -78°C.

Stone consideró el siguiente ciclo, donde se representa a 2e como el lugar vacante de un anión que contiene 2 electrones (centro F):



Consideró que el proceso propuesto por Winter tiene una endotermicidad ΔH . ΔH_{Ox} representa el cambio en el contenido de calor cuando dos centros F son ocupados por oxígeno. Estimó

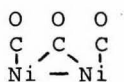
a ΔH_{ox} como 70 Kcal/mol tomando un valor medio entre el valor del calor disociativo de la adsorción de oxígeno en óxido cuproso (55 Kcal/mol) y el valor del calor de formación del óxido cuproso (82 Kcal/mol de oxígeno). $-\Delta H_{\text{CO}_2}$ es el calor de formación del CO_2 (67 Kcal/mol), $\Delta H_{\text{CO}_3^-}$ es el cambio del contenido de calor cuando se alcanza el estado B por la reacción del CO_2 con el óxido cuproso, el cual incluye el calor de adsorción del CO_2 y el calor de formación del carbonato cuproso. Se desconoce el valor de los dos, pero se supone que no difieren mucho de 25 Kcal/mol. Sustituyendo los valores dentro del ciclo se nota que $\Delta H = 57$ Kcal/mol, diferente del valor de 25 Kcal/mol para la disociación del CO_2 postulada por Garner. La disociación de los carbonatos para dar CO_2 es apenas factible a temperatura ambiente, por lo cual parece improbable que la disociación para dar CO ocurra a bajas temperaturas.

Algunos autores como Beeck y Eischens (30) proponen diferentes formas de unión del CO con el adsorbente. Para el níquel metálico proponen una unión de una molécula de CO con cada átomo de níquel. Posteriormente notaron que también podía unirse una molécula de CO con dos átomos de metal. Proponen el siguiente mecanismo de unión en base a espectros de infrarrojo obtenidos por ellos:



Durante sus experimentos con óxido de níquel proponen también

que la molécula de monóxido de carbono está adsorbida de la siguiente forma:



Todas sus determinaciones sobre quimisorción las efectuaron de una forma similar a la reportada por Emmett y Brunauer (25) para la determinación del volumen de la monocapa.

CAPITULO III

METODOS INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA FASE ACTIVA SOBRE EL SOPORTE Y RESULTADOS.

El proceso de fabricación del catalizador de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ consta de los siguientes pasos (31):

- a) Impregnación de Gibsita (hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$) con una solución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- b) Calcinación de la Gibsita impregnada con cloruro férrico a 450°C (32).

Se seleccionaron seis muestras, considerándolas como las más representativas de los cambios sufridos por el catalizador durante el proceso de fabricación:

Muestra 1.- Gibsita (hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$)

Muestra 2.- Gibsita impregnada con cloruro férrico ($\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Muestra 3.- Oxido férrico (Fe_2O_3).

Muestra 4.- Gibsita calcinada a 450°C durante una hora.

Muestra 5.- Catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con un contenido de fierro de 2.5 %.

Muestra 6.- Catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con un contenido de Fierro de 7.5 %.

Las seis muestras fueron sometidas a análisis por medio de Rayos X y las muestras 1, 2, 4 y 5 fueron sometidas a análisis por microscopía electrónica.

A. Análisis por Rayos X:

Se seleccionó este tipo de análisis debido a que proporciona datos sobre la estructura cristalina de las sustancias y a que el procedimiento es sencillo cuando presentan estructura cristalina.

El análisis proporcionó los siguientes resultados:

Muestra 1.- Se identificó como Gibsita (alfa hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Muestra 2.- Se identificó como Gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). No se detectaron trazas de FeCl_3 ya que la concentración era baja (Aprox. 4 %) y los picos del FeCl_3 quedan ocultos por los picos de la Gibsita.

Muestra 3.- Se identificó como Hematita (alfa óxido férrico Fe_2O_3).

Muestra 4.- Se identificó como Bohemita (alfa óxido hidróxido de aluminio $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2$) con trazas de gama alúmina Al_2O_3 .

Muestra 5.- Se registraron las mismas características que las de la muestra 4, no pudiendo identificarse trazas del FeCl_3 calcinado ya que los picos del FeCl_3 calcinado quedan ocultos por los picos de la Bohemita.

Muestra 6.- Se identificó como Bohemita, notándose dos picos en 2.52 y en 2.69 correspondientes a la muestra 3 e identificada como Hematita. Ver la figura III-6.

B. Análisis por microscopio electrónico:

El microscopio electrónico que se utilizó para obtener las fotografías es un microscopio electrónico de barrido. Este tipo de microscopio fue seleccionado sobre el de transmisión, ya que permite observar la superficie de los sólidos en todos sus planos a la vez. No ocurre lo mismo con el de transmisión porque permite únicamente la observación por planos. Como puede apreciarse en las fotografías, el relieve se observa claramente.

Muestra 1.- Las fotografías (a) y (b) de la figura III-7 muestran la superficie de la gibsita con 2,000 y 5,000 aumentos respectivamente.

Muestra 2.- Las fotografías (a) y (b) de la figura III-8 corresponden a la gibsita impregnada con cloruro férrico. Se nota que la distribución del FeCl_3 sobre la superficie es uniforme. Las aristas de la gibsita están ocultas por el FeCl_3 . La fotografía (a) tiene 5,000 aumentos y la (b), 10,000.

Muestra 4.- Las fotografías (a) y (b) de la figura III-9 corresponden a la bohemita tomadas con 2,000 y 5,000 aumentos respectivamente.

Muestra 5.- Las fotografías (a) y (b) de la figura III-10 muestran al catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ con 2.5 % de Fe. En las fotografías, las partes claras corresponden al Fe_2O_3 , el cual se encuentra depositado en las

aristas internas de la bohemita. La distribución del Fe_2O_3 sobre la superficie de la bohemita no es uniforme.

Las muestras 3 y 6 fueron preparadas exclusivamente para determinar el tipo de óxido de fierro depositado en los catalizadores.

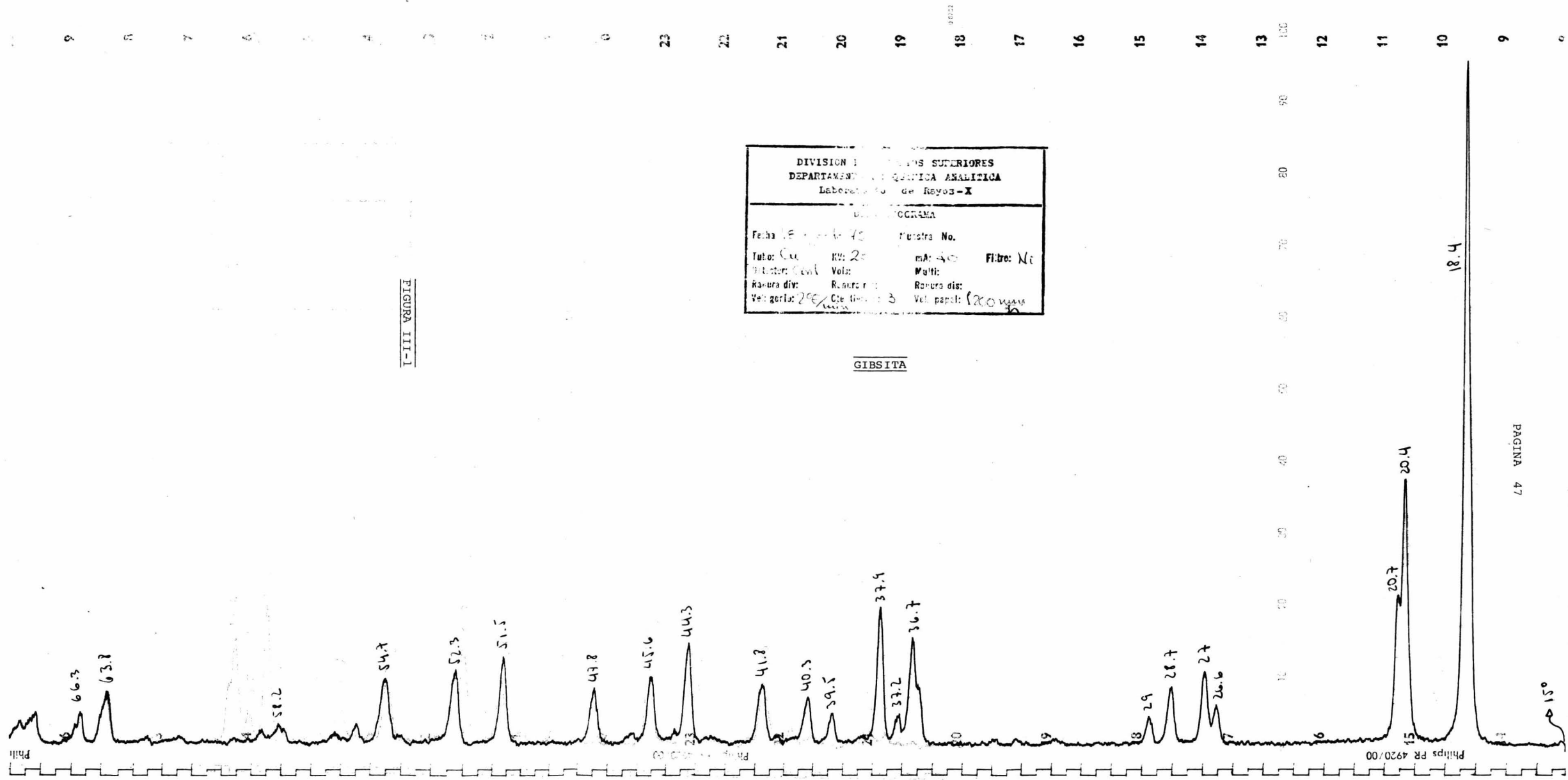
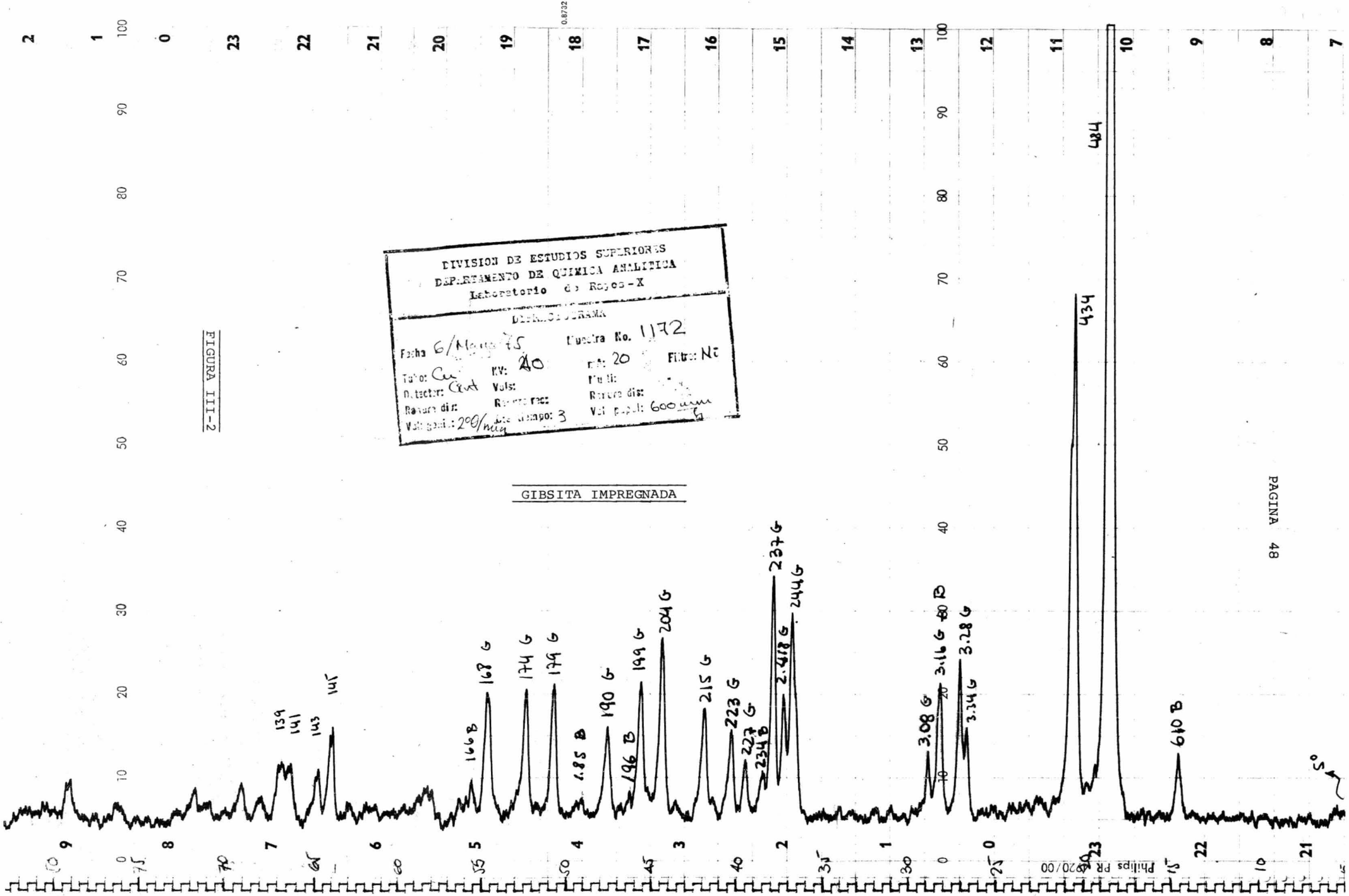


FIGURA III-1

DIVISION DE CIENCIAS SUPERIORES DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA Laboratorio de Rayos-X			
PROGRAMA			
Fecha: 18-10-70	Muestra No.		
Tubo: Cu	KV: 20	mA: 10	Filtro: Ni
Distors: 0.01	Volts:	Multi:	
Resol: div	Recurso:	Resol: dis:	
Vel: goris: 200	Cte tiempo: 3	Vel: papel: 20	

GIBSITA



DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
Laboratorio de Rayos-X

DEPARTAMENTO

Fecha 6/Mayo 75 Muestra No. 1172

Tubo: Cu KV: 40 m: 20 Filtro: Ni

Detector: Cu Volt: Mu:

Reserva dis: Reserva rec: Reserva dis:

Voltage: 200/mu Ajuste tiempo: 3 Vel. papel: 600 mm/h

FIGURA III-2

FIGURA III-3

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

Philips PW 1020/00

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha 5/agosto 75 Muestra No. 8266

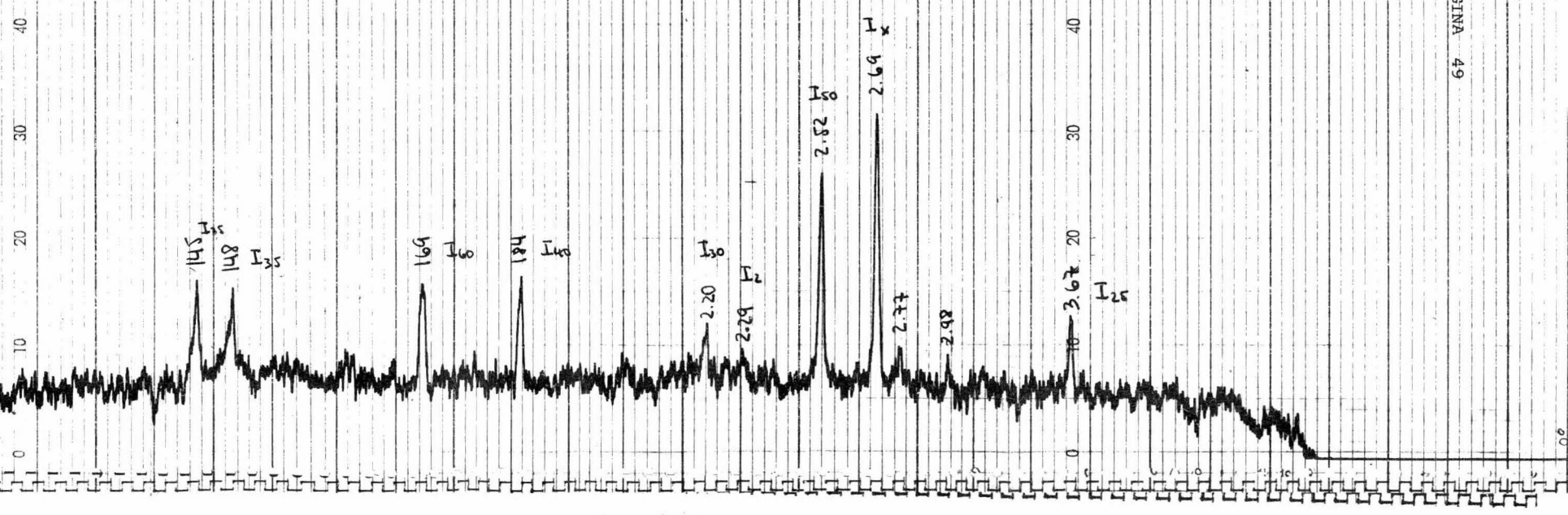
Tubo: Cu KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni

Detector: Cent Vols: Multi:

Ranura div: Ranura rec: Ranura dis:

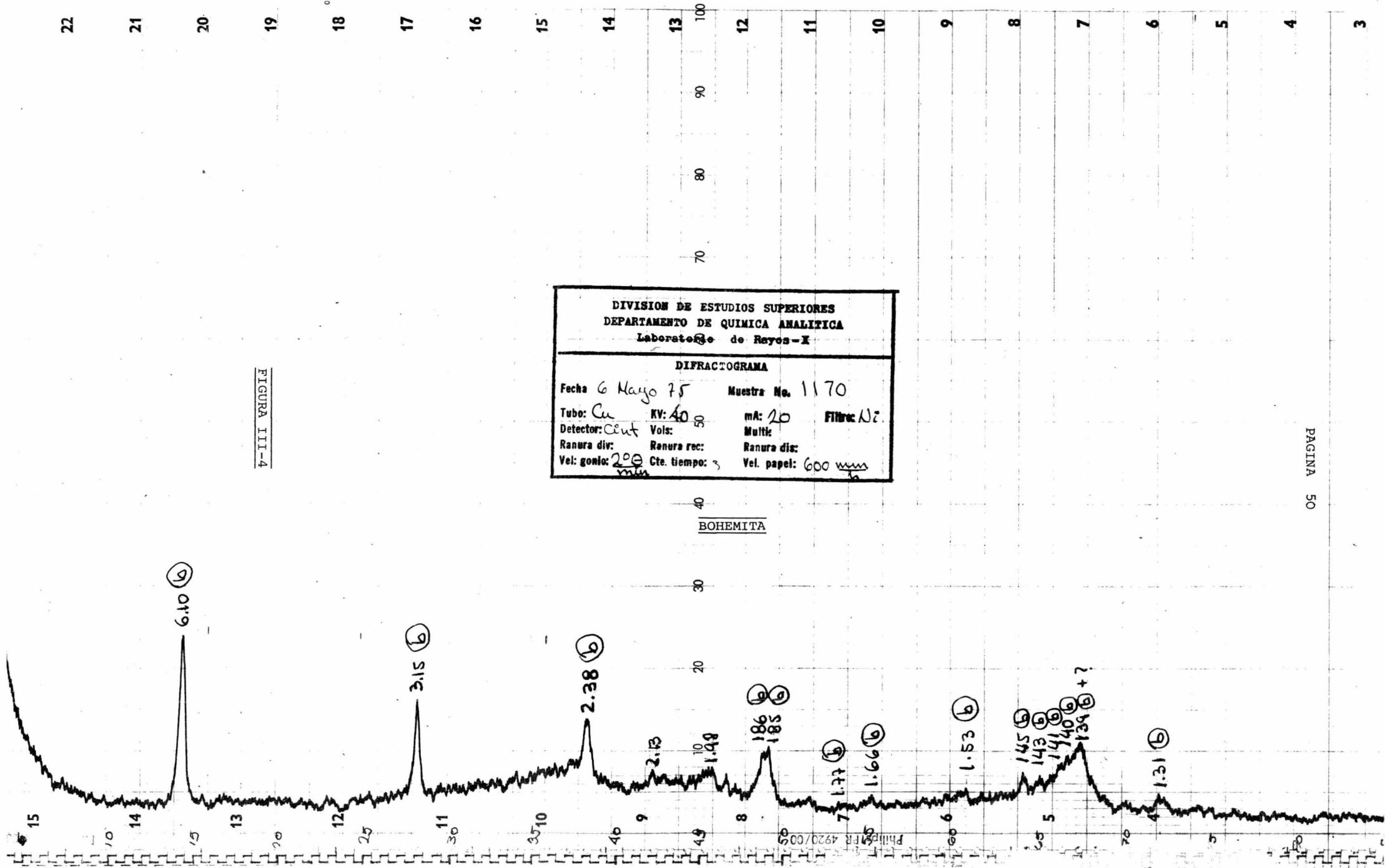
Vel: goni: 200/min Cte. tiempo: 3 Vel. papel: 600 rpm

HEMATITA



100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

Philips PW 1020/00

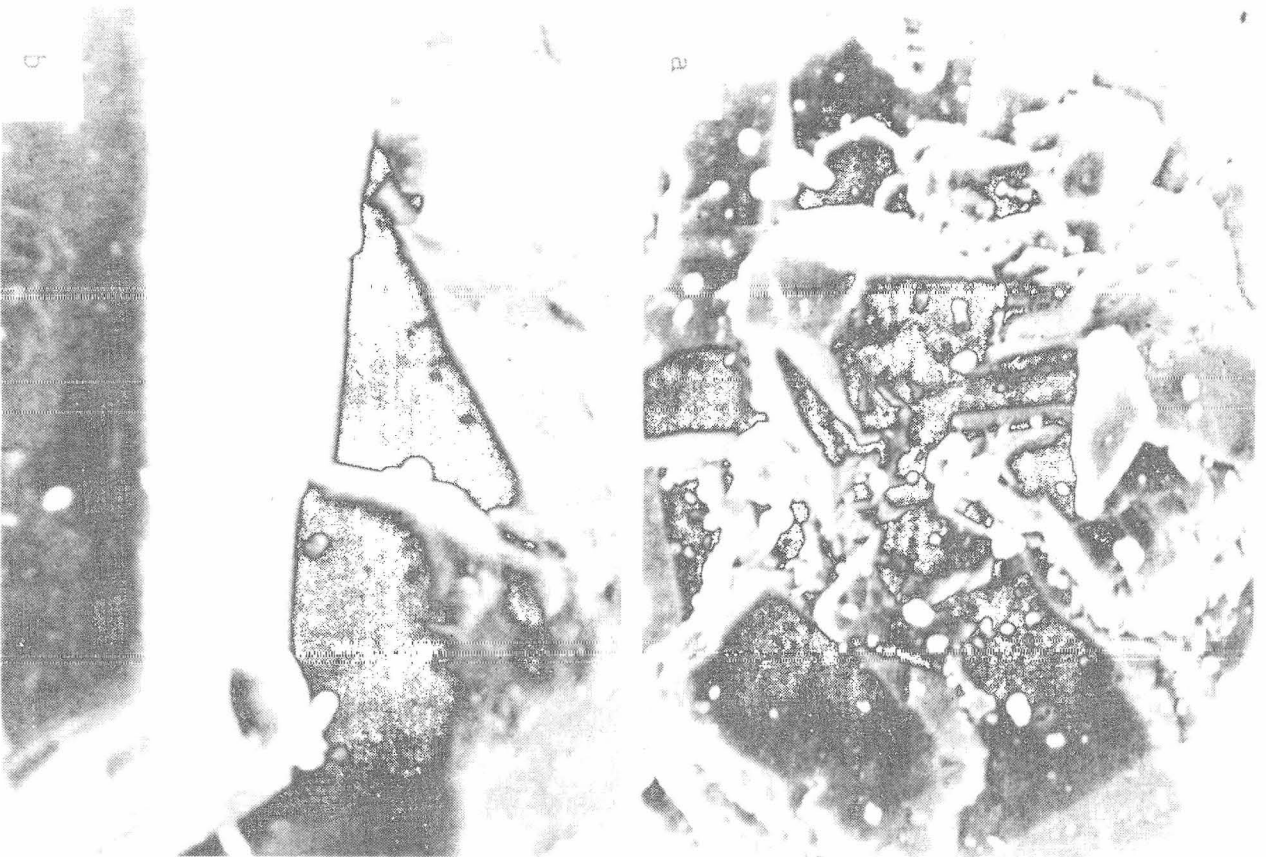


DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA
Laboratorio de Rayos-X

DIFRACTOGRAMA

Fecha: 6 Mayo 75 Muestra No. 1170
 Tubo: Cu KV: 40 mA: 20 Filtro: Ni
 Detector: Cent Vois: Multic:
 Ranura div: Ranura rec: Ranura dis:
 Vel: goni: 200 min Cte. tiempo: 3 Vel. papel: 600 mm

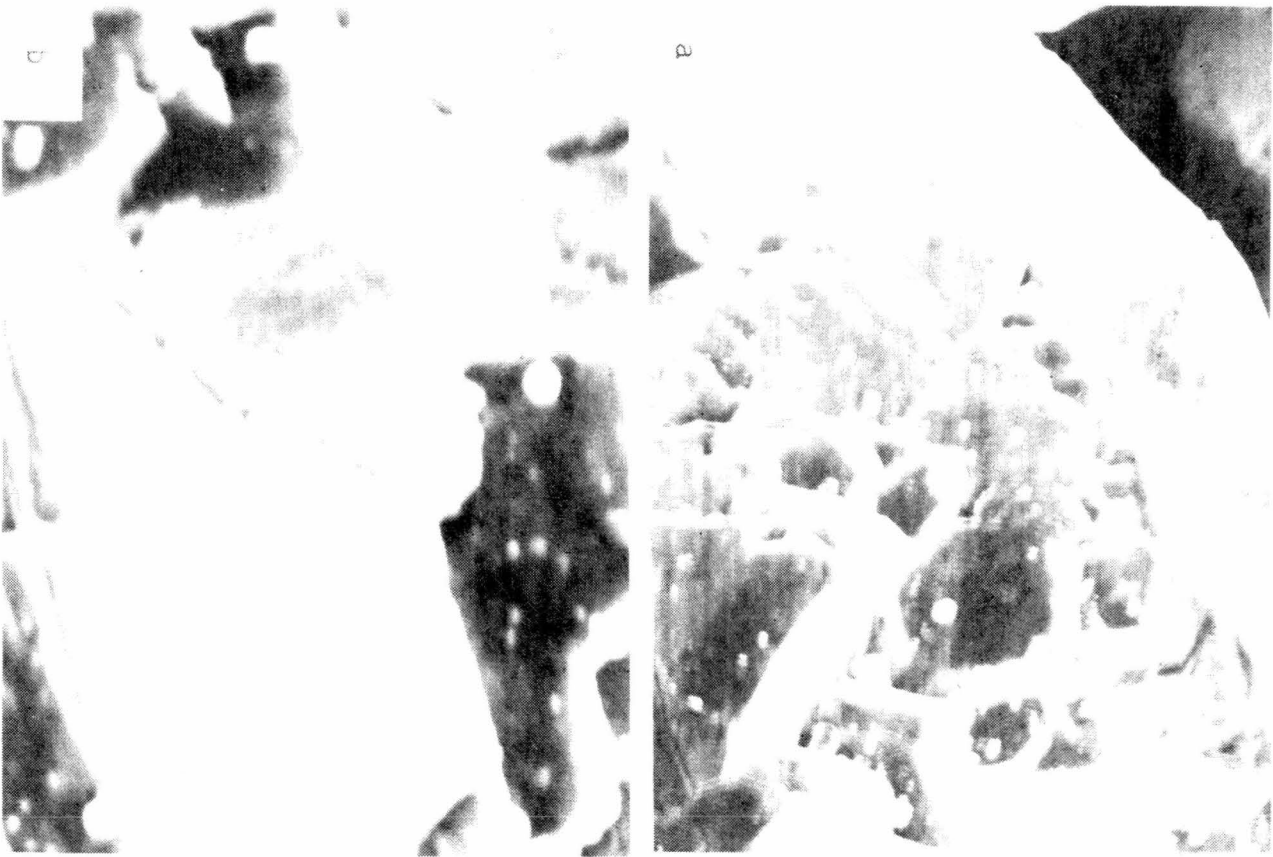
FIGURA III-4



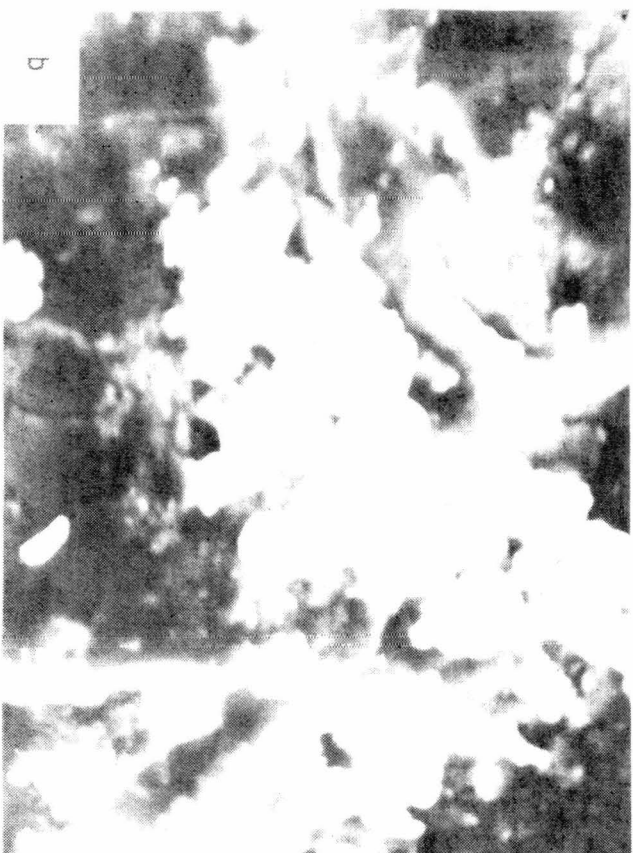
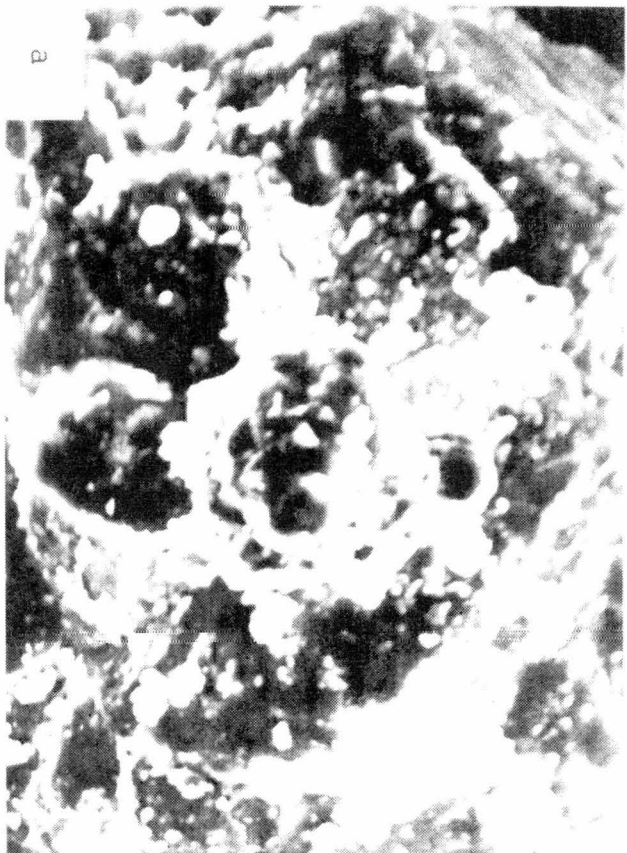
GIBSITA
Figura III-7



GIBBULA IMBRICATA
FIGURE 111-8



BOHEMITA
FIGURA III-9



CATALIZADOR 2.5 % de Fe
Figura III-10

CAPITULO IV

ASPECTO EXPERIMENTAL.

A. Método Seguido:

Se prepararon dos series de catalizadores por diferentes métodos y se les hicieron determinaciones de área superficial e isothermas de adsorción-desorción con nitrógeno a -195.6°C (77.4°K) y con monóxido de carbono a -81.5°C (191.5°K).

El objetivo de fabricar dos series de catalizadores por diferentes métodos fue de hacer la comparación de las propiedades de cada serie. El primero de los métodos consiste en impregnar la gibsita con una solución concentrada de FeCl_3 y el segundo es impregnar la gibsita con una solución diluida de FeCl_3 .

Las isothermas de adsorción-desorción fueron determinadas utilizando el aparato para medir fenómenos de sorción, diseñado y construido por R.A. Terán y F. de J. Olmos (22). Asimismo, este aparato fue utilizado para obtener los valores de los parámetros de la ecuación de B.E.T. para la determinación de las áreas superficiales. Las gráficas para encontrar el radio de poro más ocurrente fueron calculadas por el método descrito por Barrett, Joyner y Halenda (18).

En el apéndice I se encuentran los valores de los parámetros de la ecuación de B.E.T., así como también los valores de las isothermas y las gráficas de radio de poro más ocurrente reportados en este capítulo. Los cálculos fueron hechos

con un programa de computadora diseñado para tal efecto. El programa de computadora se muestra en el apéndice II y utiliza las lecturas efectuadas en el aparato para mediciones de fenómenos de sorción.

B. Resultados:

Los catalizadores analizados fueron considerados como una mezcla de Bohemita y óxido férrico con diferentes concentraciones, expresando dichas concentraciones como porcentajes en peso de Fe.

Areas Superficiales

Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	4.1 m^2/g
Gibbsita impregnada con 4 % de FeCl_3	5.6 m^2/g
Hematita (Fe_2O_3)	6.5 m^2/g
Bohemita ($\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2$)	214 m^2/g
Catalizadores preparados con soluciones diluidas de FeCl_3 .	
Catalizador con 2.3 % de Fe	274 m^2/g
Catalizador con 2.7 % de Fe	291 m^2/g
Catalizador con 3.5 % de Fe	298 m^2/g
Catalizadores preparados con soluciones concentradas de FeCl_3 .	
Catalizador con 2.3 % de Fe	197 m^2/g
Catalizador con 2.5 % de Fe	185 m^2/g
Catalizador con 2.7 % de Fe	194 m^2/g
Catalizador con 3.5 % de Fe	203 m^2/g

Isotermas con nitrógeno a -195.6°C

A las muestras 1, 2, 4 y 5 descritas en el capítulo III se les determinó su isoterma de adsorción-desorción para así, utilizando la curva de desorción, calcular el radio de poro más ocurrente.

El nitrógeno comprimido y líquido utilizados fueron adquiridos en la compañía A.G.A., S.A. con las siguientes especificaciones de pureza:

Nitrógeno	99.5 %
Oxígeno y agua	0.5 %

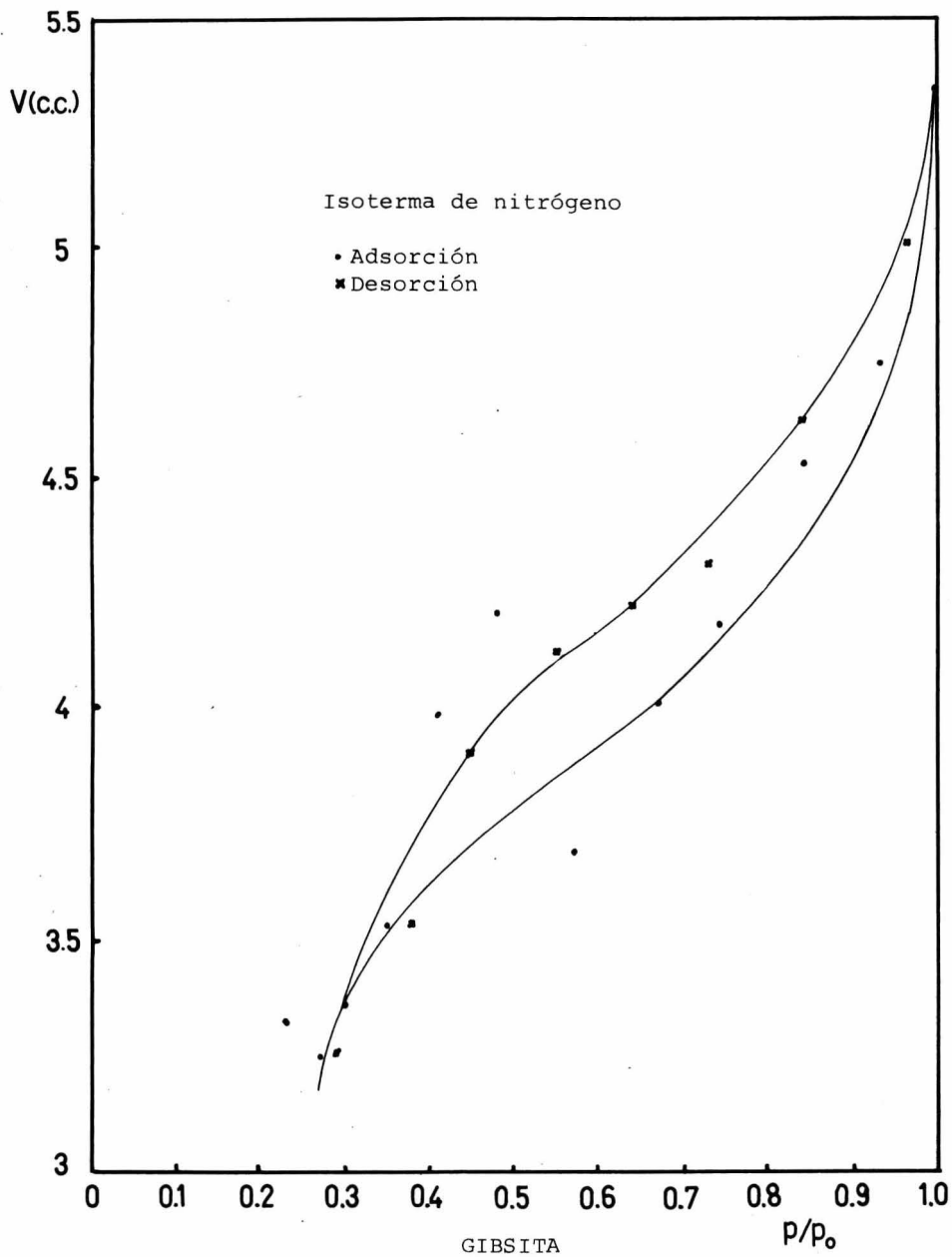


Figura IV-1

$$\frac{dV}{dr} \times 10^{-4}$$

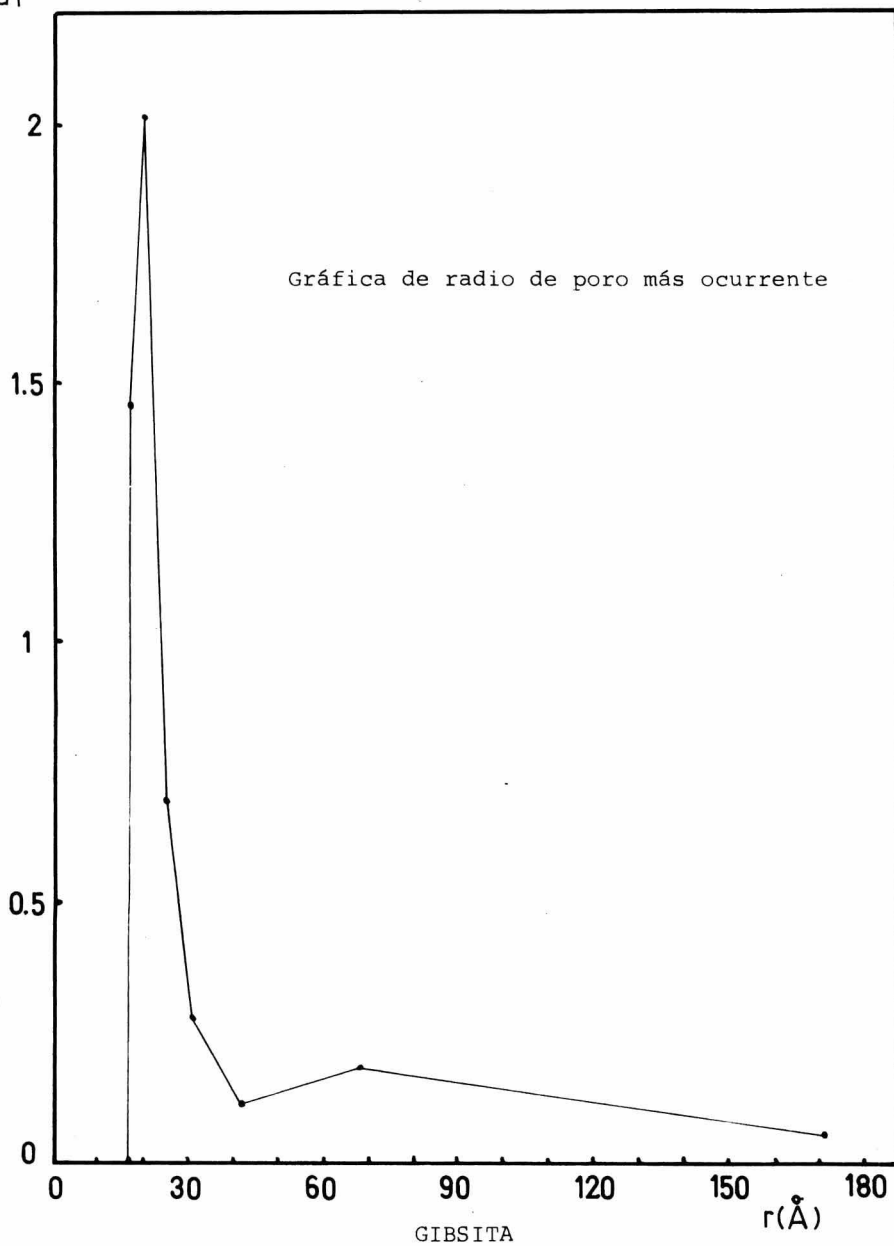


Figura IV-2

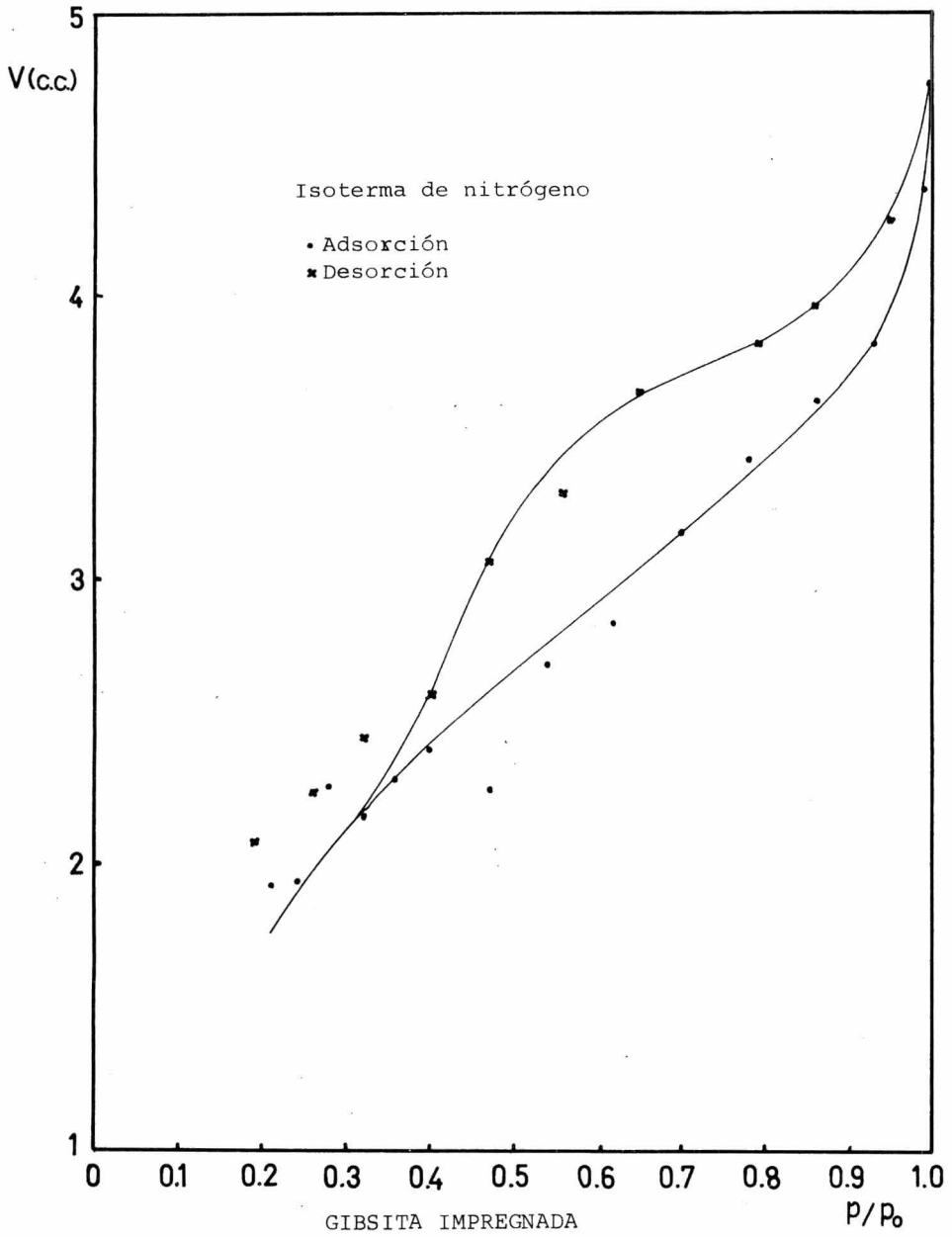


Figura IV-3

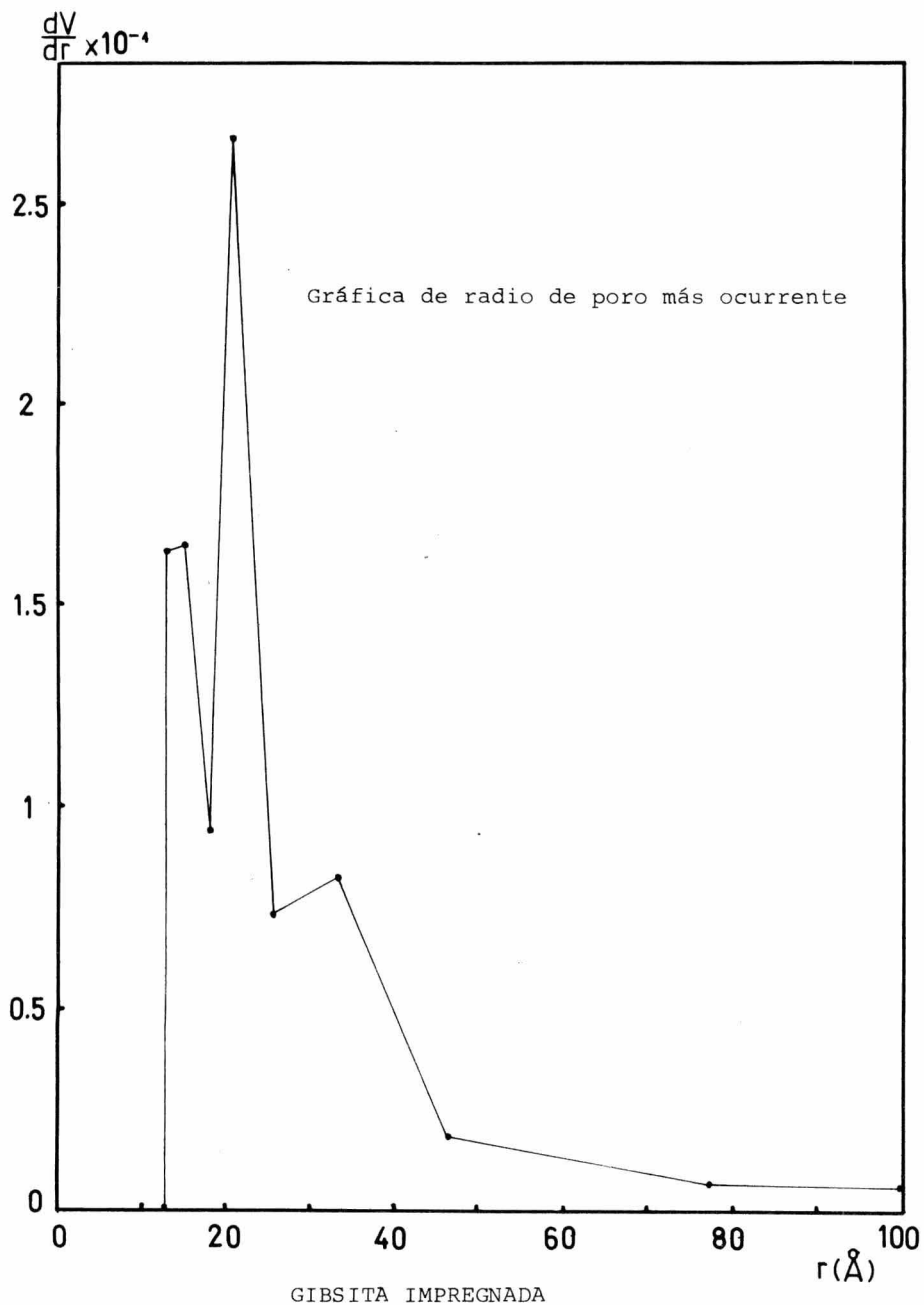


Figura IV-4

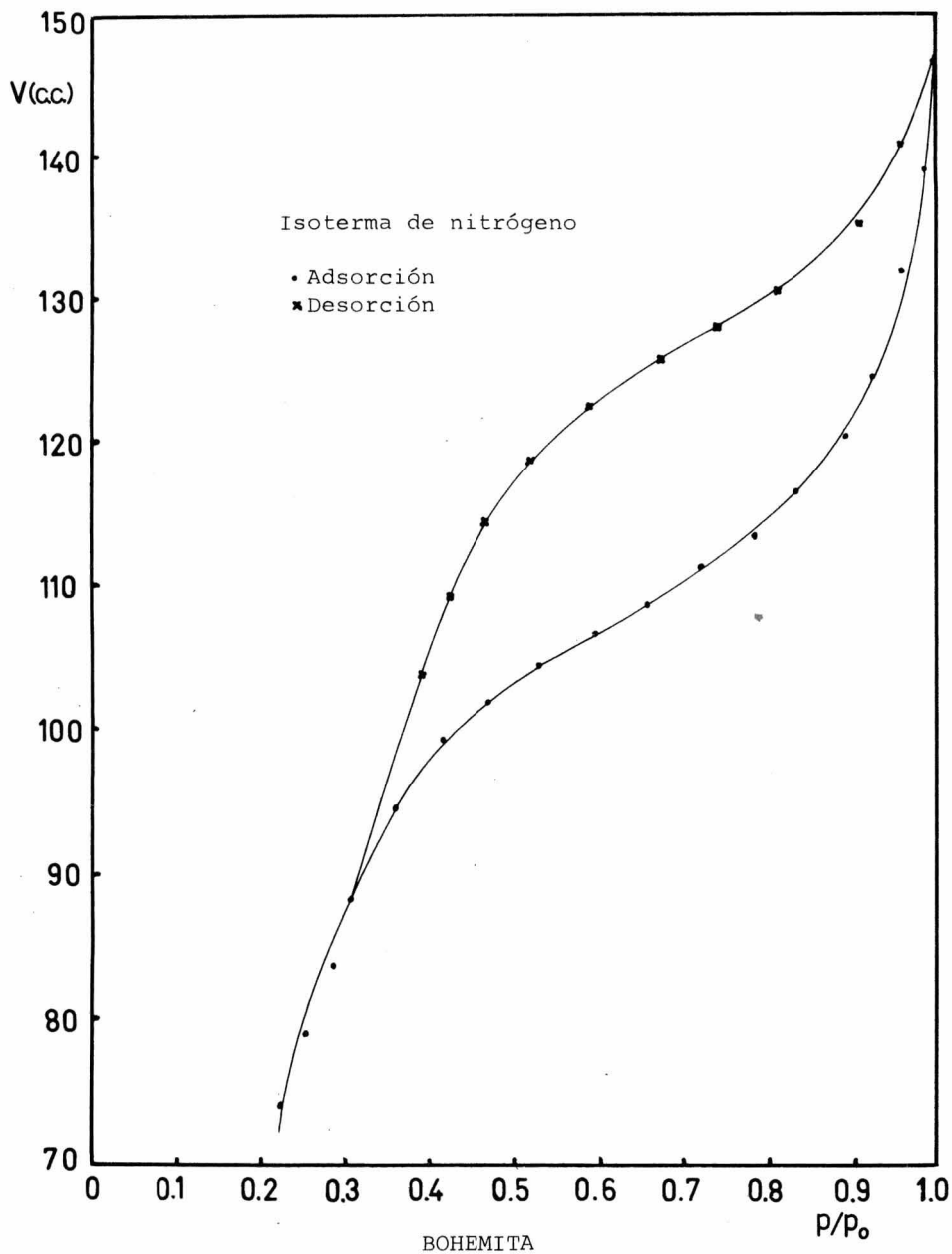


Figura IV-5

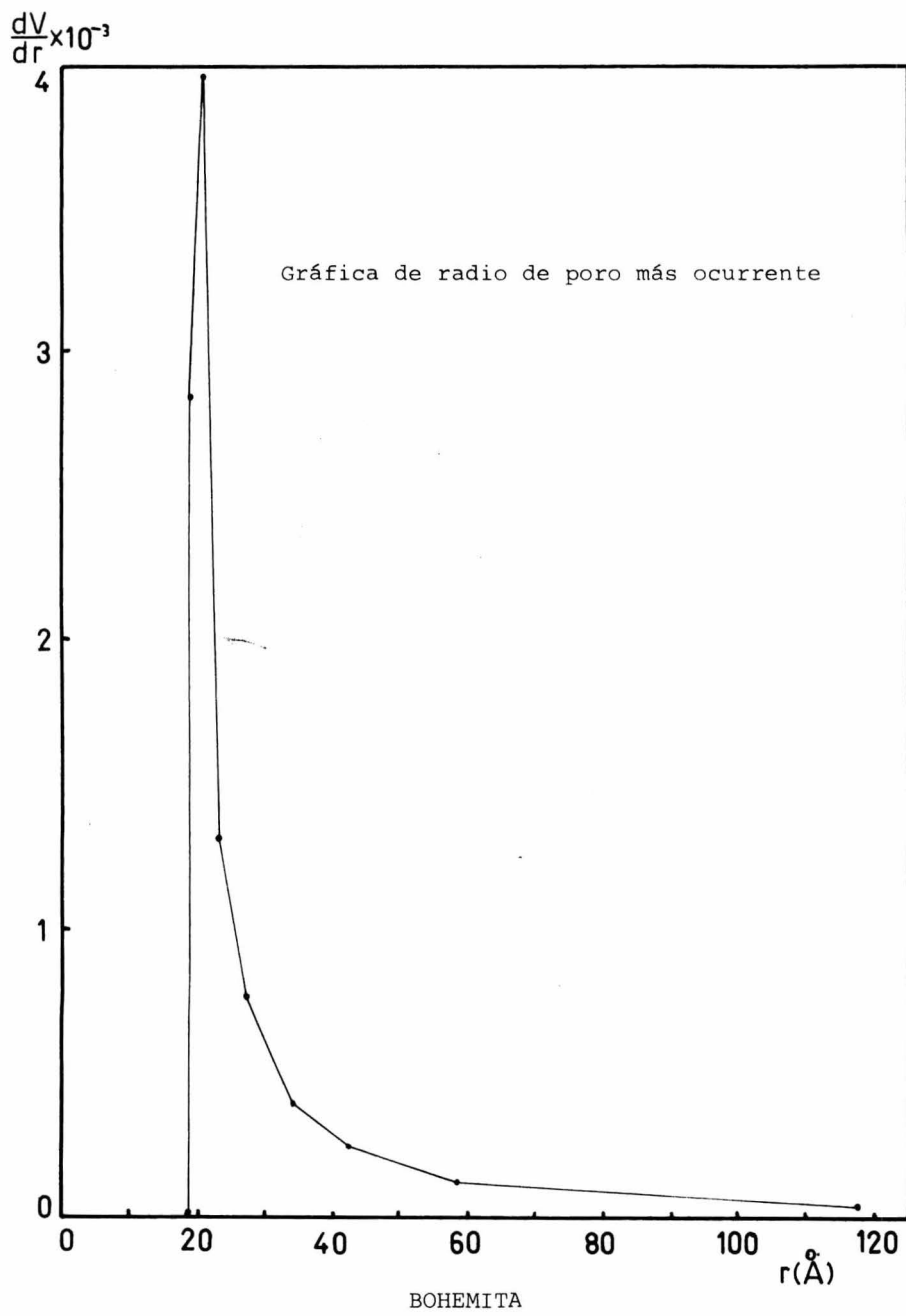


Figura IV-6

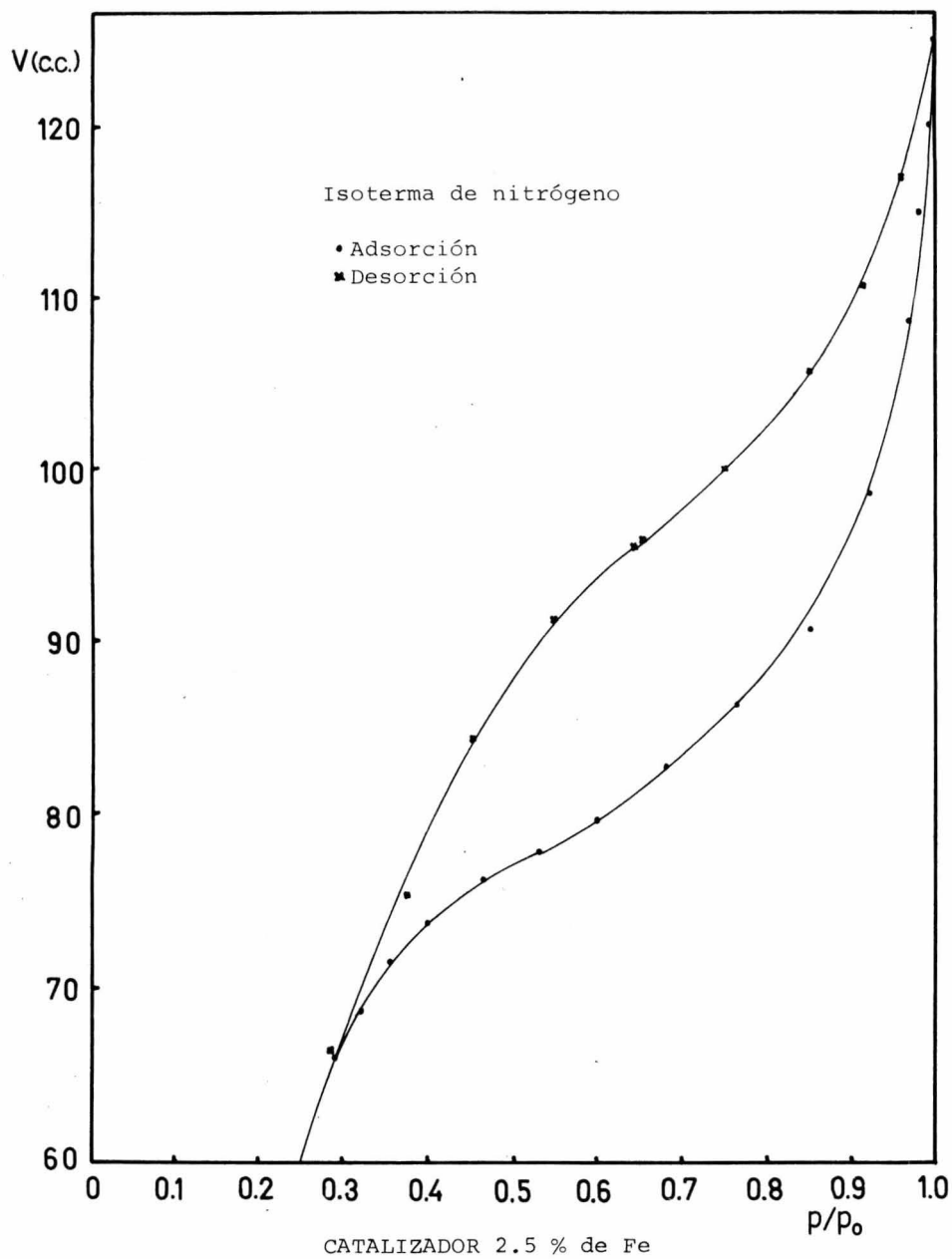


Figura IV-7

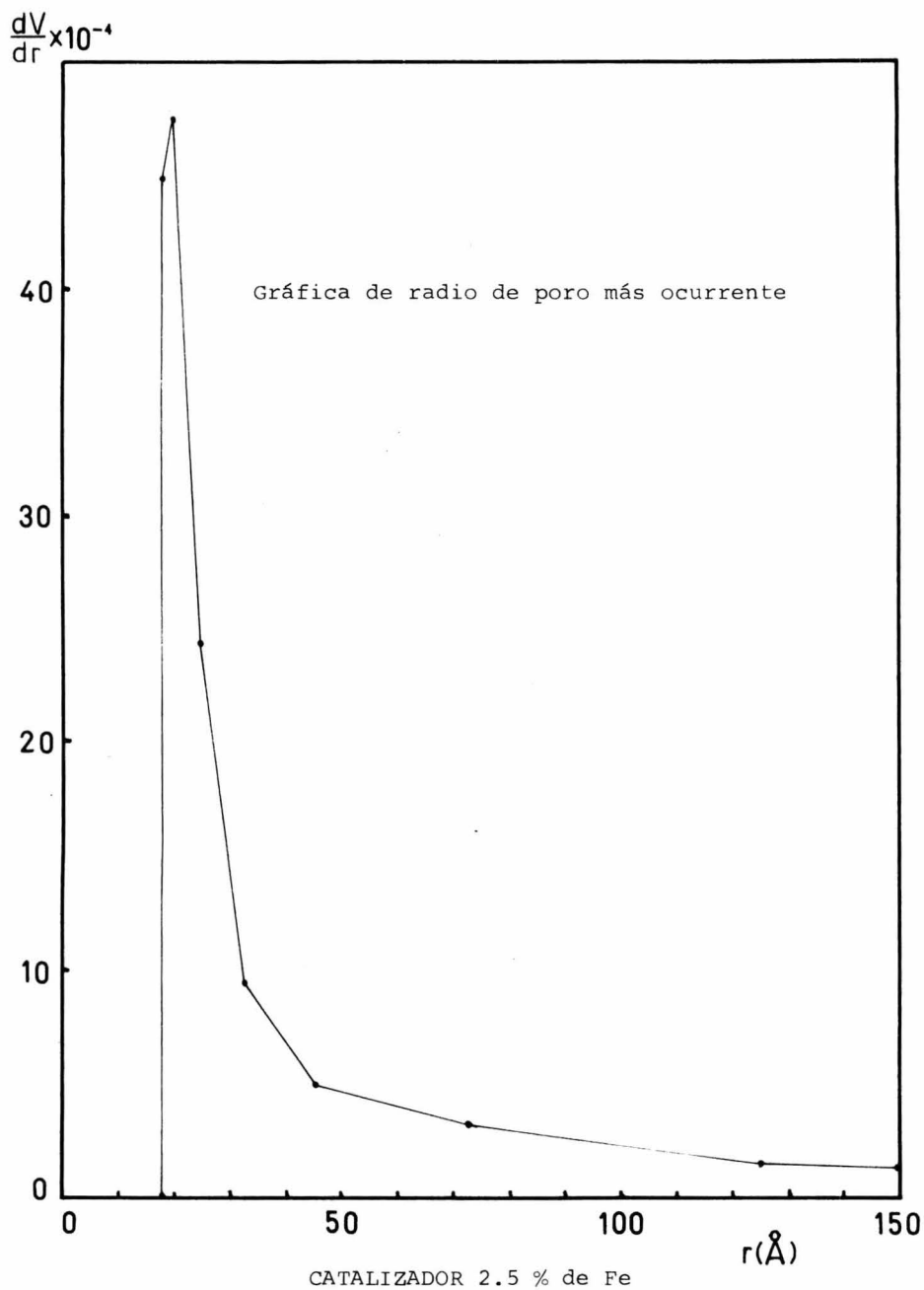


Figura IV-8

Isotermas con monóxido de carbono a -81.5°C

Las isotermas con monóxido de carbono fueron determinadas de la misma forma que las de nitrógeno. Después de efectuada la isoterma de adsorción-desorción se evacuó el sistema durante media hora, se volvió a alimentar monóxido de carbono y, sobre la misma muestra, se determinó una segunda isoterma, tal como lo describen Emmett y Brunauer (25). Esto se hace con el fin de cuantificar los volúmenes quimisorbidos. Las isotermas obtenidas durante la primera y segunda determinaciones resultaron idénticas. Para este caso se utilizó un baño de hielo seco-acetona para lograr la temperatura de -81.5°C .

A continuación se Tabulan los volúmenes adsorbidos por cada muestra a una presión de 650 mmHg.

Los valores de volúmenes adsorbidos contra presión se encuentran en el Apéndice I.

MUESTRA	VOLUMENES ADSORBIDOS
Bohemita ($\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_2$)	3.36 cm^3
Catalizadores preparados con una solución diluida de FeCl_3 .	
Catalizador con 2.3 % de Fe	5.52 cm^3
Catalizador con 2.7 % de Fe	7.52 cm^3
Catalizador con 3.5 % de Fe	9.48 cm^3

MUESTRA

VOLUMENES ADSORBIDOS

MUESTRA	VOLUMENES ADSORBIDOS
Catalizadores preparados con una solución concentrada de FeCl_3 .	
Catalizador con 2.3 % de Fe	5.38 cm^3
Catalizador con 2.5 % de Fe	5.20 cm^3
Catalizador con 2.7 % de Fe	5.55 cm^3
Catalizador con 3.5 % de Fe	6.63 cm^3

El monóxido de carbono utilizado fue preparado por el siguiente método (35):

En un matraz de dos bocas de 500 ml se colocaron 125 ml de H_2SO_4 R.A. Por medio de un baño de aceite se estabilizó la temperatura a 75°C . Acido fórmico iba siendo añadido, gota a gota, al mismo tiempo que se mantenía una buena agitación, por medio de un embudo de adición. El monóxido de carbono era producido como producto de la reacción y pasado por dos frascos lavadores conteniendo H_2SO_4 y uno conteniendo NaOH en forma de pastillas para eliminar agua, CS_2 y CO_2 que contaminan al CO.

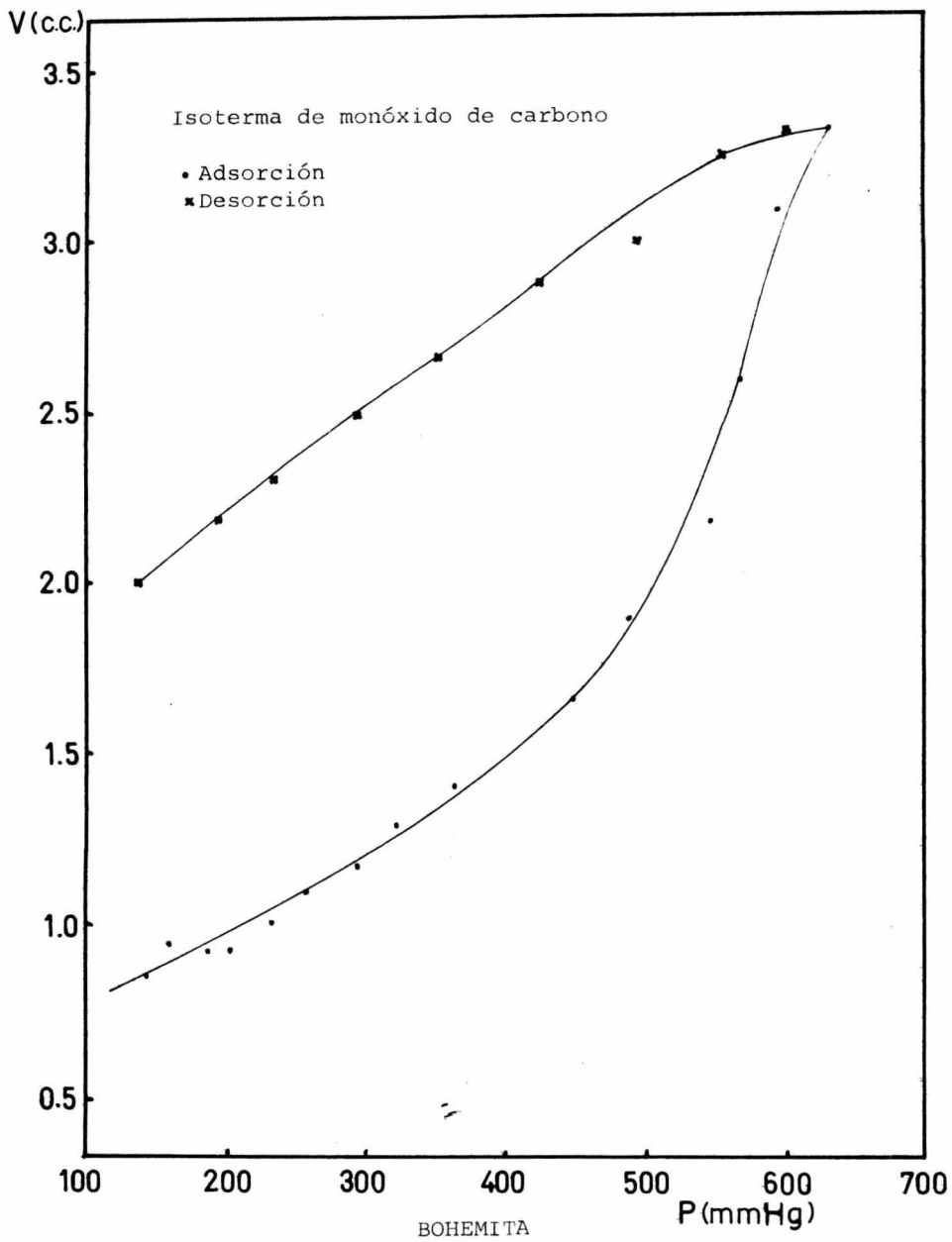


Figura IV-9

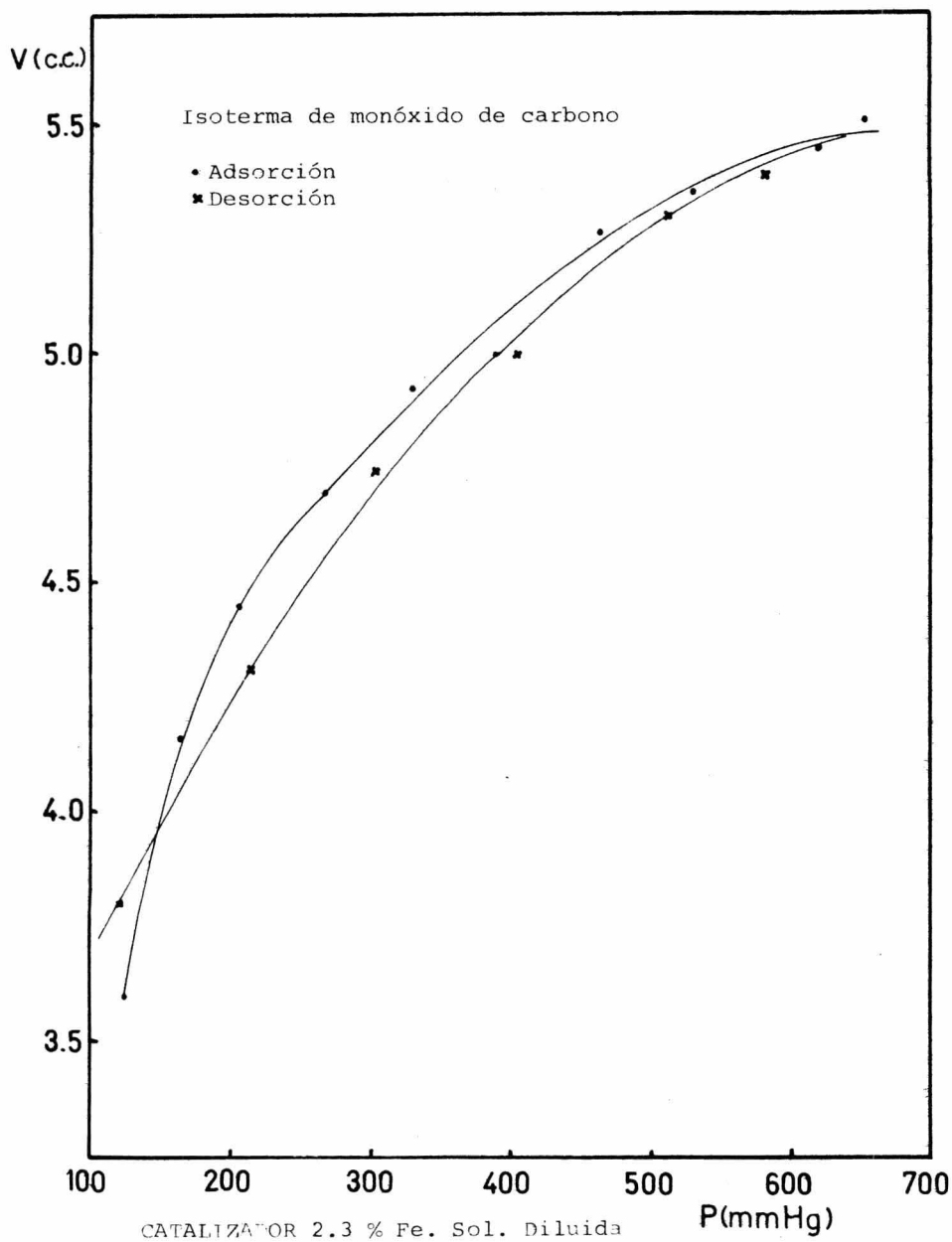


Figura IV-10

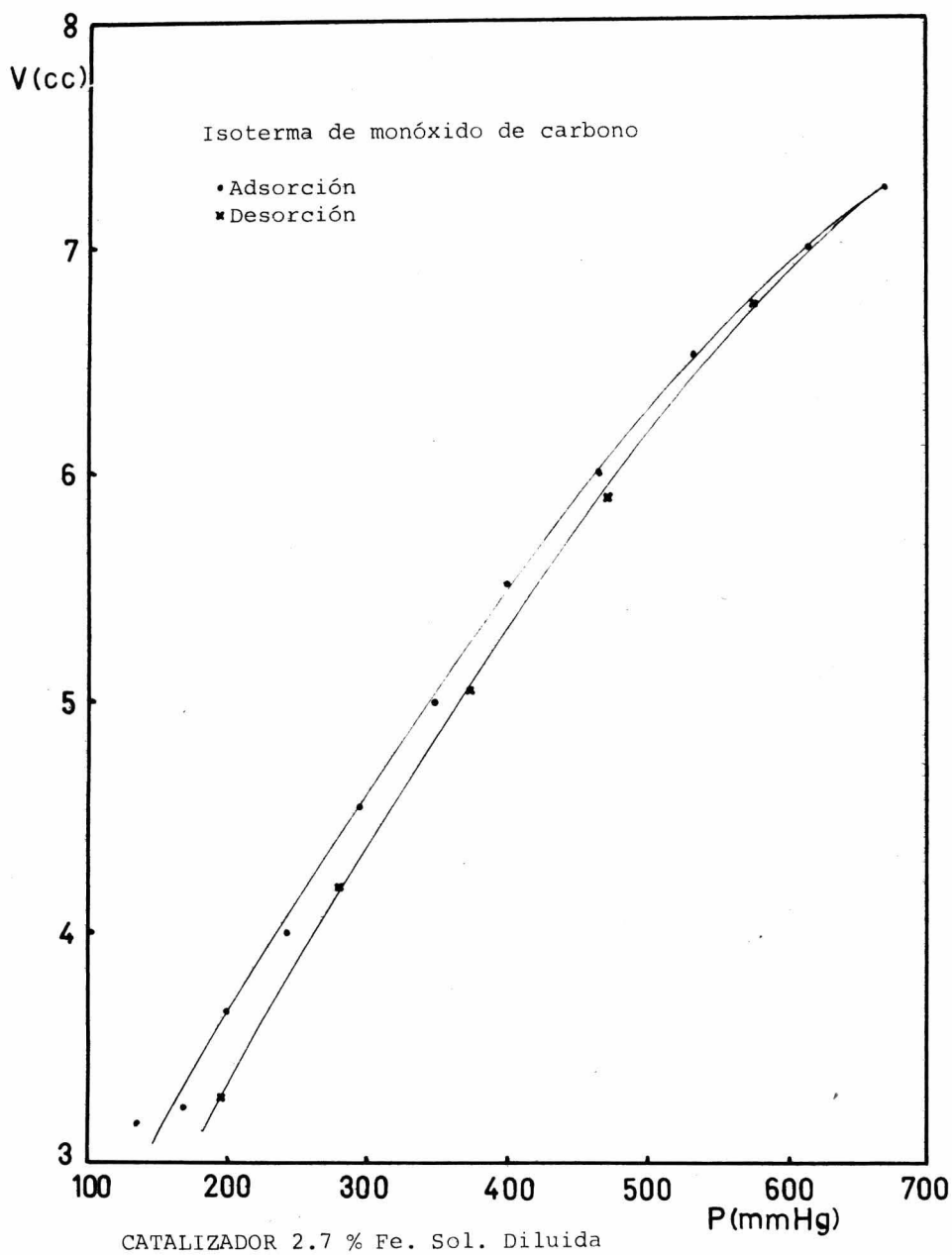


Figura IV-11

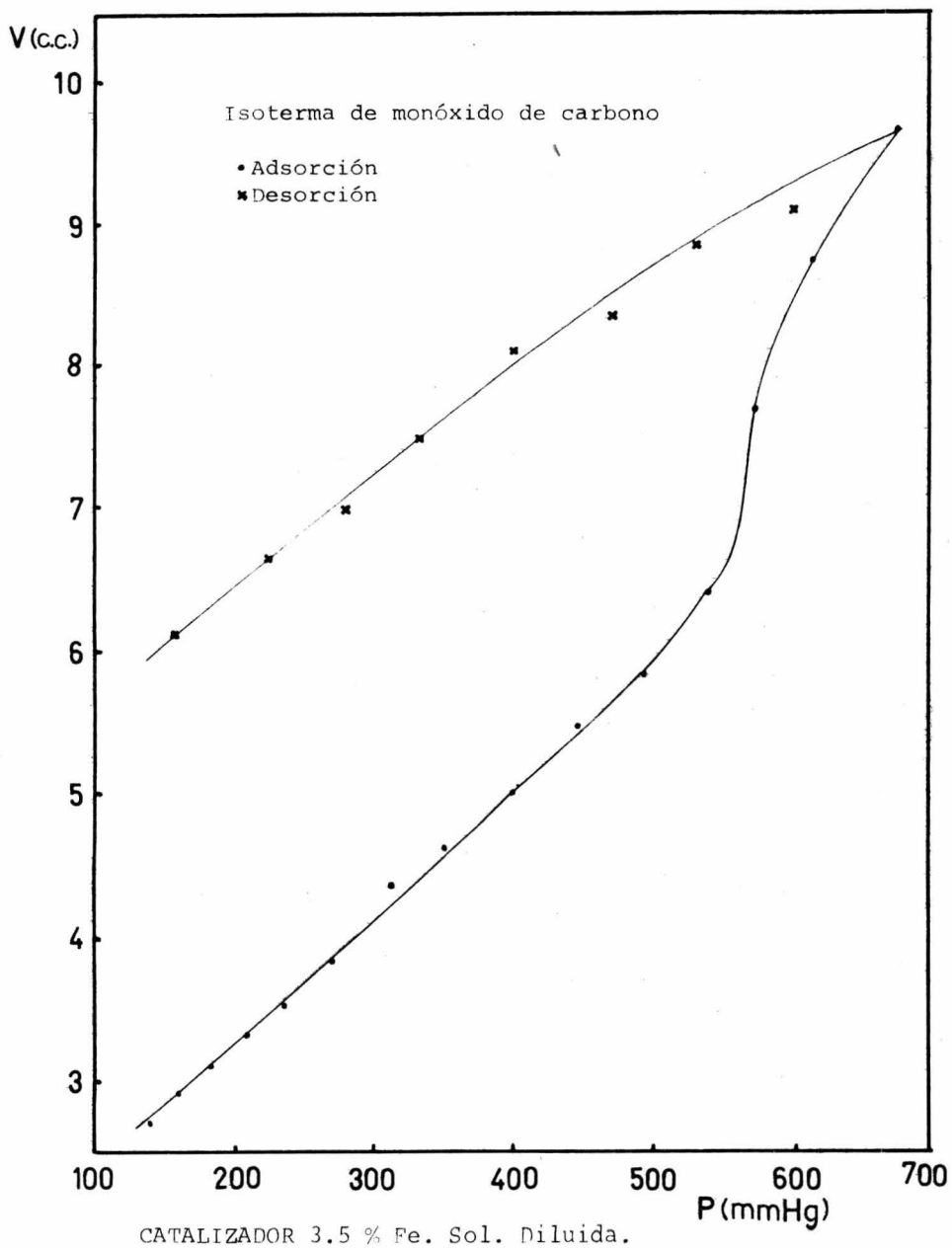


Figura IV-12

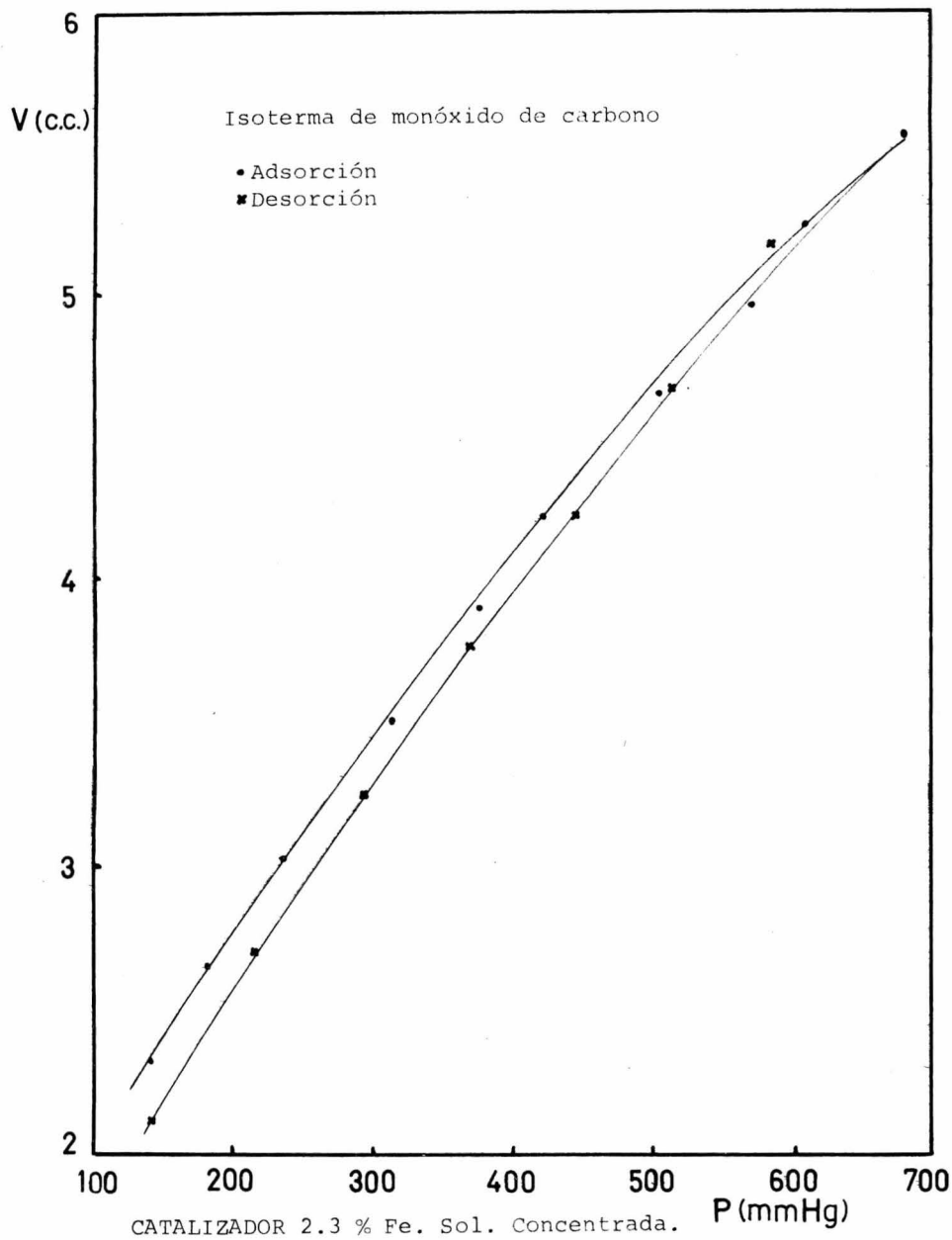


Figura IV-13

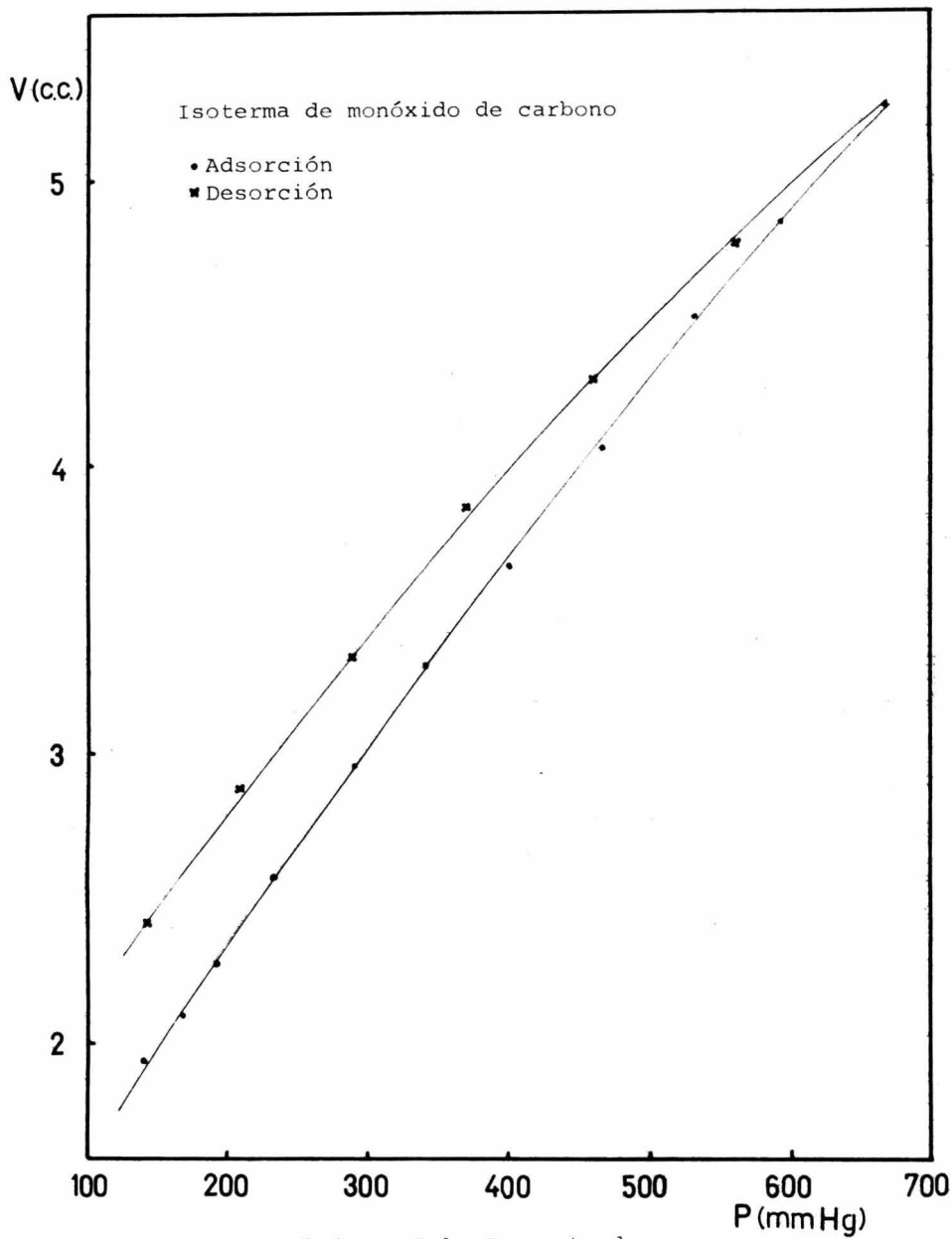


Figura IV-14

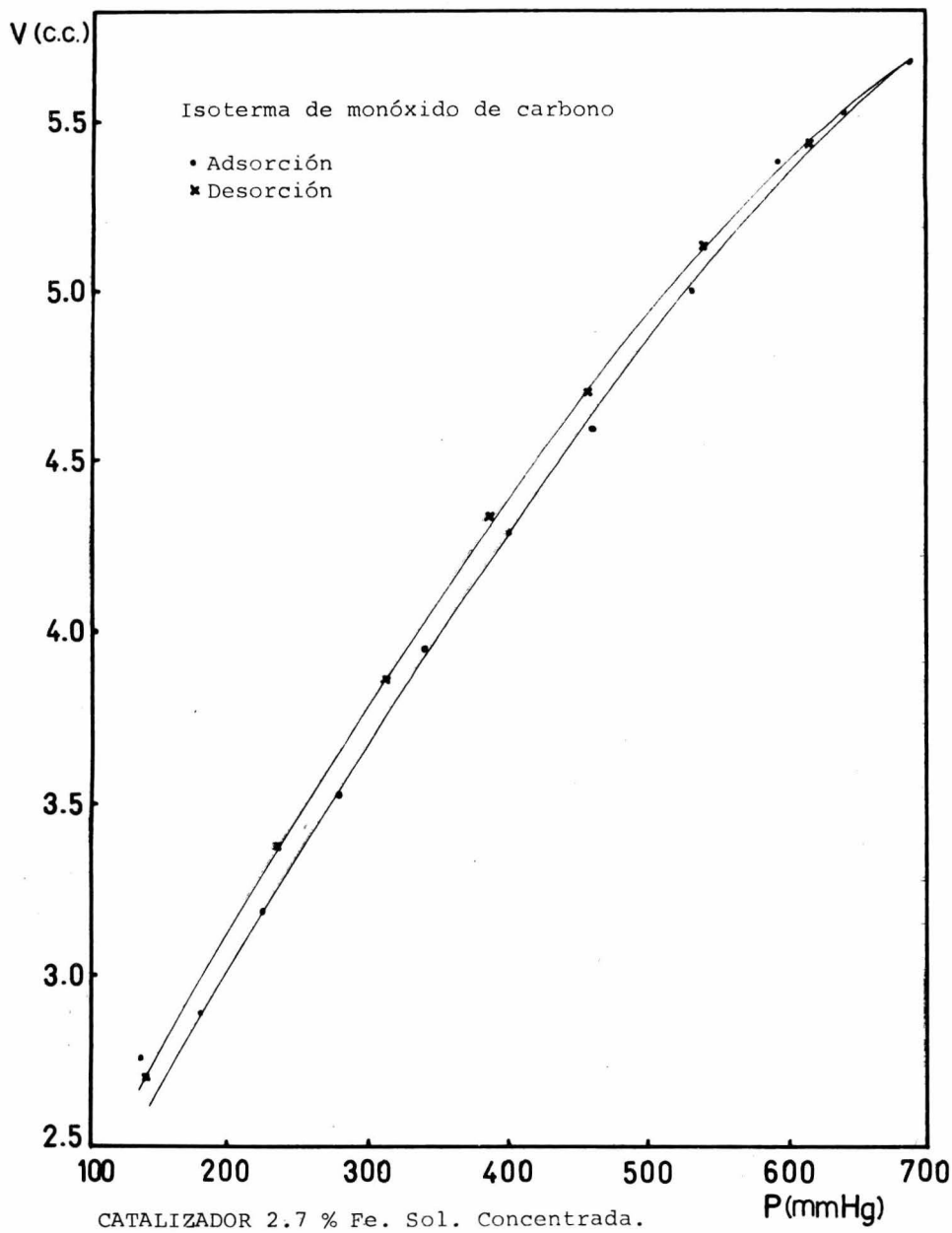


Figura IV-15

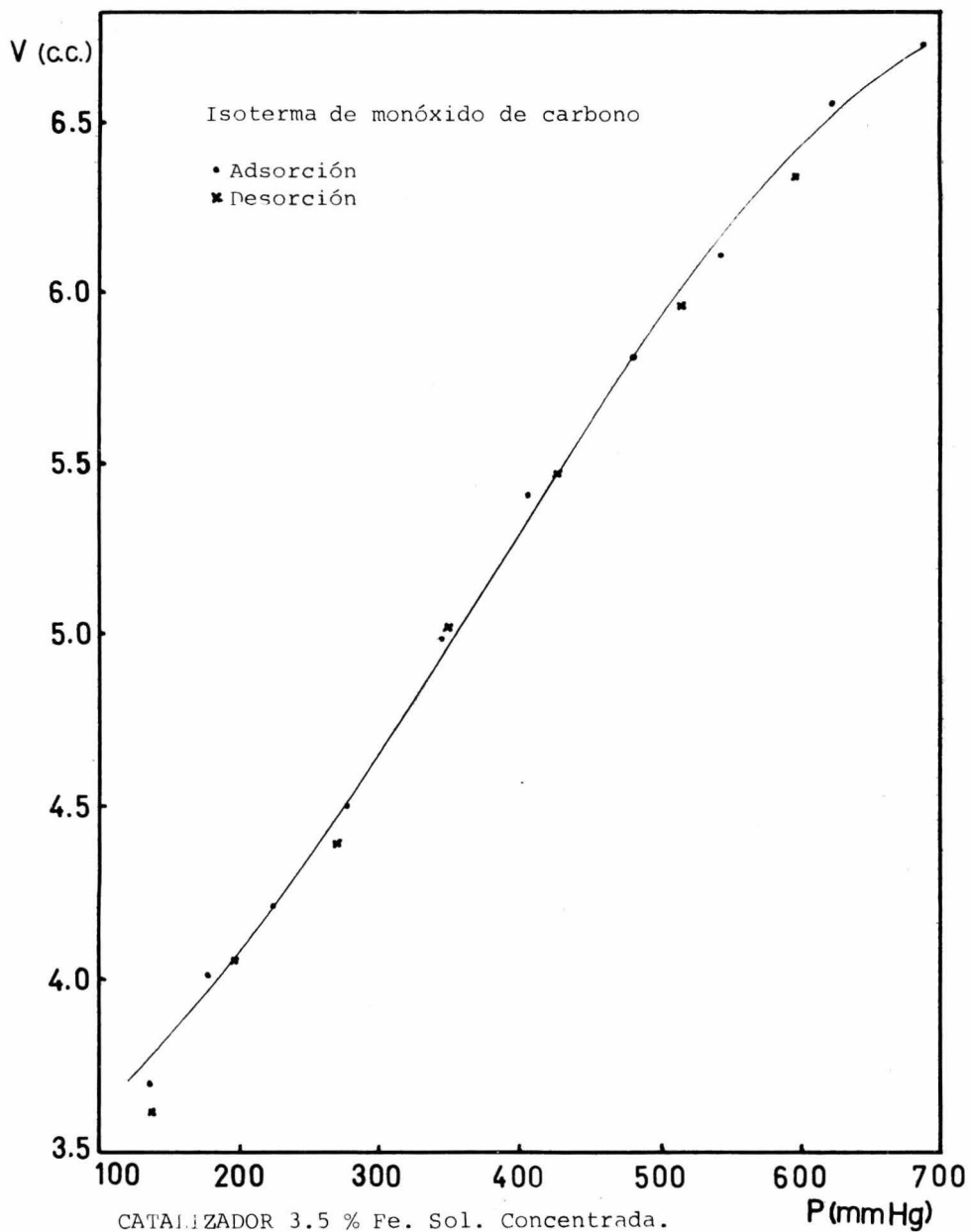


Figura IV-16

CAPITULO V

INTERPRETACION DE RESULTADOS.

A. Rayos X:

Los espectros de rayos X proporcionan información cualitativa más que cuantitativa.

La gibsita impregnada fue identificada exclusivamente como Gibsita sin detectarse FeCl_3 . Esto se explica ya que, debido a la baja concentración de FeCl_3 , los "picos" que presenta el espectro quedan ocultos por los de la Gibsita. Otro factor que puede impedir la identificación del FeCl_3 es su estado amorfo, que no presenta picos definidos en el espectro (ver figura III-2).

La muestra 6 descrita en el capítulo III fue preparada con el objetivo de identificar el grado de oxidación del Fe depositado sobre la Bohemita, ya que, bajas concentraciones de Fe (como la muestra 5) no son detectadas por el aparato de Rayos X. Se calcinó FeCl_3 para conocer su estado cristalino despues de la oxidación, presentando características de un material amorfo junto con los dos picos principales de la Hematita. Se concluyó que el FeCl_3 no presentaba el mismo estado de cristalización calcinado sobre la Gibsita o calcinado sin soporte. El óxido férrico presente en los catalizadores se identificó como Hematita.

B. Microscopio electrónico:

Comparando las fotografías de la Gibsita con las de la Gibsita impregnada se nota que el FeCl_3 está depositado uniformemente sobre la superficie de la Gibsita.

En la figura III-10 se ve que el óxido férrico se encuentra depositado en los relieves bajos de la Bohemita de una forma no uniforme.

C. Isotermas de nitrógeno:

Las cuatro isotermas de adsorción-desorción determinadas presentan histéresis, lo cual indica la presencia de microporos.

Cabe mencionar que los datos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción proporcionan información correspondiente a microporos exclusivamente (poros con radios menores de 300 Å).

Lo anterior es comprobado al determinar el radio de poro más ocurrente, el que indica cual es el radio de los poros que contribuyen con la mayor parte del volumen total de los microporos.

Para la gibsita y la gibsita impregnada se determinaron radios de poro más ocurrente de 20 Å para las dos muestras, lo cual no indica la no existencia de una gran cantidad de macroporos.

Los radios de poro más ocurrente para las muestras 4 y 5 (figuras IV-6 y IV-8 respectivamente) fueron de 20 Å pa-



ra ambas. En este caso, el dato es representativo ya que la Bohemita es un material microporoso, lo cual indica su alta área superficial.

D. Areas superficiales:

En la figura V-1 A puede apreciarse el cambio de áreas superficiales con respecto al contenido de Fe de los catalizadores.

Para la serie de catalizadores preparados con soluciones diluidas de FeCl_3 se nota un aumento en el área superficial conforme aumenta la concentración de Fe. Todas las muestras de esta serie presentan un área superficial mayor que la de la Bohemita.

La serie de catalizadores preparados con soluciones concentradas de FeCl_3 presentan áreas superficiales menores que la de la Bohemita. El área no varía apreciablemente conforme aumenta la concentración de Fe, siendo casi igual para todos los catalizadores de esta serie; esto es, considerando un margen de error proporcionado por el aparato para hacer las mediciones.

El hecho de que las áreas aumenten con la concentración de Fe para la serie de catalizadores impregnados con soluciones diluidas puede deberse a una distribución uniforme del FeCl_3 en la superficie y dentro de los poros del catalizador, lo que podría indicar que no hay oclusión de los poros.

Los catalizadores impregnados con soluciones concentradas presentaron áreas menores que la de la Bohemita ya que, posiblemente, el Fe_2O_3 ocluye la boca de los poros al estar depositado en una forma no uniforme sobre la superficie del catalizador.

E. Isotermas de monóxido de carbono:

Las isotermas de monóxido de carbono presentan histeresis similar unas con otras, a excepción de las muestras de Bohemita y la de 3.5 % de Fe impregnado con una solución diluida de FeCl_3 .

Se efectuaron isotermas tal como lo describen Emmett y Brunauer (25) con el objeto de detectar quimisorción irreversible, obteniéndose isotermas idénticas durante la primera y segunda determinaciones. Esto indica que no se registró quimisorción irreversible.

En la figura V-1 B se muestra el comportamiento de los volúmenes adsorbidos de CO con respecto al porcentaje de Fe en los catalizadores. A una presión de 650 mm Hg y -81.5°C los volúmenes adsorbidos por los catalizadores de las dos series son todos mayores que el adsorbido por la Bohemita.

Las dos series de catalizadores muestran una tendencia a aumentar el volumen adsorbido cuando se incrementa el contenido de Fe.

Al igual que con el área superficial, la serie de catalizadores preparados con soluciones diluidas de FeCl_3 ad-

sorben cantidades mayores de CO que la serie preparada con soluciones concentradas.

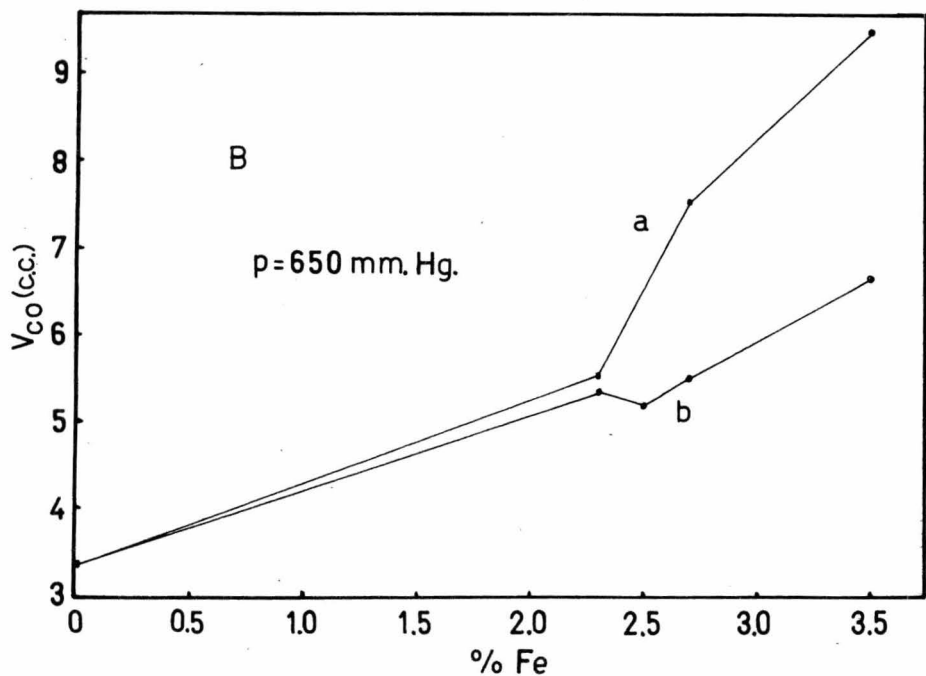
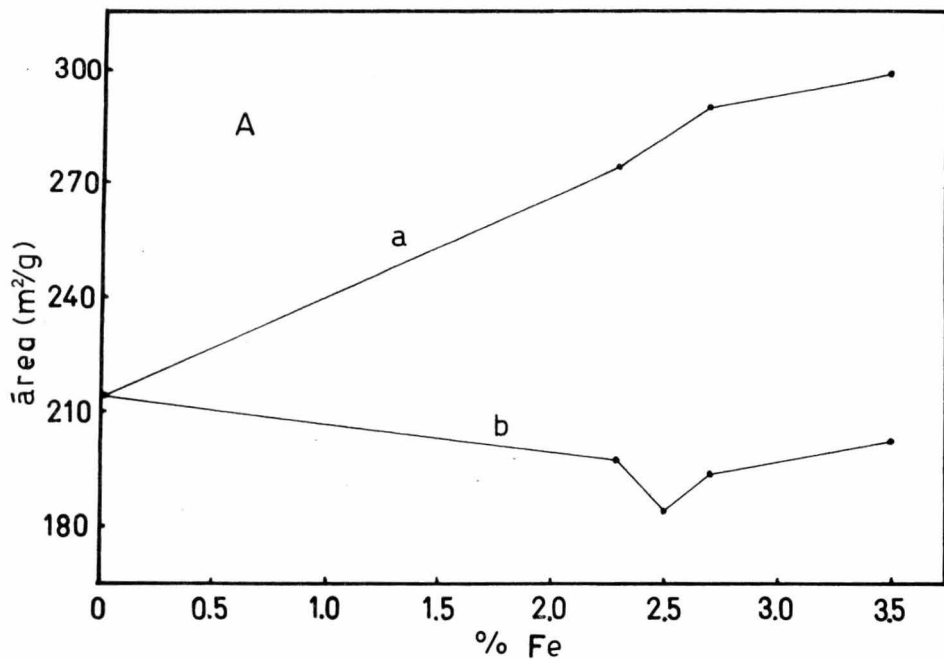


FIGURA V-1

CONCLUSIONES

- 1.- El fierro contenido por los catalizadores está presente en forma de alfa óxido férrico (Hematita).
- 2.- El FeCl_3 impregnado en Gibsita se encuentra uniformemente distribuido sobre la superficie de la Gibsita.
- 3.- El óxido férrico presente en el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ impregnado por medio de una solución concentrada de FeCl_3 se encuentra distribuido sobre la superficie de la Bohemita de una forma no uniforme.
- 4.- Las muestras 1, 2, 4 y 5 descritas en el capítulo III con tienen microporos, siendo el radio de microporos más ocurrente de 20 Å para las cuatro muestras.
- 5.- La Gibsita y la Gibsita impregnada presentan baja área superficial, lo que indica la presencia de pocos microporos, predominando los macroporos.
- 6.- El alta área superficial de la Bohemita y de los catalizadores preparados por cualquiera de los dos métodos indica un predominio total de microporos.
- 7.- La serie de catalizadores preparados con soluciones diluidas de FeCl_3 presentan áreas superficiales mucho mayores que los catalizadores preparados con soluciones concentradas.
- 8.- Las áreas superficiales de los catalizadores preparados con soluciones diluidas de FeCl_3 aumentan conforme aumenta

el contenido de Fe.

- 9.- Las áreas superficiales de los catalizadores preparados con soluciones concentradas de FeCl_3 son menores que el área de la Bohemita y presentan pequeñas variaciones conforme aumenta el contenido de Fe (ver la figura V-1 A).
- 10.- No se registró quimisorción de monóxido de carbono en ninguno de los catalizadores de las dos series.
- 11.- La adsorción de monóxido de carbono fue únicamente física, presentando histéresis similar las isotermas de todos los catalizadores.
- 12.- Los volúmenes adsorbidos a 650 mm Hg en las isotermas de monóxido de carbono son todos mayores que el volumen adsorbido por la bohemita (ver figura V-1 B). Dichos volúmenes adsorbidos por los catalizadores de las dos series aumenta conforme aumenta el contenido de Fe del catalizador.
- 13.- Los catalizadores preparados con soluciones diluidas de FeCl_3 adsorben volúmenes mayores de monóxido de carbono que los catalizadores preparados con soluciones concentradas.

APENDICE I

En este apéndice se presentan los valores graficados en los reportes del capítulo IV.

ISOTERMAS DE NITROGENO:

Figura IV-1 Gibsita

Volumen Adsorbido	(p/p ₀)
3.33 cm ³	0.233
3.25	0.269
3.36	0.305
3.53	0.356
3.97	0.418
4.20	0.489
3.69	0.574
4.01	0.671
4.18	0.748
4.53	0.847
4.75	0.938
5.36	1.004
5.02	0.939
4.62	0.841
4.31	0.736
4.23	0.644
4.12	0.557
3.90	0.458
3.53	0.381
3.26	0.291

Figura IV-3 Gibsita Impregnada

Volumen adsorbido	(p/p ₀)
2.13 cm ³	0.186
1.93	0.218
1.94	0.246
2.17	0.323
2.29	0.361
2.39	0.404
2.26	0.471
2.69	0.547
2.85	0.626
3.17	0.708
3.42	0.783
3.63	0.861
3.83	0.931
4.38	0.993
4.75	1.008
4.27	0.949
3.96	0.861
3.83	0.761
3.66	0.656
3.29	0.565
3.06	0.470
2.59	0.401
2.44	0.324
2.25	0.260
2.40	0.194

Figura IV-5 Bohemita

Volumen adsorbido	(p/p ₀)
74.01 cm ³	0.225
79.03	0.256
83.87	0.285
88.34	0.313
94.68	0.361
99.41	0.416
102.18	0.469
104.47	0.530
106.66	0.595
108.81	0.656
111.42	0.726
113.87	0.785
116.87	0.841

Figura IV-7 Catalizador 2.5 %

Volumen adsorbido	(p/p ₀)
41.89	0.260
65.95	0.290
68.67	0.322
71.51	0.357
73.67	0.404
77.81	0.523
79.59	0.607
82.82	0.683

120.55	0.892	86.33	0.766
124.72	0.925	90.69	0.849
132.10	0.963	98.48	0.923
139.55	0.991	108.63	0.971
146.86	1.008	114.89	0.980
141.16	0.967	120.39	0.992
135.65	0.910	125.11	1.004
130.80	0.813	117.02	0.963
128.27	0.740	110.74	0.916
126.06	0.673	105.82	0.851
122.74	0.592	99.97	0.754
118.92	0.521	95.90	0.654
112.35	0.467	91.14	0.547
109.25	0.424	84.20	0.455
		75.14	0.375
		67.34	0.286

GRAFICAS DE RADIO DE PORO MAS OCURRENTE:

Figura IV-2 Gibsita (dv/dr) · 10 ⁻⁴	radio	Figura IV-4 Gibsita impregnada (dv/dr) · 10 ⁻⁴	radio
---	-------	--	-------

0.0592	171.4 Å	0.0379	201.9 Å
0.1842	68.3	0.0614	77.5
0.1213	42.0	0.1891	46.3
0.2706	31.3	0.8314	32.4
0.6963	25.0	0.7350	25.5
2.0286	20.1	2.6680	20.6
1.4696	17.3	0.9460	18.0
		1.6510	15.5
		1.6300	13.7

Figura IV-6 Bohemita (dv/dr) · 10 ⁻³	radio
--	-------

0.0453	117.2 Å
0.1293	58.4
0.2462	42.6
0.3976	34.0
0.7669	27.2
1.4148	23.1
3.9843	20.5
2.8488	18.8

Figura IV-8 Catalizador 2.5 % (dv/dr) · 10 ⁻³	radio
---	-------

0.0622	281.8 Å
0.1450	125.2
0.3290	72.6
0.4920	45.0
0.9460	32.2
2.4360	24.5
4.7400	20.0
4.4800	17.2

ISOTERMAS DE MONOXIDO DE CARBONO:

Figura IV-9 Bohemita.	Figura IV-10 Cat. 2.3 % Sol.Dil.
Volumen adsorbido	Volmen adsorbido
Presión	presión
0.859 cm ³	3.60 cm ³
143 mm Hg	124 mm Hg
0.956	4.16
160	163

0.93	186	4.44	207
0.93	205	4.69	268
1.01	233	4.93	329
1.10	258	5.00	389
1.16	294	5.28	462
1.29	324	5.36	530
1.40	365	5.46	620
1.67	446	5.52	652
1.90	487	5.40	581
2.17	526	5.31	512
2.60	566	5.03	404
3.11	594	4.77	303
3.33	630	4.31	216
3.33	600	3.80	120
3.26	556		
3.05	492		
2.89	424		
2.66	353		
2.49	295		
2.30	234		
2.18	185		
2.01	136		
Figura IV-11 Cat.2.7 % Sol.Dil.			
Volumen adsorbido	presión		
3.17	133		
3.24	166		
3.67	201		
4.06	242		
4.55	296		
5.03	349		
5.51	399		
6.03	465		
6.53	535		
7.02	616		
7.37	669		
6.74	576		
5.90	472		
5.05	373		
4.20	280		
3.29	196		
2.55	135		
Figura IV-12 Cat.3.5 % Sol.Dil.			
Volumen adsorbido	presión		
2.71	140		
2.92	160		
3.10	182		
3.32	209		
3.52	237		
3.83	275		
4.37	313		
4.60	351		
4.99	400		
5.46	448		
5.83	495		
6.40	540		
7.70	575		
8.75	615		
9.68	678		
9.13	603		
8.87	536		
8.35	471		
8.09	401		
7.48	334		
6.96	279		
6.66	223		
6.10	157		
Figura IV-14 Cat.2.5 % Sol.Conc.			
Volumen adsorbido	Presión		
1.94	141		
2.10	166		
2.28	191		
2.58	234		
2.96	289		
3.31	340		
3.66	401		
Figura IV-13 Cat.2.3 % Sol.Conc.			
Volumen adsorbido	Presión		
2.32	140		
2.65	181		
3.03	236		
3.50	314		
3.89	376		

4.22	441	4.08	466
4.65	506	4.54	531
4.97	569	4.87	591
5.26	629	5.29	667
5.56	689	4.80	561
5.18	603	4.32	459
4.67	514	3.86	369
4.22	446	3.34	287
3.75	370	2.88	209
3.25	293	2.41	142
2.70	215		
2.11	141		

Figura IV-16 Cat.3.5 % Sol.Conc.

Figura IV-15 Cat.2.7 % Sol.Conc.		Figura IV-16 Cat.3.5 % Sol.Conc.	
Volumen adsorbido	presión	Volumen adsorbido	presión
2.76	137	3.72	137
2.88	179	4.02	178
3.18	224	4.21	223
3.53	280	4.50	277
3.95	339	4.98	343
4.28	399	5.41	406
4.59	460	5.82	481
5.02	532	6.12	544
5.38	593	6.56	623
5.53	644	6.73	686
5.67	688	6.35	596
5.44	618	5.96	515
5.13	539	5.46	429
4.70	457	5.02	348
4.33	384	4.39	270
3.86	311	4.05	196
3.37	236	3.62	138
2.70	139		

AREAS SUPERFICIALES:

Gibsita		Gibsita Impregnada	
$p/v \cdot (p_0 - p)$	(p/p_0)	$p/v \cdot (p_0 - p)$	(p/p_0)
0.0118	0.156	0.3763	0.213
0.0131	0.180	0.5234	0.267
0.0144	0.199	0.5332	0.314
0.0164	0.225		
0.0182	0.250		
Bohemita		Hematita	
$p/v \cdot (p_0 - p)$	(p/p_0)	$p/v \cdot (p_0 - p)$	(p/p_0)
0.1912	0.269	0.0028	0.087
0.2195	0.290	0.0035	0.113
0.2491	0.310	0.0041	0.138
0.2518	0.331	0.0048	0.165
0.2730	0.355	0.0054	0.189

Cat. 2.3 % Fe Sol. Diluida		Cat. 2.7 % Fe Sol. Diluida	
p/v · (p ₀ -p)	(p/p ₀)	p/v · (p ₀ -p)	(p/p ₀)
0.0017	0.065	0.0020	0.071
0.0021	0.083	0.0024	0.089
0.0024	0.095	0.0027	0.106
0.0027	0.113	0.0032	0.126
0.0031	0.129	0.0036	0.144
Cat. 3.5 % Fe Sol. Diluida		Cat. 2.3 % Fe Sol. Concentrada	
p/v · (p ₀ -p)	(p/p ₀)	p/v · (p ₀ -p)	(p/p ₀)
0.0019	0.070	0.0019	0.061
0.0023	0.086	0.0023	0.075
0.0027	0.107	0.0027	0.093
0.0032	0.127	0.0033	0.113
0.0035	0.145	0.0038	0.135
Cat. 2.5 % Fe Sol. Concentrada		Cat. 2.7 % Fe Sol. Concentrada	
p/v · (p ₀ -p)	(p/p ₀)	p/v · (p ₀ -p)	(p/p ₀)
0.0045	0.117	0.0039	0.106
0.0054	0.145	0.0044	0.126
0.0064	0.177	0.0053	0.154
0.0071	0.202	0.0058	0.172
0.0079	0.227	0.0065	0.197
Cat. 3.5 % Fe. Sol. Concentrada			
p/v · (p ₀ -p)		(p/p ₀)	
0.00314		0.095	
0.0037		0.115	
0.0045		0.133	
0.0047		0.153	
0.0053		0.177	

APENDICE II

En este apéndice se incluye el listado del programa de computación utilizado para efectuar los cálculos de áreas superficiales, isothermas de adsorción, gráficas de radio de poro más ocurrente y las gráficas correspondientes a cada uno de ellos.

A continuación se describe la forma de alimentar los datos al programa:

1a. Tarjeta	NU
2a. Tarjeta	"nombre de la muestra"
3a. Tarjeta	NM, NI, HPHE1, HPHE2, PM, IMAX, ISOT
4a. Tarjeta	(PE(I), I=1, NM)
5a. Tarjeta	(HG(I), I=1, NM)
6a. Tarjeta	(HD(I), I=1, NM)

Donde

- NU = Número de muestras cuyos datos van a ser alimentados.
 NM = Número de mediciones efectuadas para cada muestra.
 NI = Cuando se alimenta nitrógeno al aparato 1 vez, NI=1 y cuando se alimenta 2 veces NI=2.
 HPHE1 = Altura del manómetro para la primera medición con He.
 HPHE2 = " " " " " segunda " " "
 PM = Peso de la muestra.
 ISØT = Cuando se desea determinar únicamente área superficial, ISØT = 0 y cuando se desea determinar la isoterma, área superficial y gráfica de radio de poro más ocurrente, ISØT debe ser mayor que cero.
 IMAX = Cuando se desea determinar la isoterma, IMAX corresponde al valor de (I) cuando se alcanza la presión máxima en el manómetro ($p/p_0=1$).
 PE(I) = Valores de la altura del manómetro para cada medición.
 HG(I) = Alturas de la bureta gruesa para cada medición.
 HD(I) = Alturas de la bureta delgada para cada medición.


```

C
C LA SIGUIENTE OPCION ES PARA EL CASO DE UNA SEGUNDA ALIMENTACION DE
C NITROGENO. SI SE HICIERON DOS ALIMENTACIONES DE NITROGENO, DEBE DE
C DARSE A "NI" UN VALOR MAYOR DE 1.
C
L=NM-1
IF(NI.EQ.1) GO TO 60
UVPRS=VPRS(NM)
UVADS=VADS(1,L)
VTA=VVTA+UVPRS+UVADS
GO TO 61
60 VTA=VVTA
C
C CALCULO DE P/PO, VOLUMENES ABSORRIDOS Y DEL PARAMETRO DE LA ECUACION
C DE B.E.T.
C
61 DO 3 I=1,L
N=I+1
VADS(1,I)=VTA-(VTBS(N)+VELS(N)+VPRS(N))
X(I)=P(N)/PVAP
PXINV(I)=1/X(I)
VADSOR(1,I)=VADS(1,I)/PM
Y(1,I)=P(N)/(VADS(1,I)*(PVAP-P(N)))
3 CONTINUE
PRINT 50

WRITE(6,70)(X(I),Y(1,I),VADSOR(1,I),I=1,5)
CALL MINCUA(X,Y,5,A,B)
C
C CALCULO DEL AREA USANDO LOS DATOS DE REGRESION CALCULADOS POR LA
C SUBROUTINA MINCUA.
C
VM=1./(A+B)
AREA=(4.38*VM)/PM
PRINT 150,AREA
PRINT 975,TIT
CALL CARTE(5,Y,X,(5,1)
PRINT 300
C
C CUANDO EL VALOR DE ISOT SEA CERO CALCULARA UNICAMENTE AREAS, Y
C CUANDO SEA MAYOR QUE CERO CALCULARA AREA, ISOTERMA Y DISTRIBUCION
C DEL RADIO DE POROS.
C
IF(ISOT.EQ.0)GO TO 51
PRINT 100
WRITE(6,200)(X(I),VADSOR(1,I),I=1,L)
CALL CARTE(L,VADSOR,X,IS,1)
PRINT 400
PRINT 250
C
C CALCULO DEL ESPESOR DE LA CAPA DE NITROGENO ADSORRIDO, Y DEL RADIO
C DE POROS.
C
DO 9 I=1,L-IMAX+1
K=I+IMAX-1
TP(1,I)=7.34*((ABS(ALOG(PXINV(K))))**(-0.33333))
P(I)=(-4.14)/ALOG10(X(K))+TP(1,I)
X(I)=X(K)
VADSOR(1,I)=VADSOR(1,K)
PRINT 350,X(I),VADSOR(1,I),TP(1,I),P(I)
9 CONTINUE
PRINT 550

```



```

C
C  CALCULO DE LOS INCREMENTOS DE VOLUMEN, Y DEL RADIO DE PORO, ASI COMO
C  DE SU COCIENTE.
C
      DO 11 I=1,L-1MAX
      N=I+1
      DIFV(1,I)=(VADSOR(1,N)-VADSOR(1,I))*0.00155
      DIFR(I)=R(N)-R(I)
      DELTA(1,I)=DIFV(1,I)/DIFR(I)
      R(I)=R(1)
      PRINT 650,R(I),DELTA(1,I)
11  CONTINUE
      CALL CARTE(L-1MAX,DELTA,R,IS,1)
      PRINT 750
51  CONTINUE
50  FORMAT(1H1,//////////,25X,"P/P0",15X,"P/V*(P0/P)",12X,"VOLUMEN ADS
      *ORRIDO/GRAMO",//)
70  FORMAT(//,23X,F8.5,13X,F8.5,20X,F10.5)
100 FORMAT(1H1,////////,40X,"P/P0",15X,"VOLUMEN ADSORRIDO/GRAMO",/)
150 FORMAT(//,25X,50(" "),//,25X,"*",48X,"*",//,25X,"*",4X,"A R E A =",
      *F7.2,3X,"METROS CUADRADOS/GRAMO",3X,"*",//,25X,"*",48X,"*",//,25X,50
      *(" "))
200 FORMAT(//,35X,F10.5,20X,F10.5)
250 FORMAT(1H1,//////////,20X,"P/P0",15X,"VOL. ADSORRIDO",15X,"ESPESOR
      *DE LA CAPA DE N2",5X,"RADIO DE PORO",//)
300 FORMAT(//,40X,"DETERMINACION DEL AREA POR EL METODO .BET."//,50X,
      *P/V*(P0=P) VS. P/P0")
350 FORMAT(//,15X,F10.5,16X,F10.5,20X,F10.5,18X,F12.5)
400 FORMAT(//,20X,"ISOTERMA DE ADSORCION-DESORCION **VOLUMEN ADSOR
      *RIDO/GRAMO VS. P/P0**")
500 FORMAT(//,40X,"CURVA T . ESPESOR DE LA CAPA DE NITROGENO VS. P/P0
      *")
600 FORMAT(//,40X,"VOLUMEN ADSORRIDO/GRAMO VS. RADIO DE PORO")
550 FORMAT(1H1,////////,40X,"RADIO DE PORO",18X,"DV/DP",//)
650 FORMAT(//,40X,F12.5,15X,F14.7)
750 FORMAT(//,35X,"GRAFICA DE LA DISTRIBUCION DEL RADIO DE POROS",/
      *,40X,"DV/DR VS. RADIO DE POROS")
950 FORMAT(13A6)
975 FORMAT(//,25X,78(" "),//,25X,13A6,//,25X,78(" "))
      CALL EXIT
      END

```

C
 C LA SUBROUTINA MINCUA HACE UNA APROXIMACION A UNA RECTA DE LOS
 C VALORES CALCULADOS POR EL PROGRAMA PARA ASI APLICARLOS EN EL
 C CALCULO DEL AREA POR EL METODO B.E.T.
 C

```

SUBROUTINE MINCUA(X,N,YY,N,A,B)
DIMENSION XX(N),YY(5,100)
AINV=1./FLOAT(N)
DO 1 I=1,N
X=XX(I);Y=YY(1,I)
SUMX=SUMY+X
SUMY=SUMY+Y
SUMX2=SUMX2+Y*X
SUMY2=SUMY2+Y*Y
SUMXY=SUMXY+X*Y
1 CONTINUE
PROD1=AINV*N*SUMX
ANUM=SUMXY-PROD1*SUMY
P=ANUM/(SUMX2-PROD1*SUMY)
A=AINV*N*SUMY-B*PROD1
P=ANUM/(SQRT((SUMX2-PROD1*SUMX)*(SUMY2-AINV*N*SUMY*SUMY)))
PRINT 15,R,A,B
15 FORMAT(////,45X,"COEFICIENTE DE CORRELACION =",F9.5,/,45X,"ORDENA
*DA AL ORIGEN =",F9.5,/,45X,"PENDIENTE DE LA RECTA =",F9.5,/)
RETURN
END

```

C
 C LA SUBROUTINA CARTA GRAFICA LOS DATOS OBTENIDOS POR EL PROGRAMA
 C CORTESIA DEL M. EN C. ANTONI GARRITZ
 C

```

SUBROUTINE CARTA(I,X,T,IS,N)
DIMENSION X(5,100),T(100),IS(6),XPL(100),XPLO(100),IG(5,100),L(101)
1),A(6)
20 FORMAT(1H+,E14.5)
21 FORMAT(2X)
22 FORMAT(1H1)
23 FORMAT(15X,5('I',I'))
24 FORMAT(6(10X,E10.3))
25 FORMAT(1H+,14X,101(' ',''))
30 FORMAT(1H+,14X,101A1)
WRITE(6,22)
CALL MIMAX(T,T0,TF,I)
DO 1 K=1,N
DO 2 J=1,I
2 YPL(J)=X(K,J)
CALL MIMAX(XPL,XMIN,XMAX,I)
XPLJ(K)=XMIN
KK=K+N
1 XPLJ(KK)=XMAX
KK=2.*N
CALL MIMAX(XPLO,XMIN,XMAX,KK)
DO 3 K=1,N
DO 3 J=1,I
3 IG(K,J)=50.*(1.-(X(K,J)-XMIN)/(XMAX-XMIN))+1.5
DO 4 K=1,51
L(1)=IS(1)
DO 5 J=2,101
5 L(J)=IS(J)

```

```

      DO 5 II=1,N
      DO 7 III=1,I
      IF(10(II,III)-K)7,8,7
8     JJ=100.*(T(III)-T0)/(TF-T0)+1.5
      L(JJ)=IS(II+2)
      7 CONTINUE
      WRITE(6,30)(L(KK),KK=1,101)
      DO 5 KK=1,101
      L(KK)=IS(2)
      6 CONTINUE
      IF(K=51)17,18,17
17     SJ=(K+4)/5.
      JK=SJ
      IF(JK-SJ)9,10,9
10     SJ=XMAX-(K-1)*(XMAX-XMIN)/50.
      WRITE(6,20)SJ
      9 WRITE(6,21)
      IF(K=50)4,14,4
14     DO 11 J=1,101
11     L(J)=IS(1)
      WRITE(6,25)
18     WRITE(6,20)XMIN
      4 CONTINUE
      WRITE(6,23)
      DO 12 J=1,
12     AC(J)=T0+(J-1)*(TF-T0)/5.
      WRITE(6,24)(AC(J),J=1,6)
      RETURN
      END

```

C
C
C
C

LA SUBROUTINA MINMAX ENCUENTRA LOS VALORES MINIMO Y MAXIMO PARA
GRAFICAR CON EL OBJETO DE AJUSTAR LA ESCALA DE LOS EJES DE LAS
COORDENADAS.

```

SUBROUTINE MINMAX(V,VMIN,VMAX,N)
DIMENSION V(100)
VMAX=V(1)
VMIN=V(1)
DO 1 I=2,N
IF(V(I)-VMAX)2,2,3
3 VMAX=V(I)
GO TO 1
2 IF(VMIN-V(I))1,1,4
4 VMIN=V(I)
1 CONTINUE
RETURN
END

```

B I B L I O G R A F I A

- (1) Broekhoff, J.C.P. and Linsen, B.G., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Ed. B.G. Linsen. Academic Press, London, N.Y., 1970.
- (2) Linsen, B.G. and Van den Heuvel, A., The Solid-Gas Interface, Dekker, N.Y., 1967.
- (3) Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1967.
- (4) Defay, R., Prigogine, I. and Bellemans, A., Surface Tension and Adsorption. Longmans, Green and Co., Ltd. 1966.
- (5) Shaw, D.J., Introducción a la Química de Superficies y Coloides. Ed. Alhambra, S.A.
- (6) Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- (7) De Boer, J.H., The Structure and Properties of Porous Materials. Butterworth, Colston Papers, Vol. 10 London (1958).
- (8) Mc Bain, J.W., J. Am. Chem. Soc., 57, 699 (1935).
Kraemer, E.O., A Treatise on Physical Chemistry. Ed. by H.S. Taylor, D. Van Nostrand Co. N.Y. (1931).
- (9) Cohan, L.H., J. Am. Chem. Soc., 60, 433 (1938).
Poster, A.G., Trans. Faraday Soc., 28, 645 (1932).
- (10) Broekhoff, J.C.P. and De Boer, J.H., J. Catalysis, 9, 15, (1967).
- (11) Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
- (12) Askey, P.G. and Feachem, C.G.P., J. Soc. Chem. Ind., 57, 272 (1938).
- (13) Harkins, W.D. and Jura, G., J. Am. Chem. Soc., 66, 1366 (1944).
- (14) Eanes, E.D. and Posner, A.S., Small Angle X-Ray Scattering Measurements of Surface Areas. Ed. by E.A. Flood, Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1967.

- (15) Anderson, R.B., J. Am. Chem. Soc., 48, 686 (1946).
- (16) Wheeler, A., Presentations at Catalysis Symposia, Gibson Island., A.A.A.S. Conferences, June 1945 and June 1946.
- (17) Wheeler, A., in "Catalysis". P.H. Emmett Ed. Vol.2 (1955).
- (18) Barrett, E.P., Joyner, L.G. and Halenda, P.P., J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
- (19) Shull, C.G.J., J. Am. Chem. Soc., 70, 1405 (1964).
- (20) Anderson, R.B., J. Catalysis, 3, 50 (1964).
- (21) Drake, L.C. and Ritter, H.L., Ind. Eng. Chem., 17, 12, 788 (1945).
- (22) Terán, R.A. y Olmos, F. de J. Tesis U.N.A.M. 1973.
- (23) Taylor, H.S., J. Am. Chem. Soc., 53, 578 (1931).
- (24) Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw-Hill-Kogakusha, 1970.
- (25) Emmett, P.H. and Brunauer, S., J. Am. Chem. Soc., 59, 1553 (1937).
Emmett, P.H. and Brunauer, S., J. Am. Chem. Soc., 62, 1732 (1940).
- (26) Ford, R.R., Advances in Catalysis, 21, 51 (1970).
- (27) Laidler, K.J., in "Catalysis", Vol.1, Pág. 75.
- (28) Winter, E.R.S., Advances in Catalysis, 10, 197 (1958).
- (29) Stone, F.S., Advances in Catalysis, 13, 1 (1962).
- (30) Eischens, R.P. and Pilskin, W.A., Advances in Catalysis, 10, 1 (1958).
- (31) Rodríguez Salinas, Susana. Tesis U.N.A.M. 1975.
- (32) López Munguía Canales, Agustín. Tesis U.N.A.M. 1974.
- (33) Gregg, S.J., J. Am. Chem. Soc. P. 696 (1942).
- (34) Emmett, P.H., in "Catalysis", Vol. 1, Pág. 31.

(35) Vogel, A.I., A Textbook of Practical Organic Chemistry,
Longmans, London 1956.

(36) Barzana García, Eduardo. Tesis U.N.A.M. 1974.