

Universidad Nacional de Ingeniería
FACULTAD DE INGENIERIA INDUSTRIAL

**Adsorción Binaria de Mezclas Equimolares
de Dioxido de Carbono y Propileno
en Vicor a 30.0 °C**

**TESIS PARA OPTAR EL TITULO DE
Ingeniero Industrial**

Juan Francisco Kuon Montalvo

Promoción 1966

**Lima - Perú
1969**

INDICE

	Página
Lista de Tablas	IV
Lista de Figuras	V
Sumario	VII

CAPITULO

I	Introducción	1
II	Teoría y Literatura	3
III	Equipo y Procedimiento	16
IV	Datos y Resultados	31
V	Discusión de los Resultados	63
VI	Conclusiones	71
VII	Recomendaciones	72

Apendice A, Nomenclatura.....	74
Apendice B, Datos y Cálculos.....	78
Referencias	124

LISTA DE TABLAS

TABLA	PAGINA
1 Datos de la isoterma de adsorción del Dióxido de Carbono en Vicor a 30.0 °C	32
2 Datos de la Isotherma de adsorción de Propileno en Vicor a 30.0 °C	36
3 Datos de adsorción de mezclas equimolales (50-50) de dióxido de carbono y propileno en Vicor a 30.0 °C	39
4 Predicciones para la adsorción binaria de Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor a 30.0 °C usando la teoría de Myers y Prausnitz	46
5 Resultados de los cálculos del Potencial de adsorción de P_0 anyi para el Dióxido de Carbono y Propileno	48
6 Datos para la curva característica del Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor cuando el film adsorbido se considera estar a la temperatura de ebullición de los componentes	52
7 Datos para la curva característica de Dióxido de Carbono y propileno en vicor cuando el film adsorbido es líquido a 30.0 °C	53
8 Predicciones para la adsorción binaria de CO_2 y C_3H_6 en Vicor usando la extensión de la Teoría de Polanyi cuando el film adsorbido se asumió estar a la temperatura de ebullición de los componentes,	56
9 Predicciones para la adsorción binaria de CO_2 y C_3H_6 en Vicor usando la extensión de la Teoría de Polanyi cuando el film adsorbido se asume líquido a 30.0 °C	57
10 Datos para probar la ecuación de Glueckauf	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		PAGINA
1	Diagrama esquemático del Equipo	18
2	Calibración del sistema volumétrico de adsorción	24
3	Calibración de la Columna de Cromatografía de Gases para el aire	28
4	Calibración de la columna de Cromatografía de gases para el propileno	29
5	Calibración de la columna de cromatografía de gases para el dióxido de carbono	30
6	Isoterma de adsorción del Dióxido de Carbono en Vicor a 30.0 °C	33
7	Gráfico Logarítmico de la cantidad de Dióxido de Carbono adsorbido versus la presión de equilibrio	35
8	Isoterma de adsorción del Propileno en Vicor a 30.0°C	37
9	Gráfico Logarítmico de la cantidad de propileno adsorbido versus la presión de equilibrio	38
10	Adsorción binaria de mezclas equimolales de dióxido de carbono y Propileno en Vicor a 30.0°C	40
11	Composición de la fase gaseosa en equilibrio, en la adsorción binaria de Dioxido de carbono	42
12	Composición de la fase adsorbida en la adsorción binaria de Dióxido de carbono y propileno	43
13	Presión superficial de Dióxido de carbono y Propileno en Vicor a 30.0°C	44
14	Predicciones de la adsorción binaria de Dióxido de carbono y propileno en Vicor a 30.0°C usando la Teoría de Myers y Prausnitz.	47
15	Curva característica para el CO ₂ y C ₃ H ₆ en Vicor	

	cuando el film adsorbido esta a la temperatura de ebullición de los componentes	49
16	Curva característica para el CO_2 y C_3H_6 en vicor cuando el film adsorbido es líquido a 30.0°C	50
17	Curva característica única para el CO_2 y C_3H_6 en vicor cuando el film adsorbido está a la temperatura de ebullición de los componentes	54
18	Curva característica única para el CO_2 y C_3H_6 en Vicor cuando el film adsorbido es líquido a 30.0°C	55
19	Predicciones de adsorción binaria de Dióxido de carbono y propileno en Vicor a 30.0°C usando la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi	58
20	Comparación de la adsorción experimental binaria con las predicciones de la Teoría de Myers y Prausnitz y la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi	59
21	Correlación de los datos de la adsorción binaria con una de las ecuaciones de Glueckauf	62
22	Isotermas de adsorción de Dióxido de Carbono y propileno a 30.0°C y 40.0°C	64
23	Predicción de la adsorción binaria de CO_2 y C_3H_6 cuando se asume que los componentes se comportan independientemente de la presencia de otros componentes	66
24	Predicciones de la composición de la Fase adsorbida usando la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi cuando el film adsorbido tiene una densidad promedio entre las densidades en el punto de ebullición y a 30.0°C	69

SUMARIO

En este estudio se determinó las isothermas de adsorción de Dióxido de Carbono y Propileno en Vícor poroso a 30.0°C y sobre un rango de presiones de 100 mm.Hg. hasta 760 mm.Hg. La adsorción de dióxido de carbono en Vícor poroso a 30.0°C sigue una ecuación de Freundlich para todo el rango de presiones estudiadas. Los datos de adsorción del propileno en el mismo adsorbente y a la misma temperatura puede ser mejor representada, también por una ecuación de Freundlich pero solamente hasta presiones menores de 500 mm.Hg. Isothermas de adsorción binaria de mezclas equimolales de dióxido de carbono y propileno, fueron también obtenidas experimentalmente a 30.0°C y sobre el mismo rango de presiones.

La adsorción binaria de mezclas de dióxido de carbono y propileno fueron predecidas a partir de las isothermas de adsorción de los componentes puros usando las teorías de Myers y Prausnitz (26) y la extensión de la teoría del Potencial de Polanyi para mezclas binarias hechas por Grant y Manes (13). Ni la teoría de la Solución ideal adsorbida, ni la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi fueron capaces de predecir los resultados experimentales de las cantidades totales adsorbidas y las composiciones de las fases adsorbidas. Sin embargo, de acuerdo con los resultados experimentales, la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi es la mejor de las dos Teorías para predecir la composición de la fase adsorbida. La cantidad total adsorbida es predecida en mejor forma asumiendo que la adsorción del dióxido de carbono y propileno en la mezcla es independiente de la presencia del otro componente en la mezcla binaria.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Adsorción es un proceso de gran importancia en Ingeniería Química. Procesos de adsorción son encontrados en reacciones catalíticas heterogéneas y en ciertos procesos de separación. El diseño del equipo para estos procesos requiere información sobre equilibrio de adsorción. Actualmente adsorción de un componente puro son en un adsorbente es un proceso bastante estudiado y el equilibrio de adsorción en este caso es bien conocido y bastante entendido. Sin embargo en la mayoría de aplicaciones técnicas de adsorción se presentan no sólo un componente puro sino una mezcla de gases; adsorción de mezclas de gases no es aún un proceso bien entendido. Debido a estas razones se ha considerado de gran importancia desarrollar técnicas que permitan estimar la cantidad de adsorción y el equilibrio de adsorción de mezclas a partir de las isothermas de adsorción de los componentes puros de la mezcla, las cuales a diferencia de las isothermas de adsorción de mezcla de gases pueden ser fácilmente determinadas experimentalmente.

La mayoría de teorías de isothermas de adsorción para componentes puros han sido extendidas para predecir adsorción de mezclas binarias. Markhan y Benton (24) en 1931 extendieron el uso de la ecuación de Langmuir para aplicarla en mezclas binarias. En 1946, Hill (15) extendió la teoría de BET de adsorción multimolecular de un gas para su aplicación en mezclas de gases. Glueckauf (11) en 1952 aplicó la ecuación de Freundlich para mezclas binarias. Aunque estas ecuaciones fueron derivadas hace varios años, ellas no han sido probadas adecuadamente, porque la mayoría de los componentes de las mezclas estudiadas hasta la fecha no obedecen las ecuaciones de Langmuir, BET y Freundlich sobre un amplio rango de presiones que podría permitir un adecuado test.

Recientemente Myers y Prausnitz (26) han extendido la isoterma de Gibb para el estudio de adsorción binaria y Grant y Manes (13) la Teoría del Potencial de Polanyi para tratar mezclas gaseosas. Debido a su reciente aparición, muy pocos trabajos se han realizado usando estas teorías.

Con el fin de ganar un mejor entendimiento de adsorción de multicomponentes, en este trabajo, se decidió obtener información sobre la adsorción de dos componentes puros y la adsorción de la mezcla de estos componentes con el propósito de probar las diferentes teorías, prediciendo con ellas la adsorción binaria experimental a partir de las isothermas de los componentes puros. Se decidió usar dióxido de carbono y propileno como componentes de la mezcla binaria y Vicor porosa como adsorbentes con el fin de probar también la ecuación de Glueckauf. De trabajos previos (17,10) se encontró que la adsorción de estos dos componentes en Vicor podría ser representada por una ecuación de Freundlich.

Las Metas específicas de este trabajo fueron :

- 1.- Construir un aparato para ser usado en adsorción de un solo componente o en adsorción binaria.
- 2.- Determinar las isothermas del dióxido de carbono y propileno puro a una determinada temperatura.
- 3.- Determinar la adsorción de mezclas equimolales de dióxido de carbono y propileno a la misma temperatura que las isothermas de adsorción de los componentes puros.
- 4.- Probar las diferentes teorías de adsorción binaria, comparando los resultados de la adsorción binaria experimental con las predicciones hechas por las diferentes teorías mencionadas anteriormente.

CAPITULO II

TEORIA Y LITERATURA

ADSORCION DE COMPONENTES PUROS .-

La teoría de isothermas de adsorción es realmente la teoría de equilibrio de adsorción. El estudio teórico de este campo comenzó alrededor de 1915 con la proposición de dos teorías, la Teoría del Potencial de Polanyi (28) para estudiar adsorción multimolecular y la ecuación de Langmuir (19) para estudiar adsorción monomolecular. Posteriormente en 1926, se propuso la ecuación de Freundlich (9) para correlacionar la adsorción monomolecular. Alrededor de 1938 la Teoría de BET, fue propuesta para el estudio de adsorción física multimolecular. Estas son las más importantes teorías de isothermas, propuestas para el estudio de adsorción física de un solo componente. Más recientemente se han propuesto algunas teorías, algo sofisticadas que toman en consideración efectos de interacción lateral y la no uniformidad de las superficies, para predecir adsorción multimolecular de un sólo componente. Un buen sumario de estas teorías son presentadas por Young y Crowell (5).

Debido a que las cuatro teorías de isothermas mencionadas anteriormente han sido ampliamente discutidas por muchos autores (4,30) ellas serán solo mencionadas en este estudio.

Ecuación de Langmuir .-

La ecuación de Langmuir es probablemente la ecuación más comunmente mencionada en el campo de adsorción. Esta fue propuesta por Langmuir alrededor de 1915 y tiene la siguiente forma :

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

donde θ es la fracción de sitios que ya han sido llenados y es igual a v/v_m ; b es una constante, p es la presión de equilibrio, v es el volumen adsorbido a la presión p y v_m es el volumen adsorbido cuando la superficie ha sido cubierta con una capa monomolecular.

La derivación y estadística de la isoterma de Langmuir es claramente presentada por Hayward y Trapnell (12).

Teoría de Potencial de Polanyi.-

Esta teoría ha sido la más ampliamente usada hasta la introducción de la teoría de BET (5) en 1938. La formulación cuantitativa correcta fue hecha por Polanyi (28) en 1914. Aunque esta teoría fue inicialmente aplicada a adsorción multimolecular, Polanyi (29) extendió su teoría para adsorción monomolecular en 1928. La fuerza y longevidad de esta teoría radica en su carencia de un detallado modelo físico y la carencia de una isoterma explícita.

La teoría postula que el adsorbente ejerce una fuerte fuerza de atracción sobre los gases que lo rodean, causando su adsorción y dando lugar a un film adsorbido en la superficie del adsorbente. Estas fuerzas atractivas en cualquier punto del film pueden medirse por un potencial de adsorción, que es el trabajo que es necesario hacer para traer las molecular gaseosas a aquel punto en el film. Este es un trabajo de - compresión dado por :

$$\epsilon_i = \int_{\sigma_x}^{\sigma_i} V dp \quad (2)$$

donde ϵ_i es el potencial de adsorción, V es el volumen del gas, p la presión, σ_x es la densidad del gas a la presión de equilibrio del gas y σ_i es la densidad del gas en el punto escogido.

De esto se concluye que hay superficies equipotenciales alrededor del adsorbente que encierran un volumen de tal manera que existe una relación entre el potencial de adsorción y el volumen encerrado (Φ) entre el adsorbente y este potencial. Esta relación es dada por una igualdad que puede ser considerada como una isoterma.

$$\epsilon = f(\Phi) \quad (3)$$

La teoría del potencial de Polanyi asume que las fuerzas de adsorción son independientes de la temperatura. Por esta razón la curva, $\epsilon = f(\phi)$ debería ser la misma para todas las temperaturas. Esta curva se le llama curva característica.

Muchas modificaciones de la teoría del Potencial de Polanyi han sido propuestas. Estas modificaciones están relacionadas con las maneras en que el potencial de adsorción y el volumen del film adsorbido pueden ser calculadas. Un buen resumen de estas modificaciones son presentadas por Cook y Basmadjian (7). Una discusión mas detallada de esta teoría es presentada por Brunauer (4) y Young y Crowell (38).

Ecuación de Freundlich .-

La ecuación de Freundlich apareció en 1926 como una ecuación empírica. Esta ecuación tiene la siguiente forma :

$$v = c p^{1/n} \quad (4)$$

donde c y n son constantes, v es la cantidad adsorbida y p es la presión de equilibrio.

Las derivaciones termodinámica y estadística son mostradas por Hayward y Trapnell (14). La derivación estadística produce una expresión en que la temperatura de adsorción es tomada en cuenta. Esta ecuación tiene la siguiente forma :

$$\theta = (a \cdot p)^{RT/q_m} \quad (5)$$

donde a_0 y q_m son constantes θ es la fracción de la superficie cubierta y T es la temperatura de adsorción.

Recientemente Thornton (31) trabajando en la adsorción de bromuro de metilo en vidrio poroso (vicor) ha encontrado una relación matemática entre la ecuación de Freundlich y la curva característica del potencial de Polanyi.

Teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET).-

Esta Teoría ha sido la ecuación más usada para adsorción multimolecular desde que fue propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (5) en 1938. La ecuación de BET

es básicamente una extensión de la ecuación de Langmuir para adsorción multimolecular.

La forma lineal de esta ecuación es :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_s} \quad (6)$$

donde C es una constante, P_s la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción, p es la presión de equilibrio y V_m es el volumen cuando la superficie está totalmente cubierta por una capa monomolecular adsorbida. La derivación de esta ecuación es presentada por Brunauer (4) y Young y Crowell (32).

ADSORCION DE MULTICOMPONENTES

Esta es una área relativamente nueva que no está claramente entendida como en el caso de la adsorción de componentes puros. Uno de los objetivos del estudio de la adsorción de varios componentes es la predicción de la adsorción de un sistema de varios componentes a partir del conocimiento de las propiedades adsorbentes de los componentes puros.

Casi todas las importantes teorías de isothermas para componentes puros han sido extendidas para predecir adsorción de sistemas binarios. Un buen sumario de la mayoría de estas teorías hasta 1959 es presentado por Young y Crowell (32). Es este estudio mencionaremos brevemente las más importantes.

Ecuación Binaria de Langmuir .-

Markhan y Benton (34) derivaron una ecuación para adsorción de sistemas binarios usando las mismas asunciones utilizadas al derivar la ecuación de Langmuir.

La ecuación binaria de Langmuir está dada por las expresiones :

$$\theta_1 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (7)$$

$$\theta_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad (8)$$

$$\Theta = \theta_1 + \theta_2$$

donde θ_1 y θ_2 son las fracciones de las superficies cubiertas por las especies 1 y 2 y son iguales a V_1/V_m y V_2/V_m , respectivamente; b_1 y b_2 son constantes; p_1 y p_2 son las presiones de equilibrio y Θ es la fracción total cubierta. La derivación de estas ecuaciones implica que los volúmenes de saturación V_{m1} y V_{m2} para ambos componentes deben ser iguales. Sin embargo experimentalmente esto no ocurre, pero la diferencia puede ser aproximada promediando los valores para los dos componentes. Young y Crowell (32) han puntualizado que la ecuación de Langmuir para sistemas binarios han sido probadas muy poco debido a que la isoterma de los componentes puros no siguen la ecuación de Langmuir sobre un amplio rango de presiones.

Ecuación de Glueckauf.-

Glueckauf (11) ha discutido la adsorción de dos componentes en superficies no uniformes, asumiendo que la superficie en cuestión contiene sitios con todas las gamas de energías de adsorción positivas y que el número de sitios decae exponencialmente de acuerdo con la energía. Esta ecuación es prácticamente una extensión, de la ecuación de Freundlich de componentes puros, para mezclas binarias, debido a que ambas ecuaciones aplican la misma asunción (esto es el número de sitios decae exponencialmente con la energía).

Glueckauf distinguió dos tipos de isothermas parciales de acuerdo con la energía media de adsorción de los componentes. La primera es cuando la energía promedio de adsorción del componente 1 (X_{1m}) es menor que la energía promedio de adsorción de los componentes 2 (X_{2m}) más el producto RT , es decir

$$X_{1m} < X_{2m} + RT$$

Para este caso, en la adsorción de las especies 1 en presencia de las especies 2, la isoterma parcial exhibirá un comportamiento similar a la ecuación de Langmuir. Esto es que a valores pequeños de P_1 la ecuación será lineal y tenderá hacia los valores de saturación. Para superficies moderadamente cubiertas la isoterma parcial en este

caso tiene la siguiente forma :

$$\theta_1 = \frac{K_1 P_1}{\left[P_1 + K_2 P_2 \right] \frac{X_{1m}}{X_{2m}}} \frac{X_{1m} - RT}{X_{1m}} \quad (9)$$

cuando $X_{1m} > RT$

donde K_1 y K_2 son las constantes de la isoterma exponencial $\theta = K p^m$ y m es una constante igual a RT/X_{im}

La segunda isoterma parcial ocurre cuando $X_{1m} > X_{2m} + RT$. Las especies 1, inclusive a pequeñas concentraciones con grandes excesos de la especie 2 obedece a las características de la ecuación de Freundlich y tiende hacia valores de saturación a densidades altas. Para superficies moderadamente cubiertas la ecuación tiene la siguiente forma

$$\theta_1 = K_1 \left[\frac{P_1}{P_1 \frac{X_{2m}}{X_{1m}} + K_2 P_2} \right] \frac{RT}{X_{1m} - X_{2m}} \quad (10)$$

Para superficies cubiertas, casi totalmente, cuando las especies más fuertemente adsorbidas están en exceso, Glueckauf da la siguiente ecuación :

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = K \frac{P_1}{P_2} \quad (11)$$

Glueckauf en el mismo artículo (11) evalúa las isotermas parciales para adsorción binaria de varios casos específicos. El deriva diferentes ecuaciones para los siguientes casos :

- 1) Para ciertos valores de m_1/m_2 como $m_1/m_2 = 3, 2, 3/2, 1, 2/3, 1/2, 1/3$
- 2) Para adsorción de pequeñas cantidades de una especie en presencia de grandes cantidades de la otra especie
- 3) Cuando la densidad de adsorción es bastante alta.

Glueckauf inclusive arregló sus ecuaciones en dos formas generales :

cuando $m_1 > m_2 / (1 + m_2)$

$$\frac{\theta_1}{\theta_1^0} = (1 + \alpha \frac{\theta_2}{\theta_1})^{m_1 - 1} \quad (12)$$

donde θ_1^0 es la fracción de superficie cubierta por el componente puro. Cuando m_1 es menor que 0.6 , $\alpha = 1 + 4 (m_1 - m_2)$. Finalmente cuando $m_1 < m_2 / (1 + m_2)$ Glueckauf da la siguiente ecuación :

$$\frac{\theta_1}{\theta_1^0} = (1 + \alpha \frac{\theta_2}{\theta_1})^{-m_1 / m_2} \quad (13)$$

donde $\alpha = (1 - m_2)$

Teoría de la solución adsorbida ideal.-

Myers y Prausnitz (25, 26) han desarrollado una técnica para predecir el equilibrio de adsorción para los componentes de una mezcla binaria usando solamente datos de la adsorción de componentes puros. Esta técnica asume que la ecuación de la isoterma de Gibbs es aplicable :

$$A d\pi = \sum_{i=1}^{l=n} n_i d\mu \quad (14)$$

donde A es el área específica de los adsorbentes, π es la presión superficial (spreading pressure), μ es el potencial químico y n_i es el número de moles del componente i.

Para componentes puros y con un comportamiento relativamente ideal esta ecuación se convierte

$$A d\pi = n RT d \ln P \quad (15)$$

a temperatura constante la presión superficial esta dada por :

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^P \frac{n}{P} dP \quad (16)$$

Ellos también asumen que la fase adsorbida se comporta como una solución ideal en la cual la presión parcial de un componente adsorbido está dado por el producto de la fracción molar en la fase adsorbida y la presión que ejercería el componente adsorbido puro (P_i^o (π_i^o)) a la misma temperatura y presión superficial de la mezcla, esto es

$$P y_i = P_i^o (\pi_i^o) x_i \quad (17)$$

P_i^o (π_i^o) puede ser determinada de la presión superficial usando la ecuación de adsorción de Gibbs.

Para un sistema binario ellos establecen las siguientes ecuaciones :

$$\pi_i^o = \psi_1 (P_i^o) \quad (18)$$

$$\pi_2^o = \psi_2 (P_2^o) \quad (19)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (20)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (21)$$

$$P y_1 = P_1^o (\pi_1^o) x_1 \quad (22)$$

$$P y_2 = P_2^o (\pi_2^o) x_2 \quad (23)$$

$$\pi_1^o = \pi_2^o \quad (24)$$

El número total de moles adsorbidos siendo una solución ideal, será igual :

$$\frac{1}{n_T} = \frac{x_1}{n_1^o} + \frac{x_2}{n_2^o} \quad (25)$$

La mayor dificultad en la aplicación de esta técnica, como ellos han resaltado es el cálculo de la presión superficial a presiones pequeñas donde n/p tiende hacia valores bastante grandes. Para evitar esta dificultad Kidnay y Myers (18) sugirieron un cambio en la integración de P a n , así,

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^n \frac{d \ln p}{d \ln n} dn$$

de acuerdo con Hill (16) $d \ln p / d \ln n$ tiende a tomar un valor de uno cuando la superficie no esta cubierta.

Teoría del Potencial de Polanyi para mezclas gaseosas .-

Desde que la teoría del Potencial de Polanyi fué establecida, muchos intentos se han hecho para correlacionar diferentes curvas características de los diferentes gases en el mismo adsorbente (2, 8, 12). Polanyi (12) y Berenyi (2) encontraron la siguiente relación para diferentes gases en carbon activado :

$$\frac{\epsilon_1}{(a_1)^{1/2}} = \frac{\epsilon_2}{(a_2)^{1/2}} \quad (27)$$

donde a_1 y a_2 son las constantes de Van der Waals y ϵ_1 y ϵ_2 los potenciales de adsorción para el mismo volumen adsorbido.

Dubini (8) fue quien más éxito tuvo en esta área. El estableció una curva característica para varios gases en el mismo adsorbente con la forma de :

$$\epsilon = \beta f(\phi) \quad (28)$$

ó

$$\frac{\epsilon_1}{\beta_1} = \frac{\epsilon_2}{\beta_2} \quad (29)$$

donde β es definido como el coeficiente de afinidad del compuesto que es adsorbido. Se encontró que el coeficiente de afinidad es proporcional al volumen molar del compuesto adsorbido, a la temperatura de ebullición para diferentes gases probados. Lewis (21) encontró una mejor correlación para los coeficientes de afinidad, usando los volúmenes molares del líquido a la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión de equilibrio.

Usando la correlación de Dubini y la modificación de Lewis (21) de la Teoría del Potencial de Polanyi, Grant y Manes extendieron la teoría de Polanyi para predecir la adsorción de mezclas binarias. En esta teoría se asume que los compuestos adsorbidos se comportan como una solución ideal y que el volumen de la fase adsorbida determina el potencial de adsorción para cada componente puro y también

la presión de adsorción como gas puro. Ellos también asumen que los volúmenes de los compuestos adsorbidos son sumables y que la presión del gas es la presión de vapor de la fase adsorbida.

De acuerdo con esta teoría, el potencial de adsorción para cada componente puro es

$$\epsilon_1 = RT \ln \left(\frac{f_s}{f_1^*} \right) \quad (30)$$

donde f_s es la fugacidad de saturación y f_1^* es la fugacidad que ejercería un componente adsorbido puro, al volumen de la mezcla adsorbida.

También se asume que la fase adsorbida sigue la ley de Raoult.

$$f_1 = f_1^* x_1 \quad (31)$$

Por sustitución de la ecuación (31) en la (30) se obtienen :

$$\epsilon_1 = RT \ln X_1 \left(\frac{f_s}{f} \right)_1 \quad (32)$$

Aplicando la ecuación (29) de Dubini

$$\frac{\epsilon_1}{\beta_1} = \frac{\epsilon_2}{\beta_2} \quad (29)$$

Se tiene la siguiente relación :

$$\frac{1}{\beta_1} \ln x_1 \left(\frac{f_s}{f} \right)_1 = \frac{1}{\beta_2} \ln X_2 \left(\frac{f_s}{f} \right)_2 \quad (33)$$

donde :

$$X_1 + X_2 = 1 \quad (34)$$

Para un valor dado de β_1 , $(f_s)_1$ y f_1 (que puede ser determinado asumiendo la composición de la fase gaseosa), la composición de la fase adsorbida puede ser obtenida resolviendo las ecuaciones (33) y (34) por sucesivas aproximaciones.

La substitución del valor apropiado de x_1 en las ecuaciones (32) y (29) conduce a la determinación del valor de la abscisa de la única curva característica que existe para ambos componentes. En este caso la ordenada correspondiente pertenece al -

volumen de la fase adsorbida (V_{ad}). Como los volúmenes adsorbidos son sumables, se tiene

$$N_T (X_1 V_1' + X_2 V_2') = V_{ads} \quad (35)$$

$$y \quad N_i = N_T X_i$$

donde V_1' y V_2' son los volúmenes molares de los componentes 1 y 2 a la presión $P_1^* = (PY/x)_1$ y N_T es el número total de moles adsorbidos.

Grant y Manes (13) y Myers (25) han puntualizado que la teoría del Potencial de Polanyi y la extensión de Myers y Prausnitz de la ecuación de Gibbs para mezclas binarias son equivalentes (Esto es, la asunción que los dos componentes son adsorbidos a la misma presión superficial es equivalente a la asunción que las presiones parciales corresponden al mismo volumen adsorbido establecido para la teoría de Polanyi).

Teoría de BET para mezclas de Gases.-

La teoría de BET para adsorción multimolecular ha sido extendida, para tratar adsorción de mezclas de gases, por Hill (15) usando un enfoque cinético. Bussey (6) usando un enfoque termodinámico estadístico ha extendido la teoría BET para la adsorción de mezclas ideales de multicomponentes. Una derivación cinética de la extensión de Hill puede ser encontrado en Young y Crowell (32). La isoterma parcial tiene la forma:

$$\frac{V_A}{V_M} = \frac{E_0 (1 + E_1 + E_1 E_2 + \dots + E_1 E_2 \dots E_{n-1}) Y_{A1}}{1 + E_0 (1 + E_1 + E_1 E_2 + \dots + E_1 E_2 \dots E_{n-1})} + \frac{(E_1 + E_1 E_2 + \dots + E_1 E_2 \dots E_{n-1}) Y_{A2} + \dots + (E_1 + E_1 E_2 \dots + E_1 E_2 \dots E_{n-1}) Y_{AN}}{1 + E_0 (1 + E_1 + E_1 E_2 + \dots + E_1 E_2 \dots E_{n-1})} \quad (37)$$

donde γ_{Ai} es la fracción del área de la capa i que esta constituida por moléculas A y que es una función de N_{Ai} . Los términos E son definidos por las ecuaciones :

$$E_o = X_A Q_A + X_B Q_B \quad (38)$$

$$E_i = X_A f_A (N_{Ai}) + X_B f_B (N_{Bi}) \quad (39)$$

$$Q_A = \exp ((q_A - q_{AA}) / RT) \quad (40)$$

$$Q_B = \exp ((q_B - q_{BB}) / RT) \quad (41)$$

$$N_A = X_A Q_A / E_o \quad (42)$$

$$N_{Ai} = X_A f_A (N_{Ai} - 1) / E_i - 1 \quad (43)$$

Haciendo una serie de aproximaciones, Briegleb y Scholze (3) ha simplificado la extensión de la teoría BET de Hill a la siguiente forma :

$$\frac{V_A}{V_M} = \left[\frac{C_X}{(1-X)(1-X-CX)} \right] N_{A1-5} + X_1 (N_{A1} - N_{A1-5})$$

donde N_{A1-5} es la fracción molar de A promediando las cinco primeras capas adsorbidas. N_{A1} es la fracción molar de A, en equilibrio con la masa de la fase líquida.

Arnold (1) ha propuesto un modelo de entropía de Líquido para calcular la adsorción de mezclas a partir de las isothermas de adsorción de los componentes puros. Las asunciones hechas en este modelo son : primero, la mezcla adsorbida sigue la ley de Raoult solamente en los sitios de adsorción que tienen el mismo calor de adsorción. Segundo, la calidad relativa de los sitios son los mismos para los dos gases componentes. Finalmente la entropía molar parcial de la fase adsorbida para los componentes puros es constante e igual a aquella de la masa líquida. Este método tiene dos desventajas, según Myers y Prausnitz (26). Es termodinámicamente inconsistente y requiere numerosas integraciones numéricas para el cálculo de cada composición de vapor.

Recientemente, Payne y otros (27) han propuesto una ecuación bidimensional derivada de la modificación de la ecuación de Van der Waals por Hirschfelder - Eyring, para predecir la adsorción a altas presiones de hidrocarburos puros, como también de mezclas.

Cabe resaltar que la validez de todas las isothermas de adsorción binaria es incierta. No ha habido data suficiente como para probar la validez de las diferentes isothermas parciales propuestas.

CAPITULO III

EQUIPO Y PROCEDIMIENTO

EQUIPO

La construcción del aparato usado en este estudio ha sido basado en uno que Lewis et al (20) usó para determinar data de equilibrio de adsorción a presiones elevadas. Este aparato emplea la técnica de volumen constante para la determinación de las isothermas de adsorción. El número de moles de un gas adsorbido es calculado a partir de mediciones precisas de presión, volumen y temperatura. El principio de este aparato es como sigue: La presión, el volumen, y la temperatura de una cantidad de gas es medido y luego el número de moles es determinado. El gas es puesto entonces en contacto con el adsorbente dentro de un sistema de volumen constante. Mediciones de presión y temperatura son tomados hasta que el sistema alcance el equilibrio, entonces el número de moles que queda en la fase gaseosa puede ser calculada.

La cantidad adsorbida será la diferencia entre las moles presentes inicialmente y las moles presentes en el equilibrio. En adsorción de varios componentes, la composición inicial de los gases tiene que ser conocida y la composición de los gases en el equilibrio tiene que ser determinada por análisis. De esta manera el número de moles adsorbido de cada componente puede ser calculado.

El aparato experimental usado en este estudio consiste de 5 elementos fundamentales.

- 1.- El sistema volumétrico de adsorción.
- 2.- El sistema de medida de ingreso y salida de los gases.
- 3.- El sistema de vacío.
- 4.- El baño a temperatura constante.
- 5.- El sistema de agitación.

Un diagrama esquemático de todo el sistema es mostrado en la figura 1. Cada parte es discutida en detalle.

El Sistema de Adsorción Volumétrica.-

Este es el principal componente de todo el sistema. Este consiste de los siguientes elementos.

- 1.- Un tubo en U de stainless -steel que contiene el adsorbente.
- 2.- Dos cilindros de stainless steel de 500 ml. cada uno.
- 3.- Un manómetro que indica la presión total del sistema.

El tubo en U de stainless steel es mantenido en un recipiente de agua a temperatura constante para dar la deseada temperatura de adsorción. El agua a temperatura constante es bombeada a través del recipiente de agua desde el baño a temperatura constante. Cada terminal del tubo en U tiene una válvula aguja las cuales se conectan con un tubo de stainless steel a la parte superior de un cilindro también de stainless steel, por medio de una válvula. Cada cilindro está aproximadamente lleno hasta la mitad con mercurio que puede circular libremente a través de un tubo de stainless steel que conecta a los cilindros en su parte inferior.

El sistema volumétrico de adsorción y el sistema de entrada y salida de los gases son sostenidos en un marco metálico que puede oscilar en un movimiento de vaivén alrededor de un eje. Este movimiento de vaivén desplaza el mercurio de un cilindro a otro, causando la circulación del gas a través del adsorbente. Esto asegura una buena mezcla de los gases y disminuye el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio.

Entre el tubo en U y el cilindro de la derecha existe una válvula, una cruz y dos T's. Todos estos elementos están unidos por tubos de stainless steel. La cruz conecta el sistema volumétrico con el sistema de vacío y con una bureta del sistema de medida de gases. Una de las T del sistema conecta con la otra bureta del sistema de medida de ingreso y salida, mientras que la otra T fija el manómetro al sistema volumétrico. Tres válvulas aguja separan el sistema volumétrico del sistema de vacío, de las dos buretas del sistema de medida de gases de ingreso y salida.

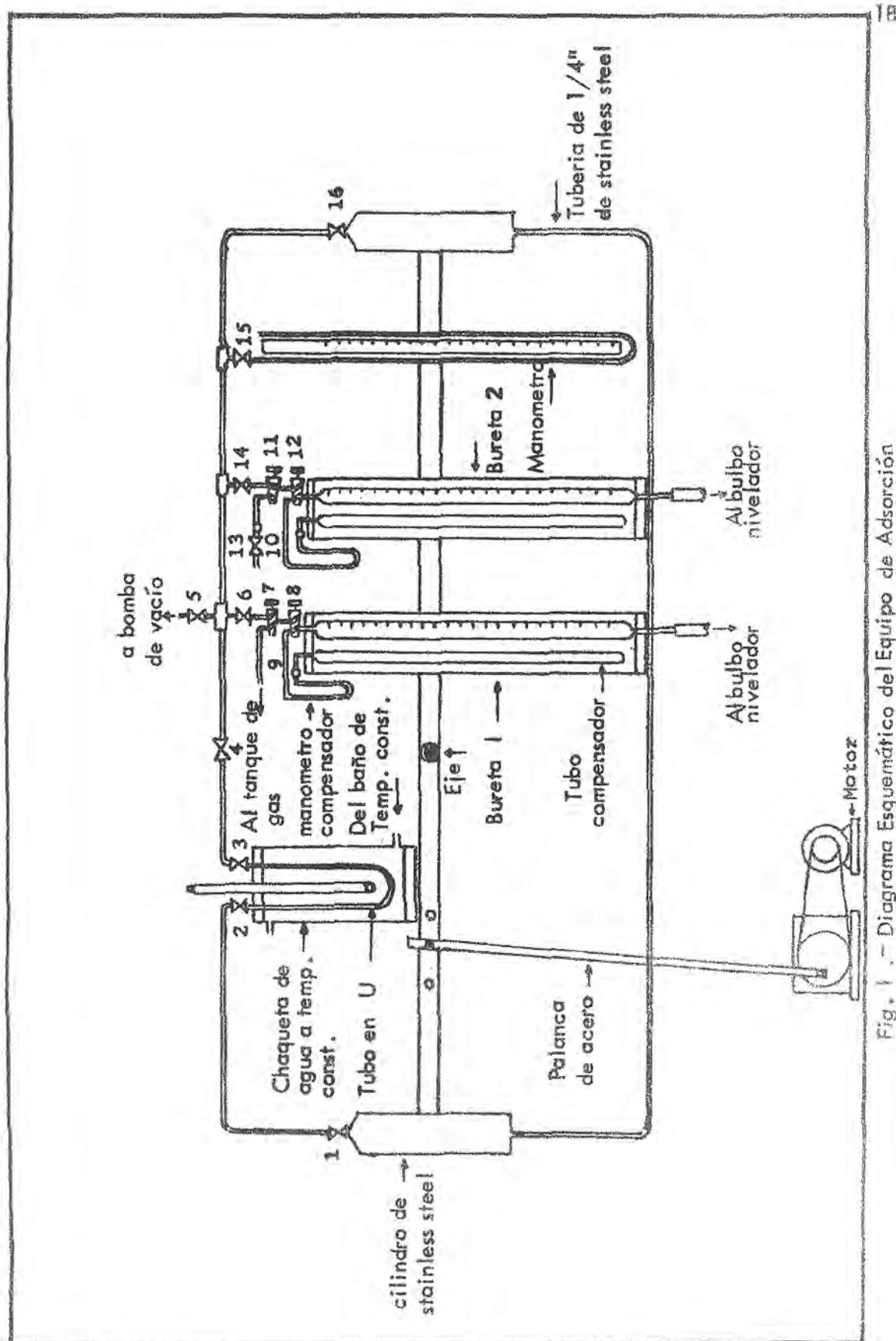


Fig. 1. - Diagrama Esquemático del Equipo de Adsorción

Existen tres razones para usar válvulas agujas, las cuales son de stainless steel. Primero, Ellas permiten un sistema cerrado y de volumen fijo. Segundo, ellas facilitan la detección de fugas en el sistema, aislando las diferentes partes del sistema volumétrico. Tercero, el cambio del adsorbente en el sistema se hace mucho más fácil.

El Sistema de Medida de Entrada y Salida de los Gases.-

Dos buretas Burell, cada una con su respectivo manómetro y tubo compensador, situadas dentro de su respectiva chaqueta de agua, son los principales componentes de este sistema. Cada bureta está conectada en su parte inferior, por medio de un tubo de jébe, con un bulbo nivelador que esta llenado parcialmente con mercurio. Elevando los bulbos niveladores se empuja a los gases de las buretas al sistema. Los gases también pueden ser extraídos del sistema hacia las buretas bajando los bulbos niveladores. Las dos buretas son usadas para medir el volumen exacto introducido o extraído del sistema volumétrico.

Existen dos stopcocks de doble vía entre cada bureta y el sistema volumétrico. El primer stopcock permite la conexión de la bureta con el manómetro compensador ó con el segundo stopcock. Este segundo stopcock conecta la bureta con el cilindro de gas o con el sistema volumétrico a través de una válvula aguja de stainless steel.

El manómetro compensador une la bureta con el tubo compensador y permite una corrección, automática del cambio de volumen debido a la variación de la temperatura del medio ambiente. Existe un pequeño stopcock entre el tubo y el manómetro compensador que permite conectar el tubo compensador con el medio ambiente.

El Sistema de Vacío.-

El sistema de vacío está compuesto de una bomba de vacío Cenco-Pressovac. Una trampa de mercurio, un manómetro de vacío (Stokes - McLeod modelo 276 AA) con un rango de lectura desde 1 micrón hasta 5000 micrones de mercurio.

La trampa de mercurio y el manómetro de vacío están situados entre la bomba de vacío y el sistema volumétrico. Todas las conexiones entre los diferentes elementos del sistema de vacío fueron hechos con tubos de jebe, especial para grandes vacíos y fueron sellados con glyptal.

El Baño de Temperatura Constante.-

Un baño a temperatura constante con un servicio desde 10°C hasta 110°C fué el elemento básico. El agua es bombeada del baño a temperatura constante al recipiente de agua en donde se encuentra el tubo en U que contiene el adsorbente. El recipiente de agua esta tambien fijado al marco metálico mencionado anteriormente.

El Sistema de Agitación.-

Un pequeño motor con un reductor de velocidades fueron usados para hacer oscilar el marco metálico con un movimiento de vaivén alrededor de un eje, también metálico. El marco metálico esta soldado a un eje de acero que esta soportado por dos engranajes situados en una estructura metálica.

MATERIALES

En este estudio, el Vicor (vidrio poroso) fue usado como adsorbente, Los gases usados para ser adsorbidos fueron dióxido de carbono y propileno.

Vícor.-

El vicor es un vidrio poroso obtenido por un tratamiento ácido de vidrios borosilíceos de composición adecuada. Este consiste de dos vidrios no miscibles, un vidrio bórico y uno silíceo entrelazados microheterogeneamente.

Las propiedades del Vícor usado en este experimento fueron determinadas por Svanks (30) anteriormente. Ellas fueron :

Densidad aparente	1.479 gm /cm ³
Densidad real	2.108 g m/ cm ³
Volúmen de los poros	0.299 cm ³ /g m.
Superficie	135.5 m ² /g m.
radio promedio de los poros	26.0 A°
radio mas frecuente	26.7 A°

El tamaño de las partículas de vikor usado en este estudio variaban desde 32 hasta 60 mesh.

Dióxido de Carbono .-

El dióxido de carbono usado en este experimento fue comprado de Mathenson Company Inc. El grado del dióxido de carbono usado fué del grado para Instrumentos Coleman de 99.9 % de pureza.

Propileno.-

Un propileno de grado C.P. y de 99.0 % de pureza fue usado en la determinación de las isotermas de propileno. Este gas también fue comprado de Mathenson Company Inc.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Antes de la realización de cualquier experimento se efectuaron un número de pasos preliminares. El sistema volumétrico sin mercurio y sin adsorbente, fue probado para detectar las fugas. La presión del sistema aumentó de 2mmHg. hasta 11 mmHg. en siete horas (existiendo una fuga de 1.3mmHg por hora). Posteriormente el mercurio y el adsorbente fueron colocados en el sistema y este fue nuevamente probado para ver las fugas. En este caso la presión aumentó de 1 a 11.5 mmHg en un período de nueve horas, produciendo una velocidad de fuga de 1.3 mmHg/hr. Se encontró que la velocidad de fuga decrecía exponencialmente con la presión. Así a la presión de 300mmHg la velocidad de fuga fue solamente de 0.4 mmHg por hora. El efecto de las fugas en la determinación del equilibrio de adsorción fué mínimo debido a que en la mayoría -

de casos, como se verá posteriormente, el equilibrio fue obtenido en menos de 1 hora.

El vicor fue tratado antes de ser colocado en el sistema. Este se le lavó en acetona durante 24 horas y luego se le secó en un horno durante 3 horas a 120°C para remover los hidrocarburos y grasas que pudiera haber adsorbido.

Inicialmente se planeó el uso de partículas de vicor menores de 100 mesh, pero se encontró que este tamaño de partículas obstruía el sistema y hacía difícil obtener el vacío en el sistema. En este caso tomó más de 6 horas alcanzar la misma presión de 1 mmHg. a ambos lados del tubo en U de Stainless steel en el sistema. Se trató entonces con partículas cuyo tamaño variaban entre 32 y 60 mesh. En este caso el vacío de 1.0 mmHg fue obtenido instantáneamente en ambos lados del tubo en U, razón por la que se decidió usar este tamaño de partículas.

Para obtener resultados reproducibles es importantes que las propiedades de la superficie no cambien durante los experimentos. La superficie del adsorbente debe ser condicionada para la eliminación de cualquier gas adsorbido previamente. Por esta razón el Vicor tuvo que ser tratado nuevamente. Svanks (30) y Thornton (31) para limpiar la superficie del Vicor calentaron a 110°C por aproximadamente 48 horas y 24 horas respectivamente y obtuvieron presiones tan bajas como 10^{-5} mmHg. Esto fue imposible obtener en el presente sistema debido a que la bomba de vacío solo fue capaz de obtener presiones hasta de 0.5 mmHg. Para este experimento se adoptó la técnica de limpieza (flushing technique) sugerida por Lewis et. al. (22). El Vicor fue limpiado (flushed) dos veces con dióxido de carbono a 110°C y durante 5 horas. Para este sistema fue saturado inicialmente con dióxido de carbono, calentado luego a 110°C y evacuado durante 2 horas hasta obtener la presión de 1.0 mmHg. El sistema, entonces, fue saturado nuevamente con dióxido de carbono y enfriado a 30.0°C por una hora. El mismo procedimiento se repitió una vez más.

Una vez que el Vicor fue limpiado, este se le mantuvo en una atmósfera ya sea de Helio, dióxido de carbono ó propileno para evitar su contaminación con gases extraños.

Después de que el Vicor fue limpiado, las determinaciones experimentales fueron hechas en el siguiente orden.

- 1.- Calibración del sistema volumétrico con Helio.
- 2.- Determinación de la isoterma de dióxido de carbono a 30.0 °C.
- 3.- Determinación de la isoterma de propileno a 30.0 °C.
- 4.- Determinación de las isotermas de adsorción a 30.0 °C de mezclas equimolares de dióxido de carbono y propileno.

Calibración del Sistema Volumétrico con Helio.-

El sistema fue calibrado con Helio para determinar el volumen "muerto" exacto. Para la calibración del volumen muerto, el sistema fue inicialmente evacuado durante 3 horas. Usando una de las dos buretas, un volumen medido de aproximadamente 60 ml. fue introducido en el sistema por desplazamiento del mercurio en la bureta con ayuda del bulbo nivelador. El sistema fue cerrado y la presión del sistema se leyó frecuentemente hasta que el equilibrio fue alcanzado, anotándose dicha presión, se encontró que el equilibrio se alcanzaba en menos de 5 minutos. Siguiendo el mismo procedimiento se añadió volúmenes medidos hasta que se obtuvo la presión atmosférica en el sistema. Por este procedimiento se obtuvo valores numéricos del volumen muerto para cada presión.

Como el volumen muerto aumenta en una pequeña fracción con la presión del sistema, (debido al desplazamiento del mercurio en el manómetro) se encontró una relación lineal entre el volumen muerto y la presión en el sistema usando método de los mínimos cuadrados. La calibración del volumen del sistema volumétrico de adsorción versus la presión en el sistema es mostrado en la Figura 2. Los datos experimentales son presentados en la sección B del apéndice.

Determinación de la Isotherma de Dióxido de Carbono a 30.0 °C.-

Antes de la determinación de la primera isoterma, el Vicor fue limpiado (flushed) con dióxido de carbono tres veces ; El sistema fue evacuado por una hora y entonces saturado con dióxido de carbono por media hora. Este ciclo fue repetido dos veces más. Esto fue hecho con el propósito de limpiar el sistema, de alguna traza de Helio, que podía quedar en el sistema del último experimento.

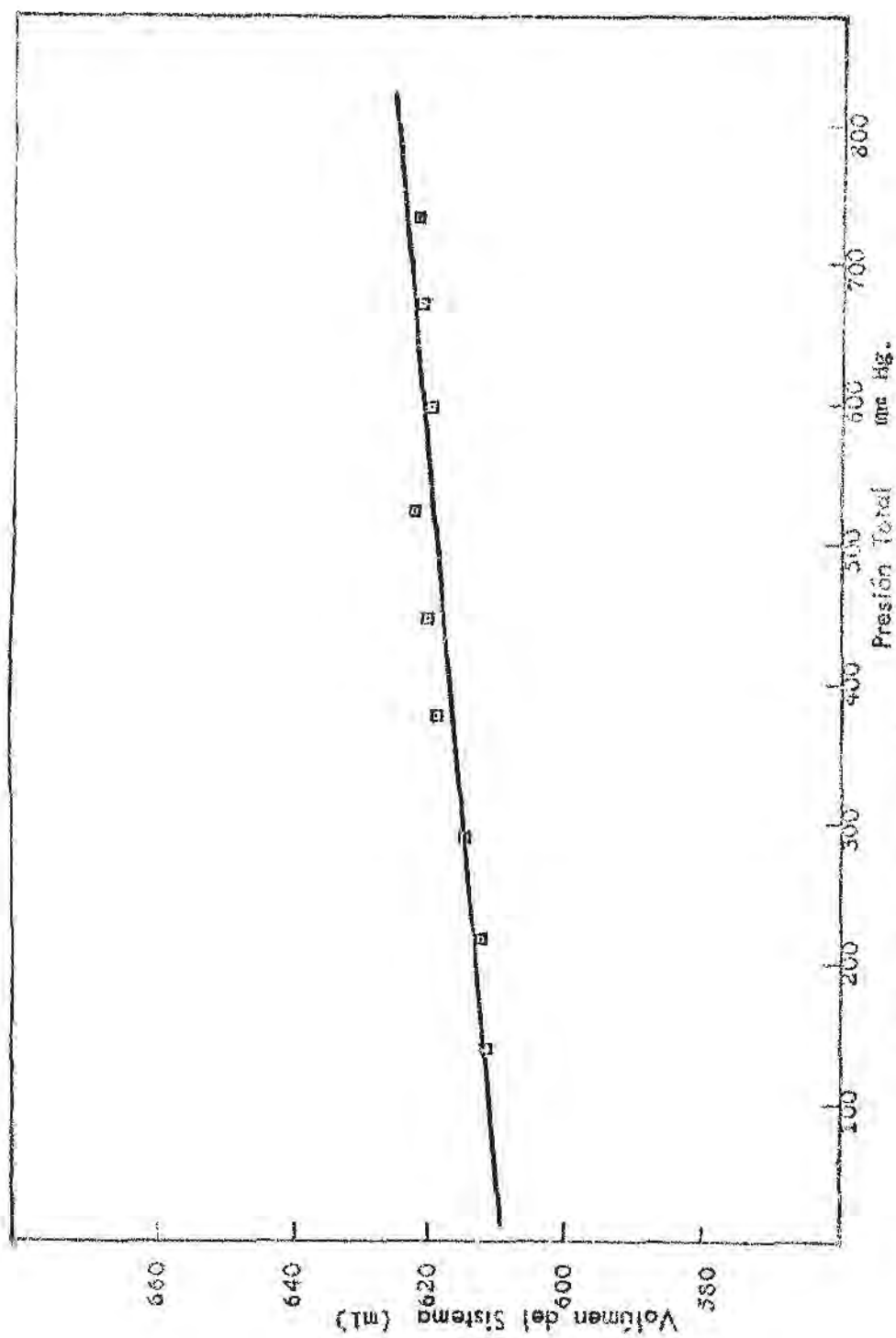


Fig. 2.- Calibración del Sistema Volumétrico de Adsorción

En cada determinación de una isoterma, las condiciones de limpieza de la superficie (anteriores a la determinación de la isoterma propiamente dicha) como temperatura, presión y tiempo de limpieza fueron mantenidos constante. Esto se hizo con el fin de que el Vicor tuviera las mismas condiciones antes de cada experimento, de esta manera, se hace posible que los resultados sean reproducibles. Las siguientes condiciones fueron observadas antes de cada determinación de adsorción:

- 1.- El sistema fue evacuado por tres horas.
- 2.- La temperatura del Vicor fue mantenida constante a 30.0°C .
- 3.- La presión mínima de limpieza (outgassing) fue de 1mm.Hg.

Este procedimiento permitió obtener resultados reproducibles como se muestra en el capítulo de resultados.

El siguiente procedimiento fue usado para obtener datos en la determinación de una isoterma. Después de evacuar el sistema por tres horas, un volumen medido de aproximadamente 70 ml. fue introducido en el sistema volumétrico. El sistema fue cerrado y se leyó continuamente la presión del sistema hasta que se alcanzó el equilibrio. El equilibrio fue alcanzado en menos de 30 minutos. Entonces un volumen adicional del gas puro de aproximadamente 70 ml. fue introducido siguiendo el mismo procedimiento anterior. Sucesivas cantidades de dióxido de carbono fueron puestas en el sistema hasta alcanzar la presión atmosférica. En cada caso se anotaron los respectivos volúmenes y presiones.

Determinación de la Isoterma de Propileno a 30.0°C . -

El procedimiento usado fue similar al usado en el caso del dióxido de carbono. El sistema fue limpiado (flushed) 3 veces con propileno antes de determinar su primera isoterma con el fin de remover el dióxido de carbono del vicor y del sistema procedente de los procedimientos anteriores. La técnica de limpieza (flushing technique) fue la misma que en el caso del dióxido de carbono. Igualmente las isotermas fueron determinadas siguiendo el mismo patrón establecido en el caso anterior.

Determinación de las Isotermas de la Mezcla Binaria a 30.0 °C.-

El paso final en el programa experimental fue la determinación de la adsorción binaria de mezcla equimolares de dióxido de carbono y propileno a diferentes presiones y a 30.0 °C. La determinación de un punto de adsorción binaria fue hecha siguiendo el siguiente procedimiento .

- 1.- Antes de la primera determinación el sistema fue limpiado (flushed) con mezclas de dióxido de carbono y propileno de la misma manera y por la misma razón que en los dos casos anteriores.
- 2.- El Vicor fué limpiado (outgassed) siguiendo el mismo procedimiento usado para determinar las isotermas de adsorción de los componentes puros.
- 3.- Usando una bureta para cada gas, volúmenes iguales de cada componente fueron introducidos en el sistema. En todos los casos, excepto en uno, el dióxido de carbono (el gas que era absorbido más débilmente) fue introducido primero en el sistema. Se encontró que de esta manera se alcanzaba el equilibrio más rápidamente.
- 4.- El sistema fue cerrado y agitado por cerca de dos horas. Cada 30 minutos la agitación se suspendía por 10 minutos para leer la presión del sistema. Después de un período de agitación de dos horas, el sistema se le dejó en reposo por una hora. El sistema fue agitado por dos razones. Primero, para asegurar un buen mezclado de los gases y segundo, el equilibrio se obtenía más rápido forzando a los gases a circular a través del adsorbente.
- 5.- Antes de tomar una muestra de la fase gaseosa en equilibrio para ser analizada por la columna de Cromatografía de gases el adsorbente fue aislado para evitar la adsorción y consecuentemente el cambio de la composición de la fase gaseosa.
- 6.- Para tomar la muestra del sistema, la bureta usada para introducir el dióxido de carbono fue limpiada con aire para evitar la contaminación de la muestra con dióxido de carbono. Entonces la muestra fue extraída a la bureta. Aquí la muestra fue comprimida a presión atmosférica, y extraída con una jeringa para ser analizada en la columna de cromatografía de gases.

Antes de que fuera hecha algún experimento de adsorción binaria. La columna de cromatografía de gases fue calibrada (volumen vs altura del pico) para el aire, El dióxido de carbono y el propileno. El dióxido de carbono fue calibrado con diferentes cantidades de aire debido a que la muestra final siempre contenía pequeñas cantidades de aire y este aparecía justo después del dióxido de carbono en los resultados. El aire tenía una pequeña influencia en la altura del pico del dióxido de carbono. Las Figuras 3,4, y 5 muestran la calibración de la columna de cromatografía de gases para aire, propileno y dióxido de carbono, respectivamente. Los datos experimentales son mostrados en el apéndice B.

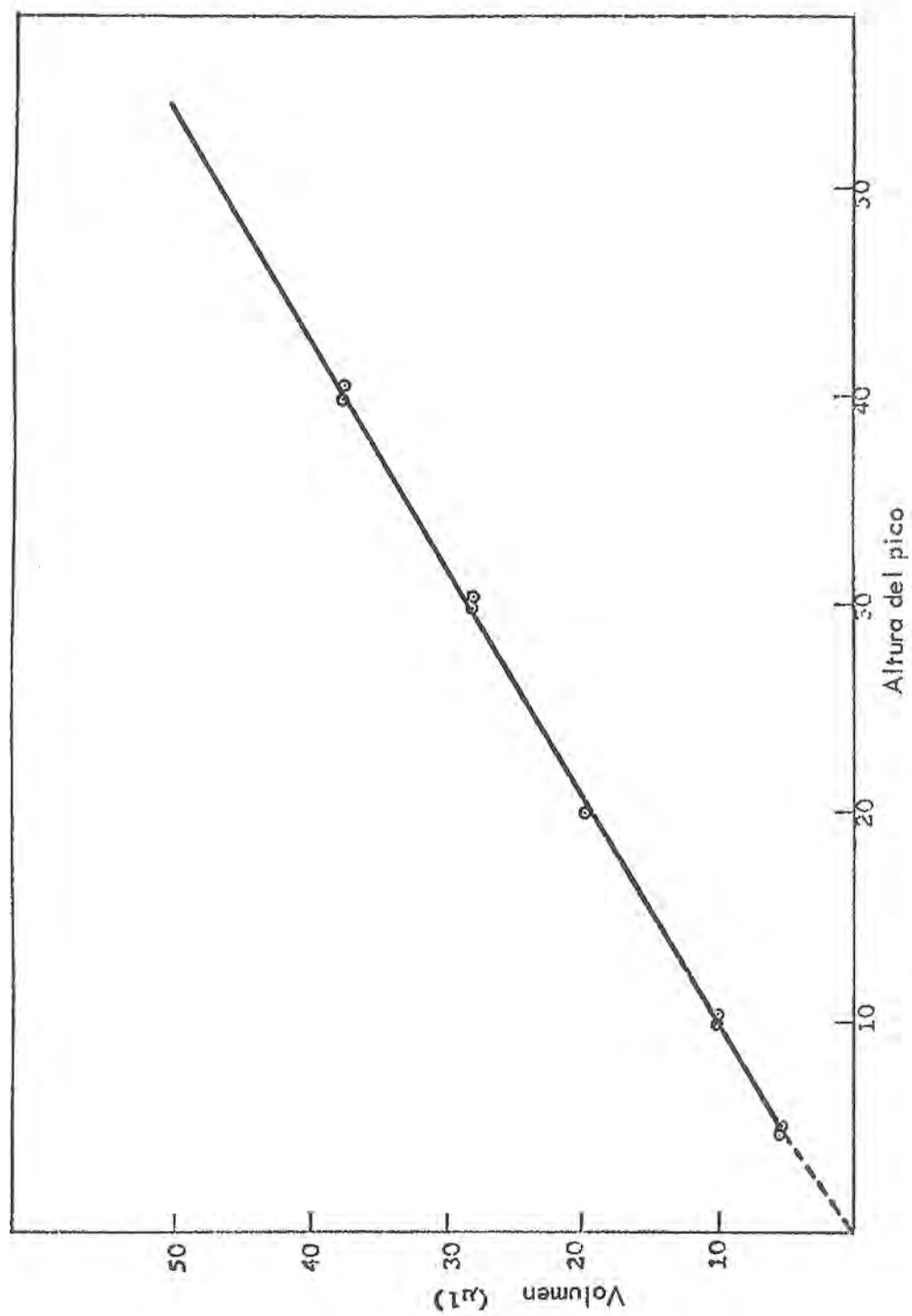


Fig. 3 Calibración de la Columna de Cromatografía de Gases para el aire.

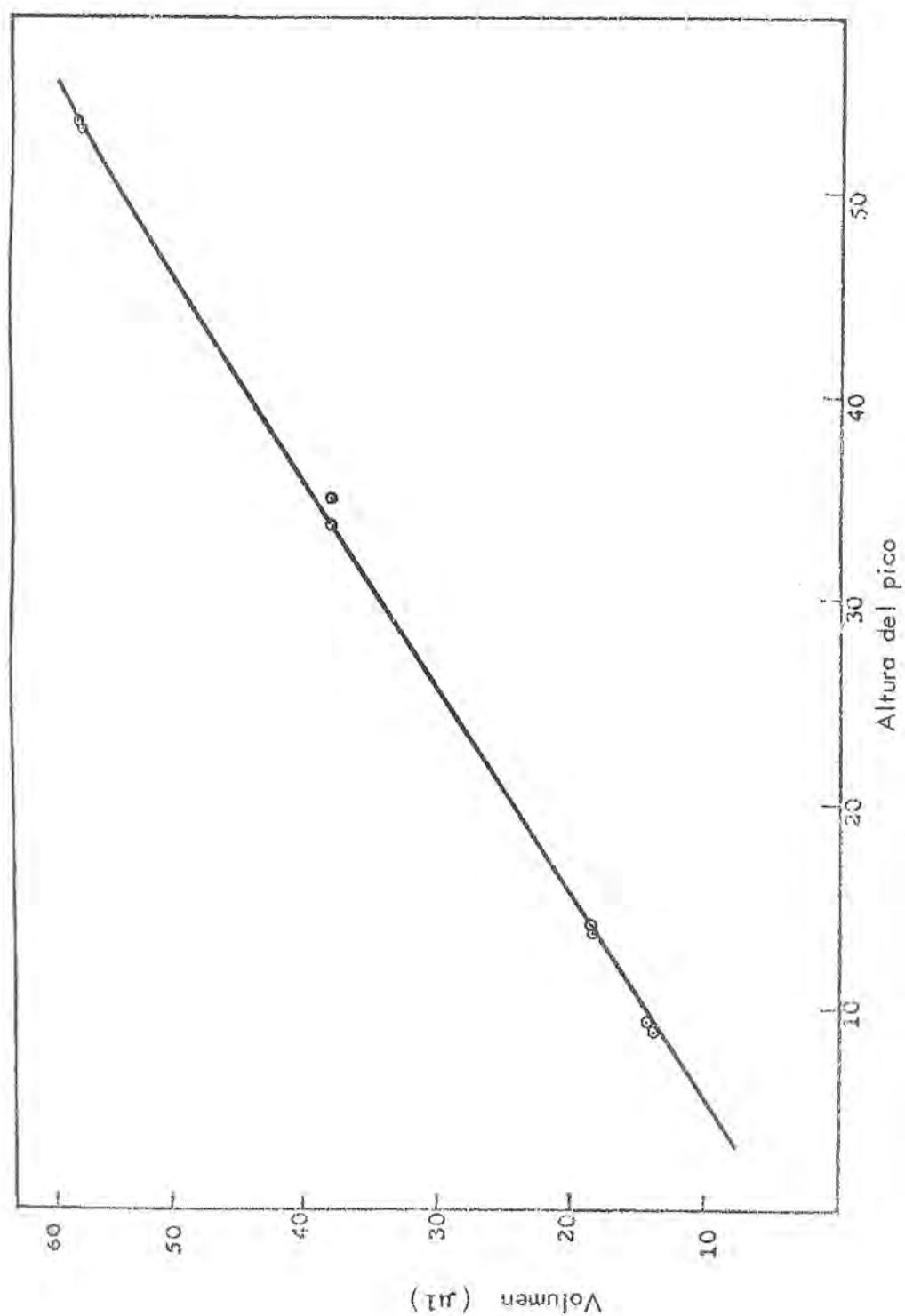


Fig. 4.- Calibración de la Columna de Cromatografía de Gases para el Propileno.

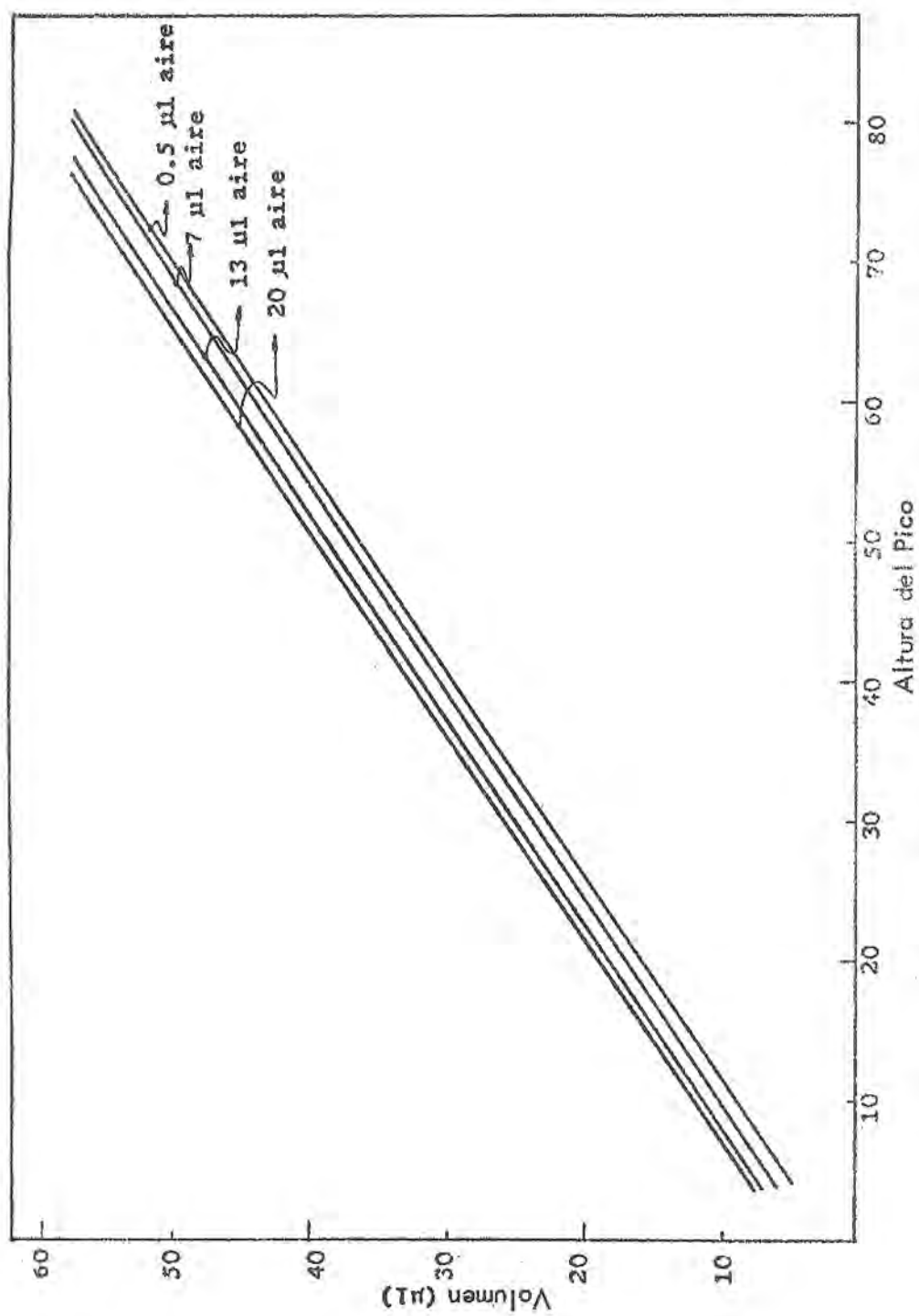


Fig.5.- Calibración de la Columna de Cromatografía de Gases para el Dióxido de Carbono.

CAPITULO IV

DATOS Y RESULTADOS

Datos Experimentales

Preliminar.-

Los datos obtenidos en este trabajo esta divididos en las siguientes secciones :

- 1.- Calibración del sistema volumétrico.
- 2.- Determinación de la isoterma de adsorción del dióxido de carbono a 30.0 °C.
- 3.- Determinación de la isoterma de adsorción del propileno a 30.0 °C.
- 4.- Determinación de las isotermas total y parciales de adsorción de mezclas equimolares de dióxido de carbono y propileno a 30.0 °C.
- 5.- Calibración de la columna de cromatografía de gases para el aire, propileno y dióxido de carbono.

Los datos son presentados enteramente en la sección B del apéndice . Los resultados de la calibración del sistema volumétrico de adsorción y de la columna de cromatografía de gases fueron presentadas en el capítulo anterior. Todas las isotermas de adsorción fueron obtenidas con el adsorbente, el Vicor, a 30.0 °C.

Isoterma de adsorción del Dióxido de Carbono.-

La Tabla 1 muestra los datos de la isoterma de adsorción del dióxido de carbono en Vicor poroso a 30.0 °C. En este caso, dos series de datos (dos isotermas) fueron obtenidos para ver si los datos eran reproducibles. La reproducibilidad de los datos puede considerarse como buena. Estos resultados son graficados en la Figura 6. Intentos fueron para correlacionar los datos con las ecuaciones de Langmuir y de BET. Los datos no siguen estas dos ecuaciones en todo el rango de presiones estudiado. Los datos fueron probados por la ecuación de Freundlich. Para todo el rango de presiones estudiadas (50 a 760 mm.) los datos pueden ser representados por la siguiente ecuación de

TABLA 1

Datos de la Isoterma de Adsorción del Dióxido de Carbono en Vicos a 30.0 ° C.

ISOTERMA SERIE 1			ISOTERMA SERIE 2		
Presión en el Sistema (mm. Hg.)	mg CO ₂ /gm Vicos	mg mol Adsorbido CO ₂ /gm Vicos	Presión en el Sistema (mm. Hg.)	mg CO ₂ /gm Vicos	mg mol Adsorbido CO ₂ /gm Vicos
89.5	0.0569		50.0	0.0418	
184.5	0.0970		113.5	0.0665	
277.0	0.136		184.0	0.0782	
368.5	0.172		245.5	0.125	
452.5	0.209		317.0	0.158	
533.5	0.235		401.0	0.194	
615.0	0.251		484.5	0.222	
677.0	0.278		562.0	0.244	
745.0	0.291		622.0	0.264	
			Desorción		
			624.0	0.262	
			553.5	0.239	

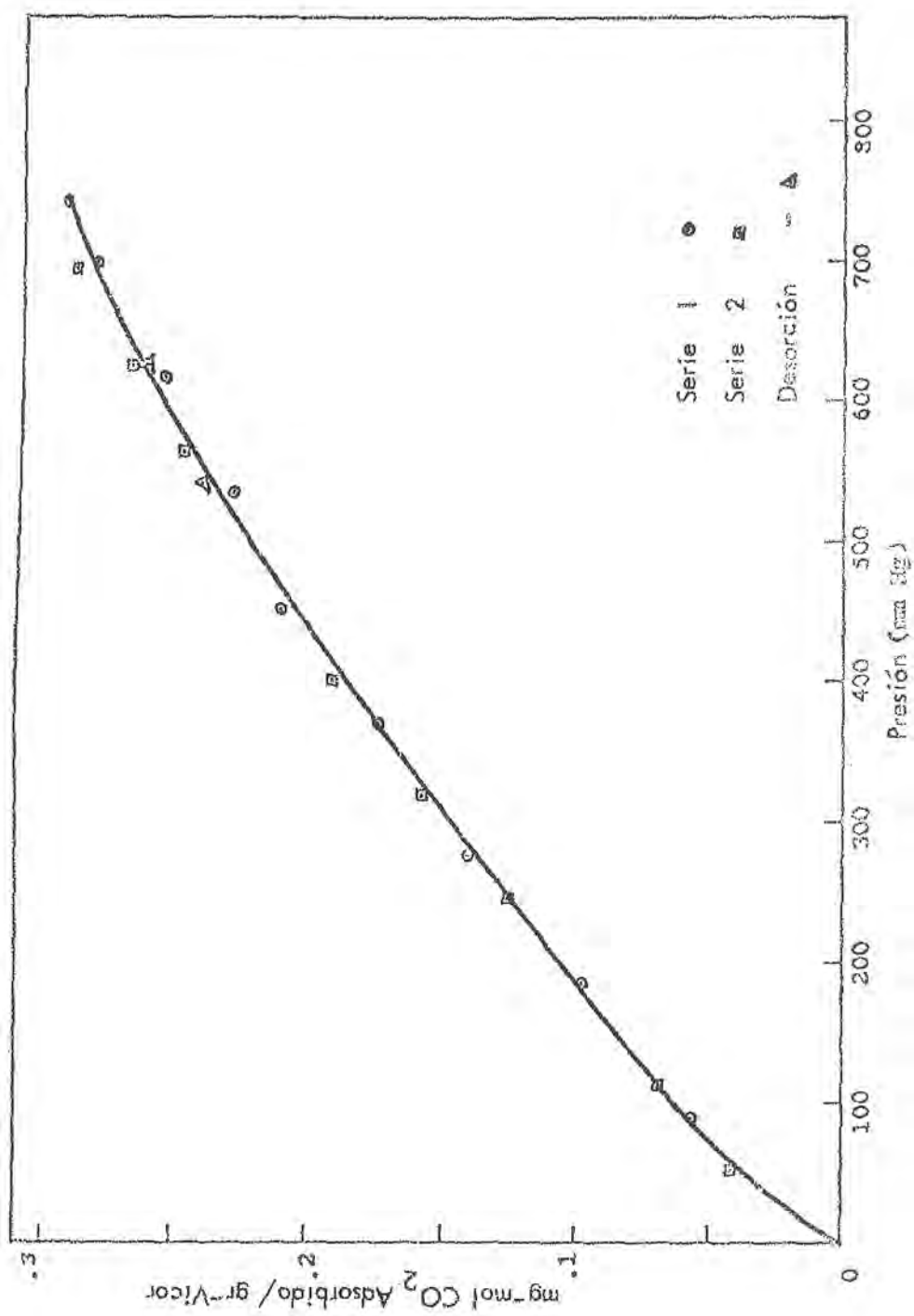


Fig. 6.7 Isotherma de Adsorción del dióxido de Carbono en Vicor a 30.0°C .

Freundlich :

$$V = 0.0250 \, p^{0.797}$$

La Figura 7 es un gráfico logarítmico entre la cantidad adsorbida y la presión del sistema. Este es un test de la ecuación de Freundlich.

Isoterma de Adsorción de Propileno.-

Los datos de la isoterma de adsorción en Vicor poroso a 30.0°C es mostrada en la Tabla 2. Como en el caso del dióxido de carbono, dos series de datos fueron obtenidos. La reproducibilidad de los datos también puede considerarse como buena. La isoterma es graficada en la Figura 8. Las mismas pruebas que para el dióxido de carbono fueron hechas para el propileno. Los datos no se ajustan a las ecuaciones de Langmuir y de BET. La Figura 9 es gráfico Logarítmico del número de moles adsorbido contra presión de equilibrio, esto es para probar si la data se ajusta a una de las ecuaciones de Freundlich. Los datos pueden ser representados por la siguiente ecuación de Freundlich

$$V = 0.142 \, p^{0.601}$$

hasta la presión de 500 mm de Hg.

Estudios de Adsorción Binaria.-

La adsorción de mezclas equimolares de dióxido de carbono y propileno en Vicor poroso a 30.0 °C es mostrado en la Tabla 3. En esta Tabla se muestra las cantidades totales y parciales de dióxido de carbono y propileno adsorbido, la composición de la fase gaseosa y la fase adsorbida. Nueve determinaciones fueron hechas y en todos los casos, excepto el número 2, el dióxido de carbono (el gas adsorbido más débilmente) fue introducido primero en el sistema. En la determinación N° 2, el equilibrio no fué alcanzado en tres horas y media. En todas las determinaciones excepto en la N°7, la mezcla gaseosa permaneció en el sistema aproximadamente tres horas y media. En la determinación N° 7 la mezcla permaneció en el sistema 10 horas. Las isothermas total y parciales son graficadas en la Figura 10.

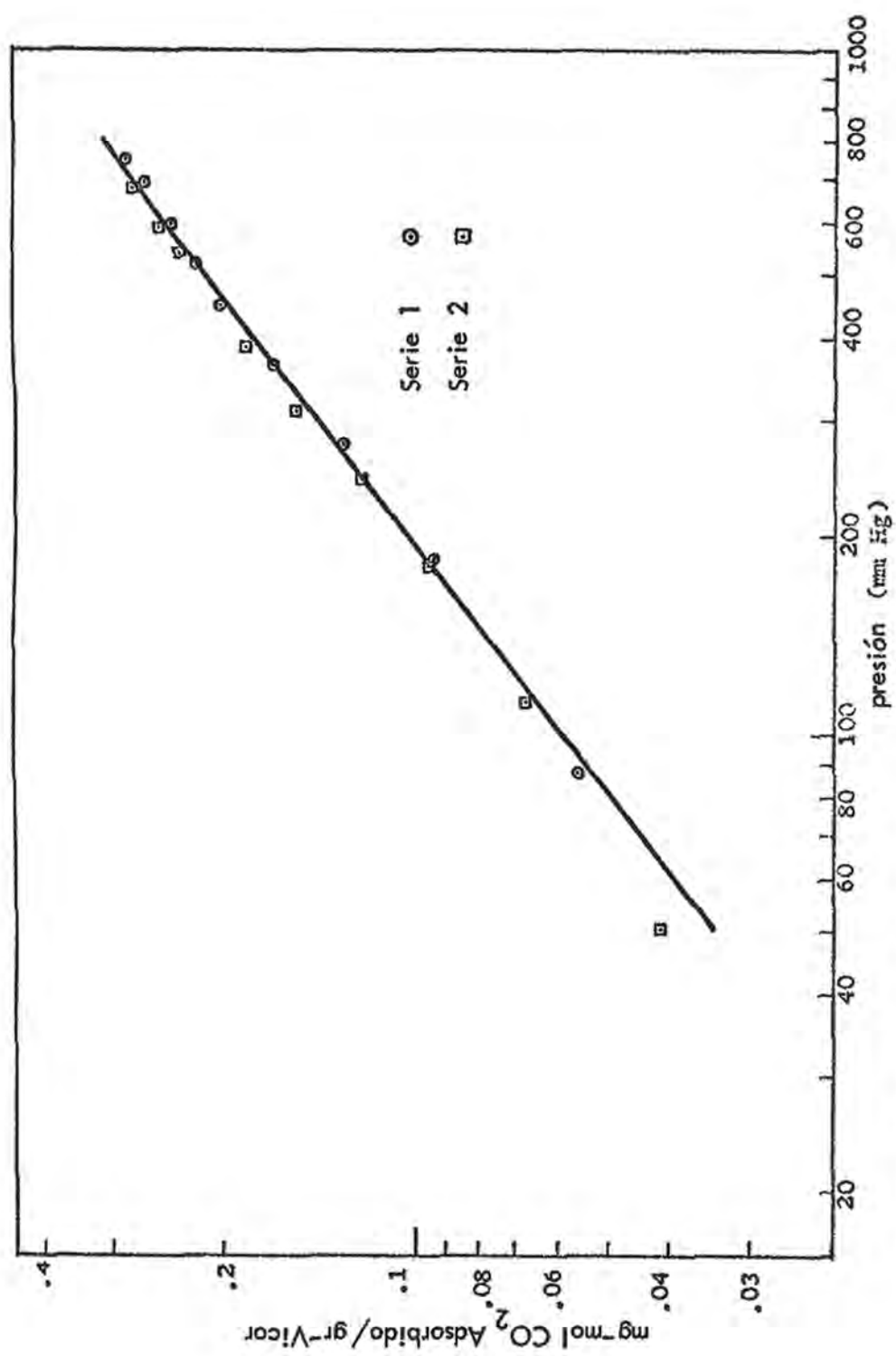


Fig. 7.- Gráfico Logarítmico de la Cantidad de Dioxido de Carbono adsorbido versus la presión de equilibrio.

TABLA 2

Datos de la Isotherma de Adsorción de Propileno en Vicor a 30.0°C.

ISOTERMA SERIE 1		ISOTERMA SERIE 2	
Presión en el Sistema (mm. Hg.)	mg C ₃ H ₆ /gm Vicor	Presión en el Sistema (mm. Hg.)	mg C ₃ H ₆ /gm Vicor
88.5	0.0835	88.5	0.0994
168.0	0.134	182.0	0.146
256.5	0.174	274.5	0.179
350.5	0.203	376.5	0.210
432.5	0.237	449.5	0.239
516.5	0.276	526.0	0.266
590.0	0.314	605.0	0.301
660.0	0.344	672.0	0.356
731.0	0.408	734.5	0.395
		Desorción	
		658.0	0.349
		588.5	0.297
		513.3	0.263
		427.5	0.226

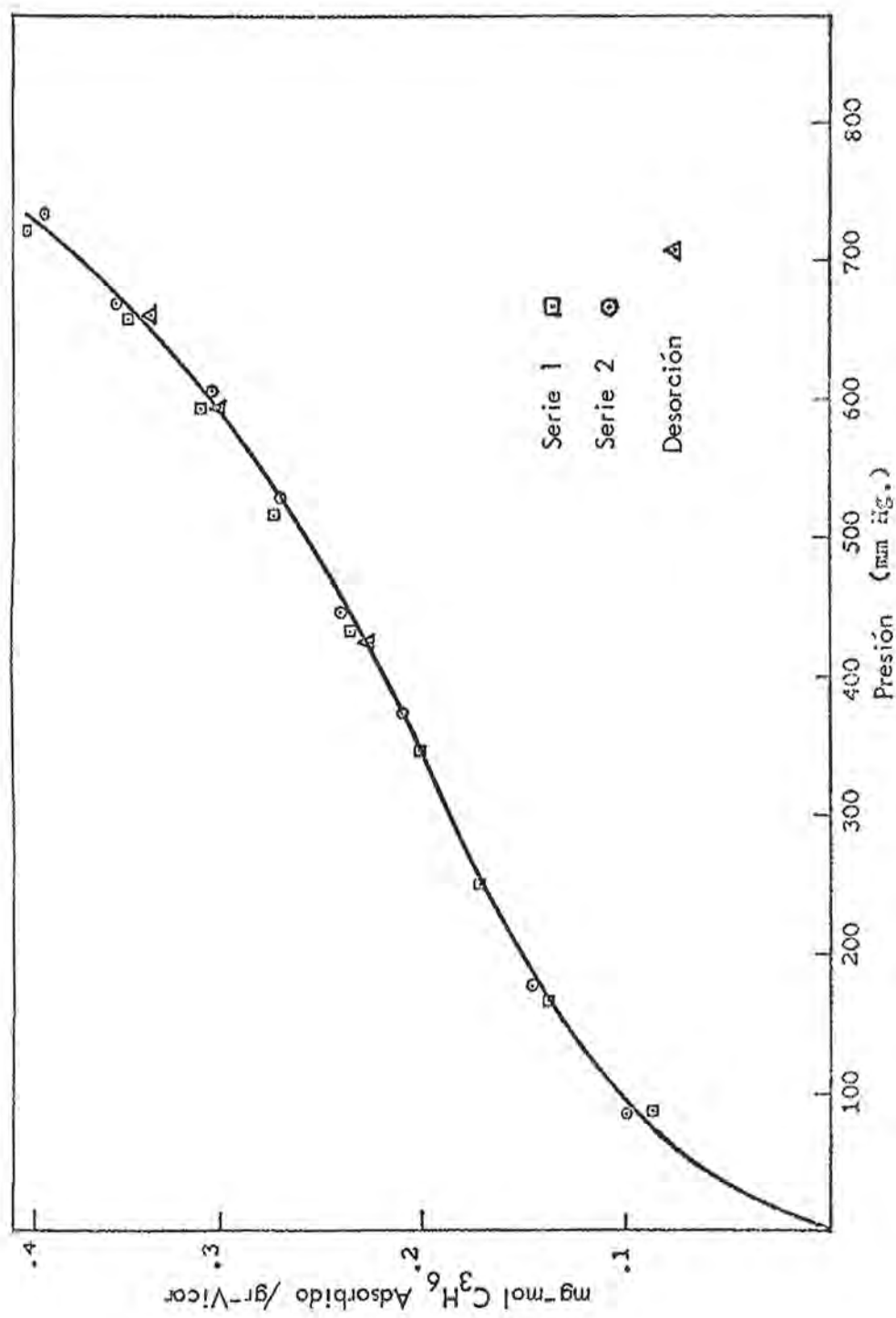


Fig. 8.- Isotherma de Adsorción del Propileno en Vicor a 30.0 °C.

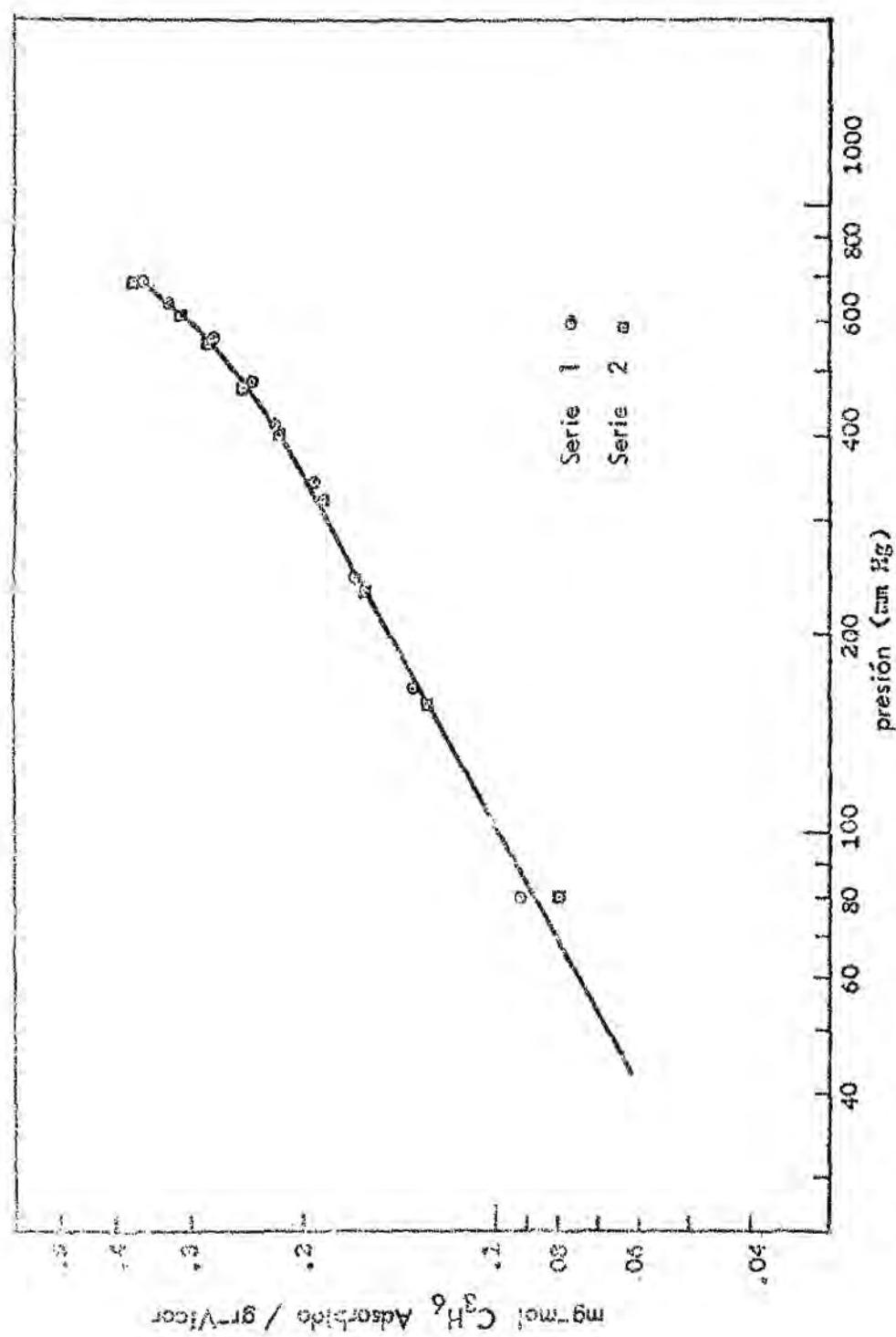


Fig. 9.1.- Gráfico Logarítmico de la Cantidad de Propileno Adsorbido versus la Presión de Equilibrio.

TABLA 3

Datos de Adsorción de Mezclas Equimolales (50-50) de Dióxido de Carbono y Propileno en Vicar 30.0°C

Det.	Total Pres. de Equil. (mm. Hg.)	Composición fase gaseosa en equilibrio		Tot. mg moles adsorbido por gm. Vi cor	N_{CO_2} mg. mol/gm Vi cor	Fase adsorbida en equilibrio	
		γ_{CO_2}	$\gamma_{C_3H_6}$			X_{CO_2}	$X_{C_3H_6}$
1	118.5	0.521	0.479	0.1480	0.0533	0.954	0.559
2	362.0	0.551	0.449	0.2280	0.010	0.218	0.644
3	320.0	0.523	0.477	0.248	0.0827	0.1655	0.333
4	411.5	0.522	0.478	0.282	0.0398	0.1920	0.318
5	492.5	0.524	0.476	0.302	0.0845	0.217	0.280
6	631.5	0.513	0.487	0.355	0.1310	0.225	0.309
7	688.5	0.519	0.481	0.347	0.0994	0.247	0.236
8	677.5	0.511	0.489	0.315	0.115	0.200	0.365
9	312.0	0.516	0.484	0.266	0.1050	0.1611	0.594

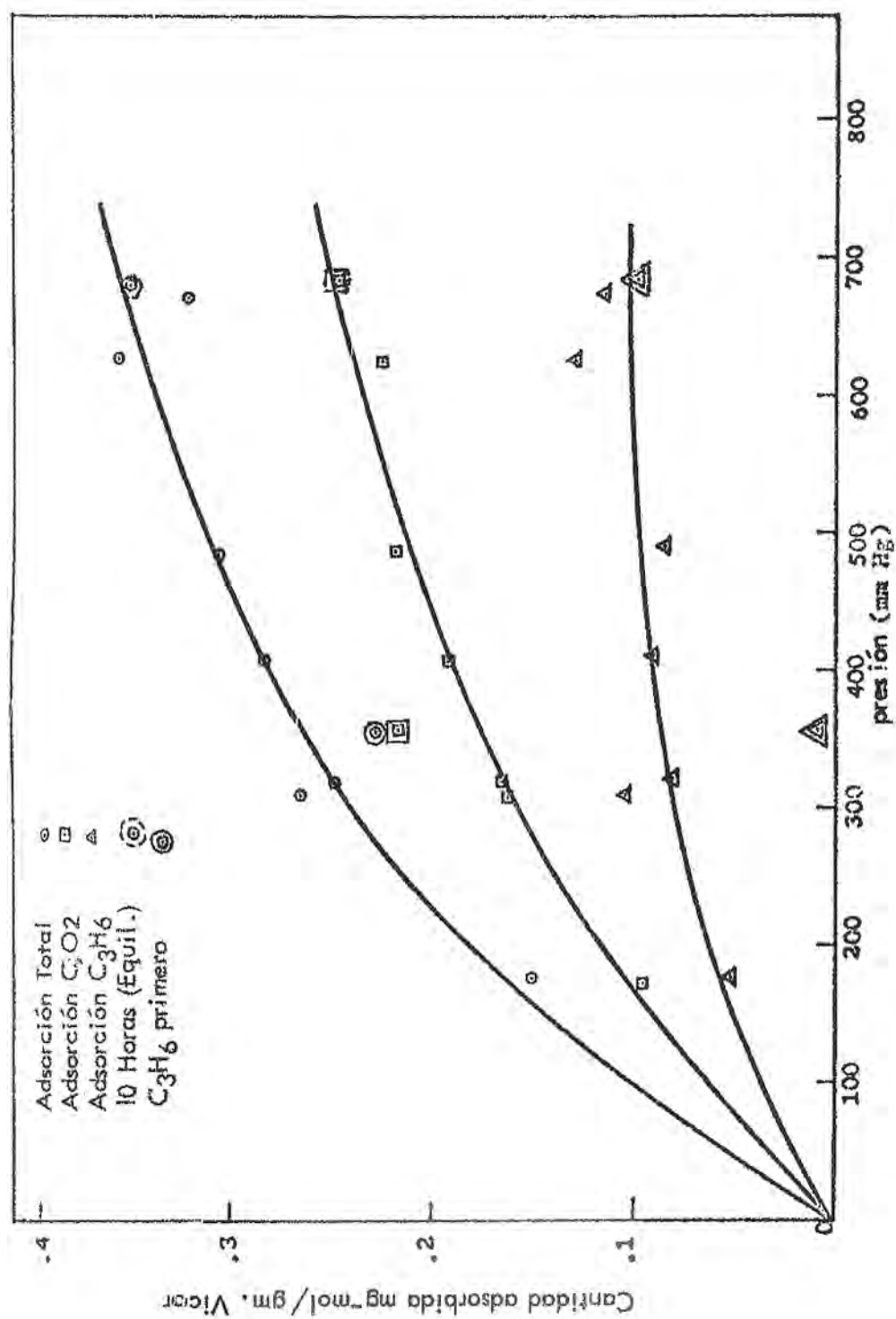


Fig. 10.- Adsorción Binaria de Mezclas Equimolales de Dióxido de Carbono y Propileno en Vicos a 30.0 °C.

La composición de la fase gaseosa y de la fase adsorbida versus la presión de equilibrio son graficadas en las Figuras 11 y 12. En la Figura 11 se ha graficado sobre la composición gaseosa, una línea recta, obtenida por el método de los mínimos cuadrados. La composición de la fase gaseosa fue determinada por análisis de cromatografía de gases. En la Figura 12 la composición de la fase adsorbida es comparada con predicciones teóricas hechas usando la Teoría de la Solución Ideal Adsorbida y la Teoría del Potencial de Polanyi.

PREDICCIONES TEORICAS

TEORIA DE LA SOLUCION IDEAL ADSORBIDA

Este método fue establecido por Myers y Prausnitz (26) y es explicado en detalle en el apéndice B. El método consiste en determinar la presión superficial (spreading pressure) de cada componente a partir de las isothermas de adsorción de los componentes puros, usando la ecuación de la isoterma de Gibbs.

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^n \frac{dL_{np}}{dL_{nn}} dn \quad (26)$$

En la Figura 12 las presiones superficiales del dióxido de carbono y propileno son graficados versus la presión de equilibrio. La teoría asume que la fase adsorbida es una solución ideal que sigue la ley de Raoult.

$$Py_i = P_i (\pi_1^0) x_i \quad (22)$$

donde $P_i (\pi_1^0)$ es la presión que ejercía el componente puro i a la presión superficial de la mezcla. Asumiendo la presión total (P) y composición de la fase gaseosa como conocidas (debido ha que existen más incógnitas que ecuaciones), la composición de la fa

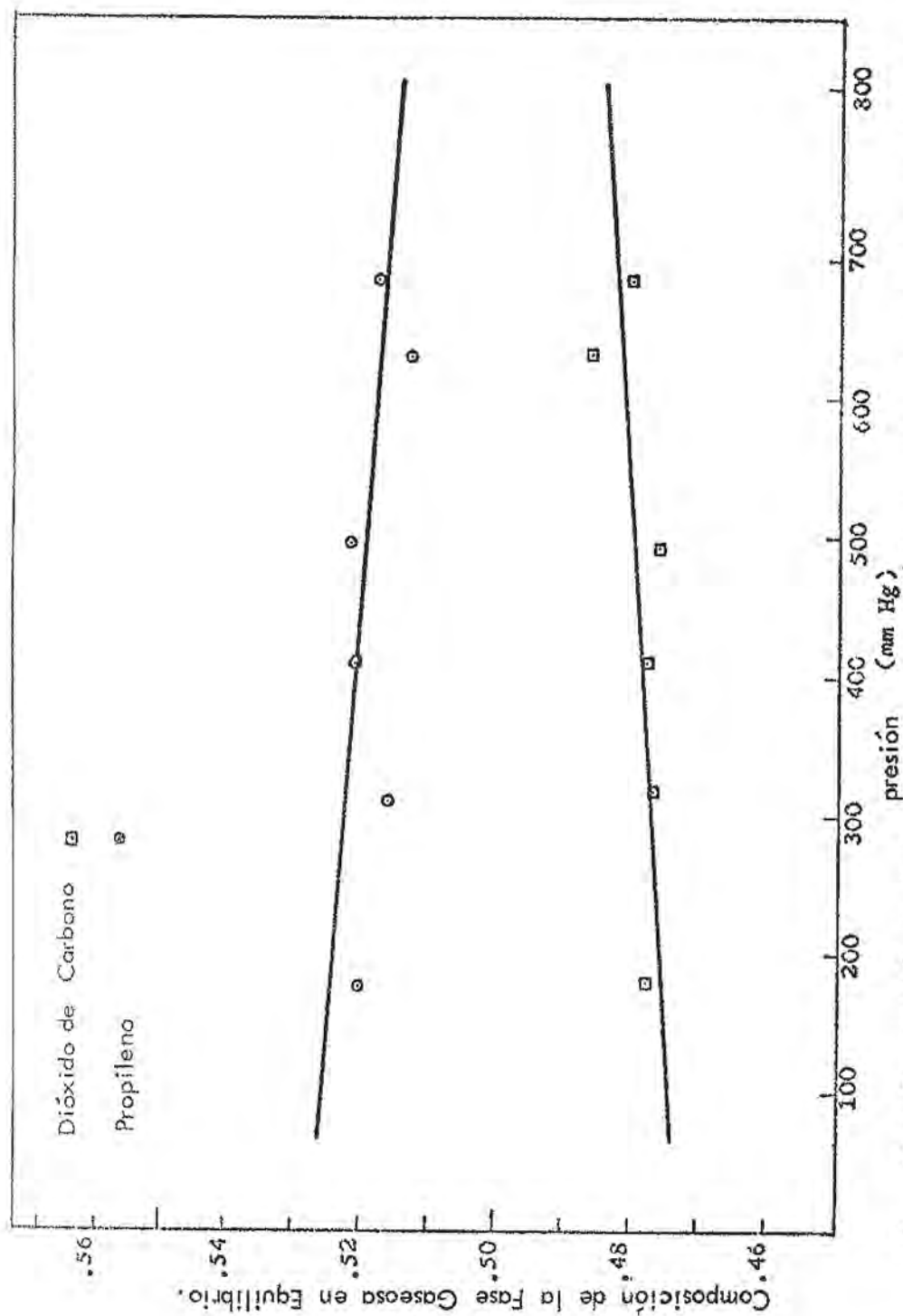
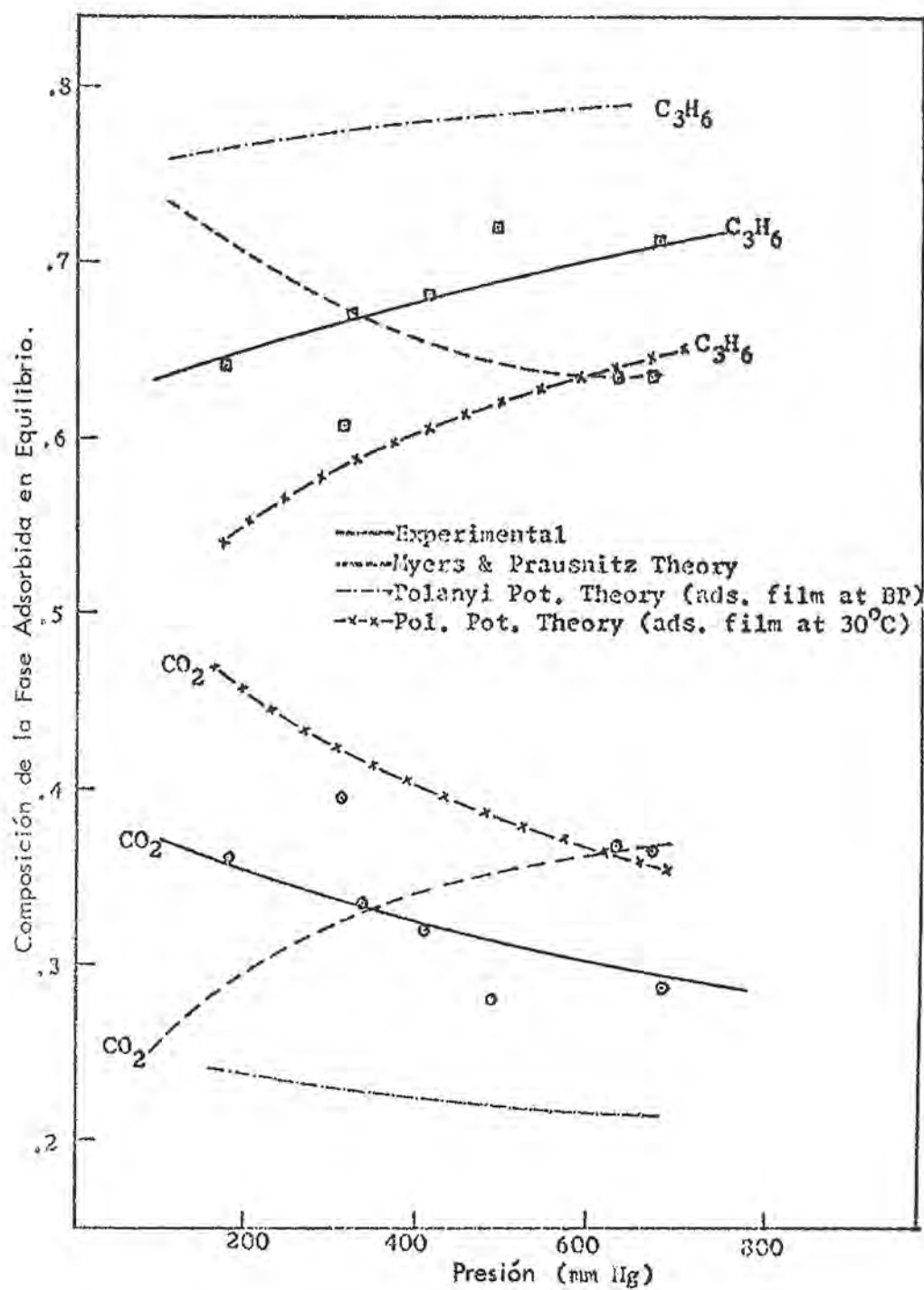


Fig. 11.- Composición de la Fase Gaseosa en Equilibrio, en la Adsorción Binaria del Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor a 30.0°C.

Fig. 12.- Composición de la Fase Adsorbida en la Adsorción Binaria del Dióxido de Carbono y Propileno en Vidor a 30.0°C



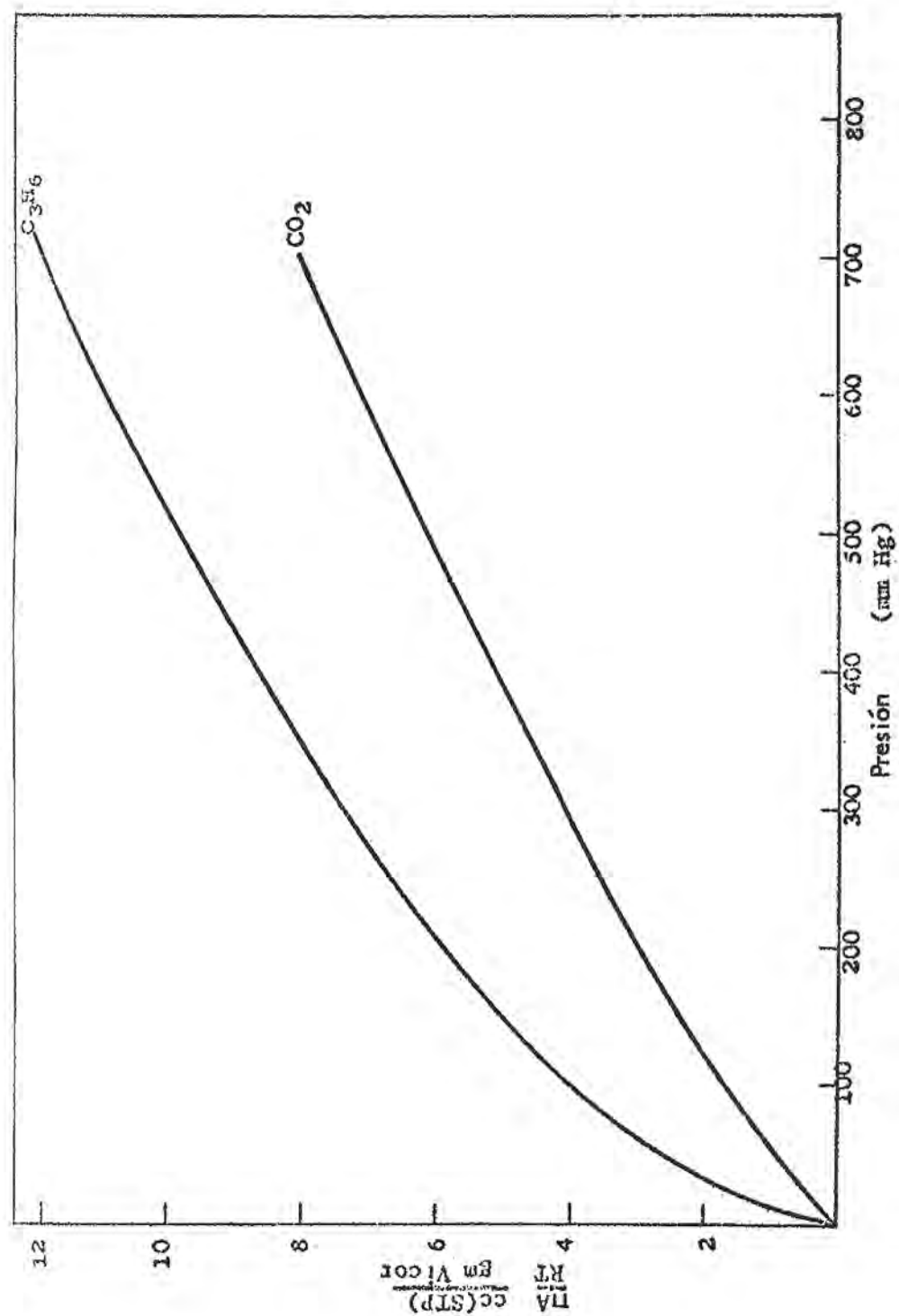


Fig. 13.- Presión Superficial del Dióxido de Carbono y Propileno en VÍCOR a 30.0°C.

se adsorbida puede ser obtenida con la ayuda de la ecuación (22) para ambos componentes. Se asume que las presiones superficiales de los dos componentes son iguales - $(\pi_1^o = \pi_2^o)$. En este caso la composición de la fase gaseosa asumida es igual a la obtenida experimentalmente. El número total de moles adsorbido fue calculado usando la ecuación (25) dada por Myers y Prausnitz (26).

$$\frac{1}{n_T} = \frac{x_1}{n_1^o} + \frac{x_2}{n_2^o} \quad (25)$$

donde n_1^o es la cantidad cantidad adsorbida de cada componente a la presión P_1^o y puede ser obtenida de las isotermas de adsorción de los componentes puros. Los resultados obtenidos usando este método (el número total de moles adsorbidos y la composición de la fase adsorbida) son mostrados en la Tabla 4. Estos resultados son también graficados en la Figura 14 donde se compara con los resultados experimentales. Los cálculos - según esta teoría son mostrados en el apéndice B.

Extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi para Mezclas Binarias.

La teoría del Potencial de Polanyi fue extendida para mezclas binarias por Grant y Manes (13). Los métodos de cálculo son mostrados en el apéndice B. Usando la ecuación de Van der Waals y un método similar al empleado por Lowery y Olmstead (23) - se calculó los potenciales de adsorción del dióxido de carbono y propileno. Este método fue usado en lugar de asumir un comportamiento ideal de los gases debido a que la temperatura a la que el experimento fue realizado, era cercana a la temperatura crítica de ambos componentes. Existe cierta desviación de la ley de gases ideales para presiones de saturación a temperaturas cercanas a la crítica. Dos asunciones fueron hechas de usar esta teoría cada asunción conduce a dos diferentes clases de predicciones, y se refieren a la manera en que el volumen adsorbido puede ser calculado. La primera asunción establece que el film adsorbido estaba a la temperatura de ebullición de cada uno de los componentes. La segunda establece que el film adsorbido es líquido a la temperatura del experimento (esto es a 30.0 °C). La Tabla 5 muestra los datos requeridos para calcular la curva característica para ambos componentes y para ambos casos asumidos. Estos datos son graficados en las Figuras 15 y 16, respectivamente.

TABLA 4

Predicciones para la Adsorción Binaria del Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor a 30.0°C usando la Teoría de Myers y Prausnitz.

Tot. Pres. en Equilibrio (mm. Hg.)	Fase Gaseosa		Tot. mg. moles Adsorbido/ gm. Vicor	mg. mol/gm Vicor		Fase Adsorbida	
	y_{CO_2}	$y_{C_3H_6}$		N_{CO_2}	$N_{C_3H_6}$	x_{CO_2}	$x_{C_3H_6}$
100	0.526	0.474	0.0858	0.0221	0.0651	0.258	0.742
200	0.524	0.476	0.130	0.0384	0.0918	0.295	0.705
300	0.523	0.477	0.168	0.0534	0.114	0.324	0.676
400	0.522	0.478	0.204	0.0698	0.134	0.342	0.658
500	0.520	0.480	0.237	0.0836	0.1546	0.353	0.647
600	0.518	0.482	0.272	0.0987	0.172	0.363	0.657

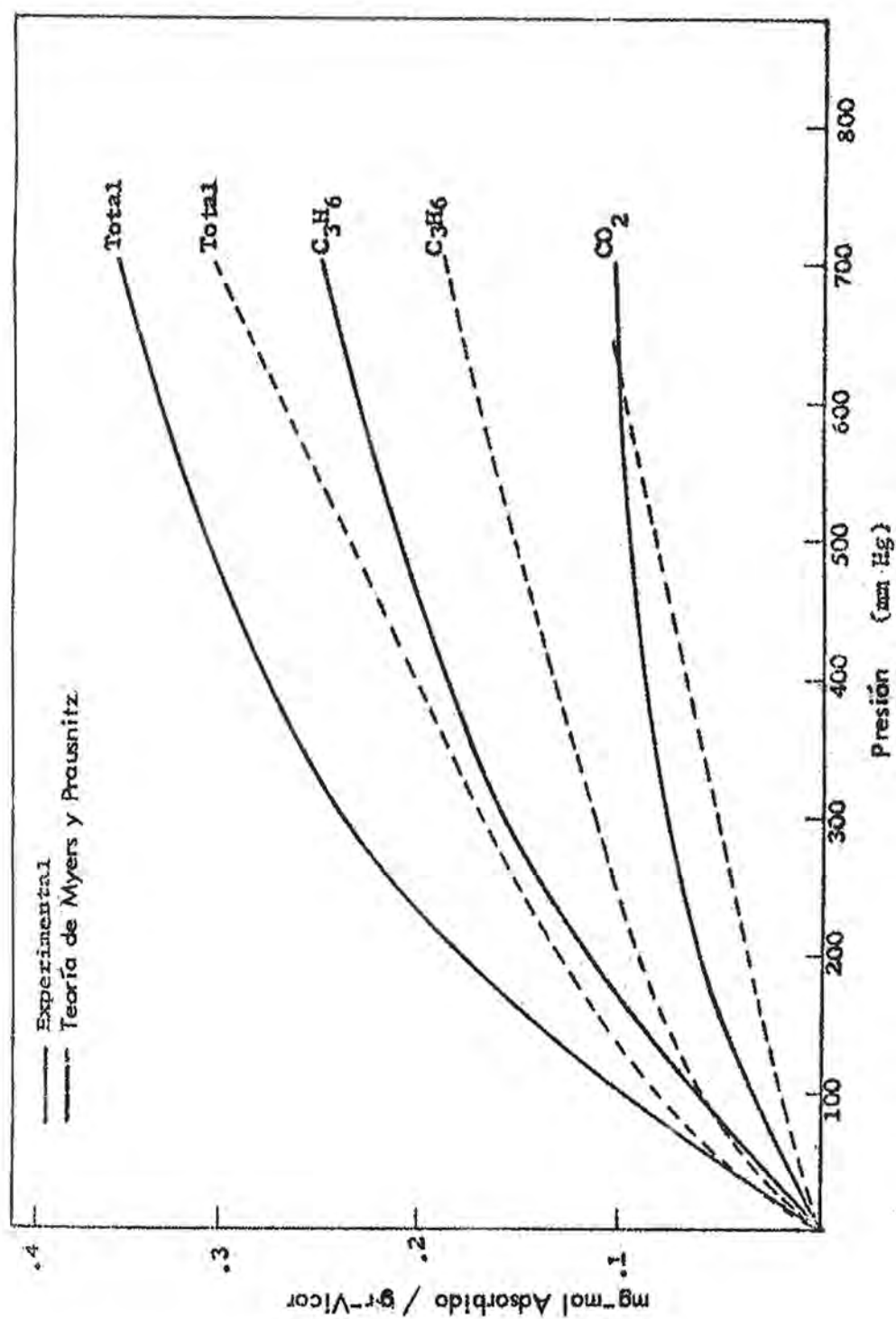


Fig. 14.- Predicciones de la Adsorción Binaria de Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor a 30.0°C usando la teoría de Myers y Prausnitz.

TABLA 5

Resultados de los Cálculos del Potencial de Polanyi para el Dióxido de Carbono y Propileno.

Potencial de Adsorción para el Dióxido de Carbono cal/gr-mol	Vol. Film Ads. a 30.0°C	Potencial de Adsorción para el Dióxido de Carbono		Potencial de Adsorción para el Propileno	
		Vol. Film Ads. al P. B. V _{cor} (cc/g V _{cor})	cal/gr-mol ε	Vol. Film Ads. a 30.0°C V _{cor} (cc/g V _{cor})	Vol. Film Ads. a P. B. V _{cor} (cc/g V _{cor})
- 3889.0	1.87 x 10 ⁻³	3.57 x 10 ⁻³	-2838.0	6.80 x 10 ⁻³	6.32 x 10 ⁻³
- 3512.0	3.14 x 10 ⁻³	5.49 x 10 ⁻³	-2459.0	9.42 x 10 ⁻³	8.85 x 10 ⁻³
- 3339.0	3.92 x 10 ⁻³	6.82 x 10 ⁻³	-2286.0	11.07 x 10 ⁻³	10.40 x 10 ⁻³
- 3093.0	5.44 x 10 ⁻³	9.43 x 10 ⁻³	-2041.0	13.92 x 10 ⁻³	13.12 x 10 ⁻³
- 2920.0	6.85 x 10 ⁻³	11.84 x 10 ⁻³	-1808.0	16.63 x 10 ⁻³	15.75 x 10 ⁻³
- 2785.0	8.15 x 10 ⁻³	14.04 x 10 ⁻³	-1732.0	19.26 x 10 ⁻³	17.55 x 10 ⁻³
- 2674.0	9.38 x 10 ⁻³	16.09 x 10 ⁻³	-1622.0	22.46 x 10 ⁻³	21.35 x 10 ⁻³
- 2583.0	10.50 x 10 ⁻³	18.02 x 10 ⁻³	-1529.0	27.46 x 10 ⁻³	26.0 x 10 ⁻³

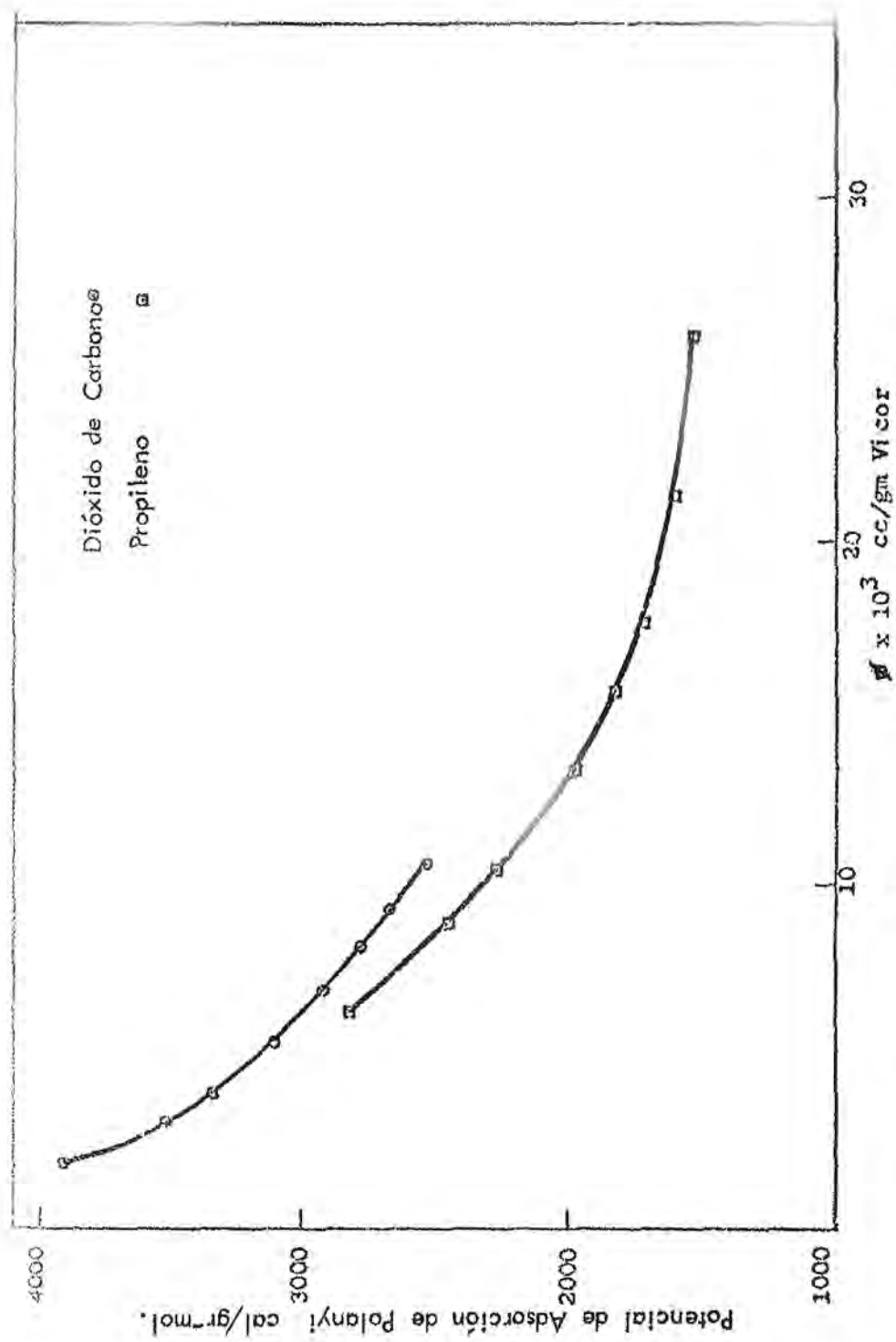


Fig. 15.- Curva característica para el Dióxido de Carbono y propileno en Vicar cuando el film adsorbido se asume estar a la temperatura de ebullición de los componentes.

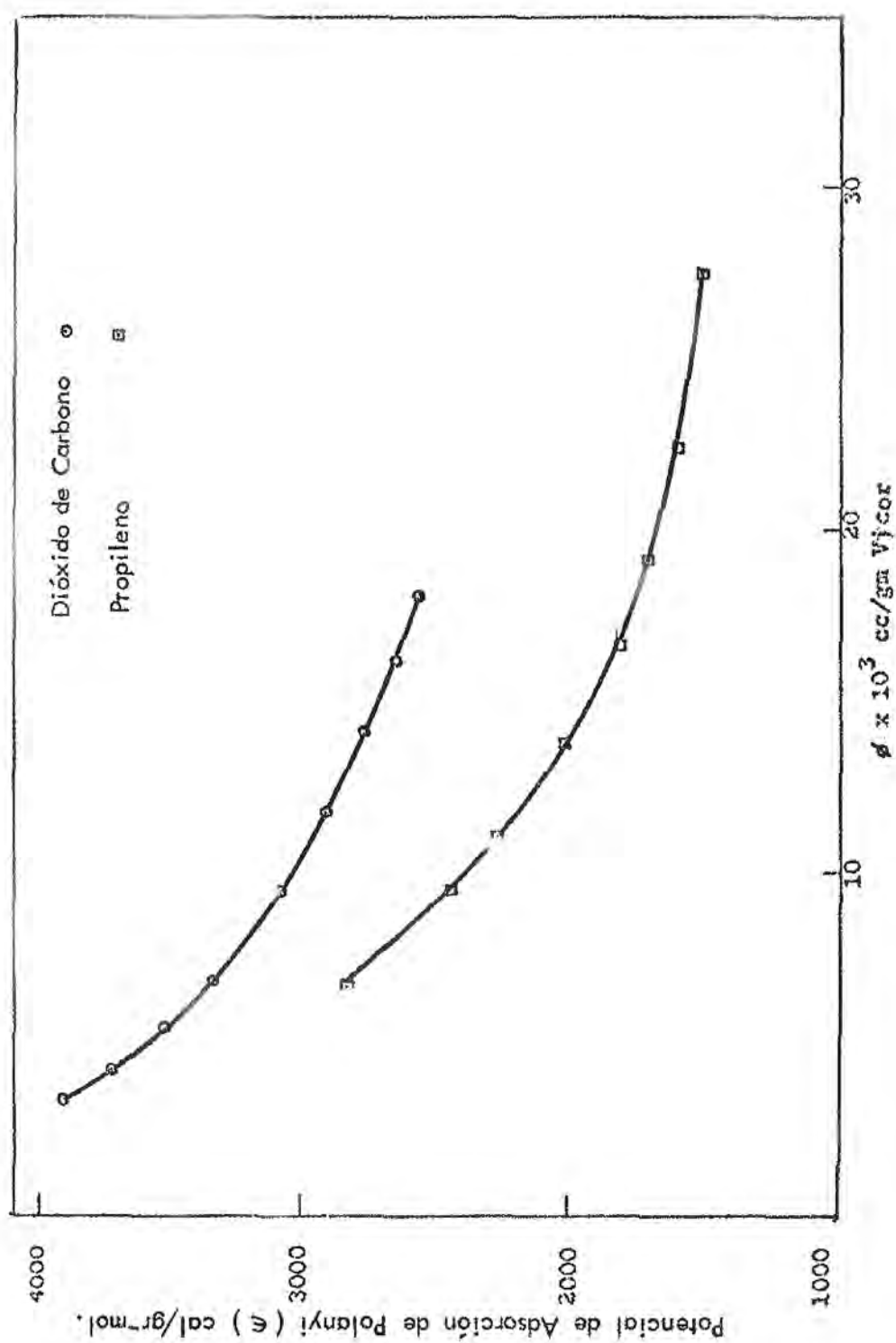


Fig. 16.- Curva característica para el Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor cuando el Film adsorbido se asume estar a la temperatura de 30.0°C.

Usando la ecuación (18) de Dubini las curvas características de dióxido de carbono y propileno se les ha hecho coincidir en una sola curva, usando coeficientes empíricos de afinidad, para ambos casos asumidos. Los resultados son mostrados en las Tablas 6 y 7. Las curvas características únicas para ambos casos asumidos son graficados en las Figuras 17 y 18. Finalmente usando la extensión de Grant y Manes (13) de la Teoría de Polanyi, la composición de la fase adsorbida en equilibrio y el número total de moles adsorbido fue calculado. Como en el caso de la Teoría de la Solución ideal adsorbida la composición de la fase gaseosa fue considerada igual a la composición obtenida experimentalmente por las mismas razones. La Tabla 8 muestra las predicciones de la adsorción binaria cuando se asume que el film adsorbido está a la temperatura de ebullición de ambos componentes. La Tabla 9 muestra las predicciones cuando el film adsorbido fue asumido que era líquido a la temperatura de 30.0 °C. La Figura 19 muestra los resultados de ambas predicciones comparados con los resultados experimentales.

La Figura 20 es un gráfico de comparación entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas hechas por las diferentes teorías usadas. En este caso se asumió que la cantidad total adsorbida es igual para todos los casos, y con un valor igual al de los resultados experimentales. Las isothermas parciales han sido calculado usando los valores precedidos por las diferentes teorías de la composición de la fase adsorbidos, este gráfico se ha hecho con el fin de visualizar cual de las teorías usadas predice los mejores resultados de la composición de la fase adsorbida.

Ecuación de Glueckauf.-

Varios intentos fueron hechos para predecir la cantidad total adsorbida y la composición de la fase adsorbida usando una de las ecuaciones de Glueckauf (11). Sin embargo se encontró que más datos eran necesarios para calcular el volumen de la capa molecular (monolayer) adsorbida para ambos componentes, para así poder usar la ecuación de Glueckauf. Sin embargo los datos fueron probados para ver si estos, según la siguiente ecuación general de Glueckauf;

$$\frac{\theta_1}{\theta_1^0} = \left(1 + \alpha \frac{\theta_2}{\theta_1} \right)^{m_1-1} \quad (12)$$

TABLA 6

Datos para la Curva Característica Única del Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor cuando el Film Adsorbido se considera estar a la temperatura de ebullición de los componentes.

$\frac{E_{C_3H_6}}{E_{C_3H_8}}$	Vol. Film Ads. de C_3H_6 en el P. E.	$\frac{E_{CO_2}}{P_{CO_2}}$	Vol. Film Ads. de CO_2 en el P. E.
-2838.0	6.32×10^{-3}	-3550.0	1.87×10^{-3}
-2460.0	8.35×10^{-3}	-3200.0	3.14×10^{-3}
-2286.0	10.40×10^{-3}	-3045.0	3.92×10^{-3}
-2041.0	13.12×10^{-3}	-2833.0	5.44×10^{-3}
-1868.0	15.75×10^{-3}	-2662.0	6.85×10^{-3}
-1732.0	17.55×10^{-3}	-2541.0	8.15×10^{-3}
-1622.0	21.35×10^{-3}	-2440.0	9.38×10^{-3}
-1529.0	26.0×10^{-3}	-2360.0	10.50×10^{-3}
Coeficiente Empírico de Afinidad para CO_2		≈ 1.095	
Coeficiente Empírico de Afinidad para C_3H_8		≈ 1.000	

TABLA 7

Datos para la Curva Característica Unica del Dióxido de Carbono y Propileno en Vácor cuando el Film Adsorbido es líquido a 30.0°C.

$\frac{\epsilon C_3H_6}{\beta C_3H_6}$	Vol. Film Ads. de Propileno a 30.0°C.	$\frac{\epsilon CO_2}{\beta CO_2}$	Vol. Film Ads. de CO_2 a 30.0°C.
-2838.0	6.80×10^{-3}	-2883.0	3.57×10^{-3}
-2460.0	9.42×10^{-3}	-2603.0	5.49×10^{-3}
-2280.0	11.07×10^{-3}	-2474.0	6.82×10^{-3}
-2041.0	13.92×10^{-3}	-2293.0	9.43×10^{-3}
-1868.0	16.63×10^{-3}	-2164.0	11.84×10^{-3}
-1732.0	19.26×10^{-3}	-2065.0	14.04×10^{-3}
-1622.0	22.46×10^{-3}	-1982.0	16.09×10^{-3}
-1529.0	27.26×10^{-3}	-1915.0	18.02×10^{-3}

$$\frac{\beta C_3H_6}{\beta CO_2} = 1.000$$

$$\frac{\beta C_3H_6}{\beta CO_2} = 1.340$$

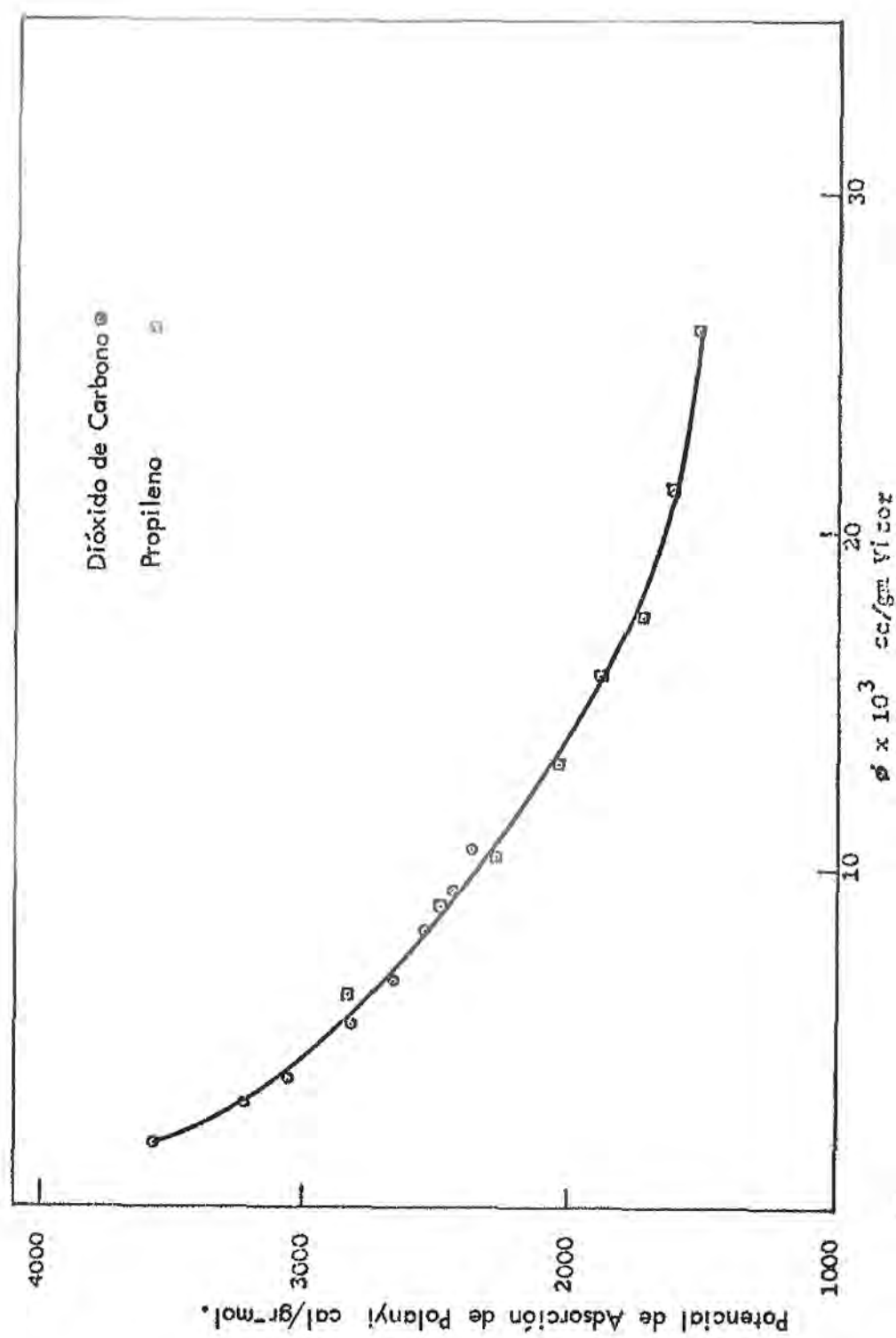


Fig. 17.- Curva Característica Única para el Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor cuando el Film Adsorbido está a la Temperatura de Ebullición de los Componentes.

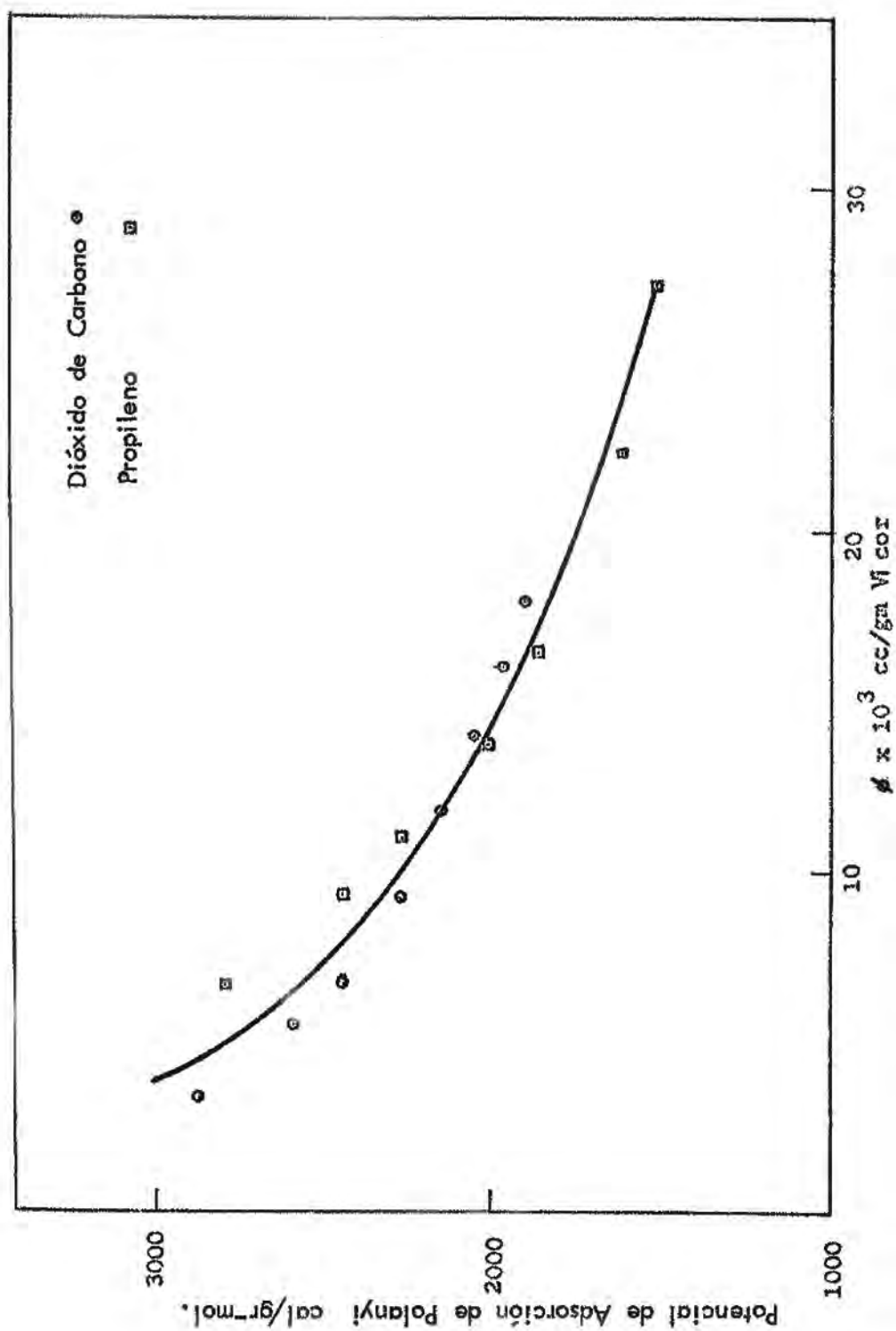


Fig. 18.- Curva Característica Única para el Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor cuando el Film Adsorbido es Líquido a 30.0°C.

TABLA 8

Predicciones para la Adsorción binaria de Dióxido de Carbono y propileno en Vicor cuando el Film Adsorbido se encuentra a la temperatura de ebullición de los componentes, usando la Teoría del Potencial de Polanyi.

Total Presión (mm Hg)	Fase Gaseosa en Equilibrio		Total mg moles Adsorbido por gm-Vicor	mg. mol Adsorbido		Fase Adsorbida en Equilibrio	
	y_{CO_2}	$y_{C_3H_6}$		N_{CO_2}	$N_{C_3H_6}$	x_{CO_2}	$x_{C_3H_6}$
200	0.524	0.476	0.115	0.0268	0.0882	0.766	0.234
300	0.523	0.477	0.150	0.0341	0.116	0.773	0.227
400	0.522	0.478	0.175	0.0389	0.136	0.779	0.221
500	0.520	0.480	0.201	0.0435	0.157	0.784	0.216
600	0.518	0.482	0.224	0.0475	0.177	0.788	0.212

TABLA 9

Predicciones para la Adsorción Binaria del Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor usando la extensión de la Teoría de Polanyi cuando el Film Adsorbido se asume líquido a 30.0°C.

Total Presión (mm Hg)	Fase Gaseosa en Equilibrio		Total moles Adsorbido por gr/Vicor	mg. mol Adsorbido			Fase Adsorbida en Equilibrio	
	γ_{CO_2}	$\gamma_{\text{C}_3\text{H}_6}$		N_{CO_2}	$\text{N}_{\text{C}_3\text{H}_6}$	X_{CO_2}	$\text{X}_{\text{C}_3\text{H}_6}$	
200	0.524	0.476	0.114	0.0515	0.0625	0.452	0.548	
300	0.523	0.477	0.154	0.0650	0.0890	0.422	0.578	
400	0.522	0.478	0.181	0.0725	0.109	0.399	0.601	
500	0.520	0.480	0.203	0.0775	0.125	0.381	0.619	
600	0.518	0.482	0.222	0.0815	0.140	0.365	0.635	

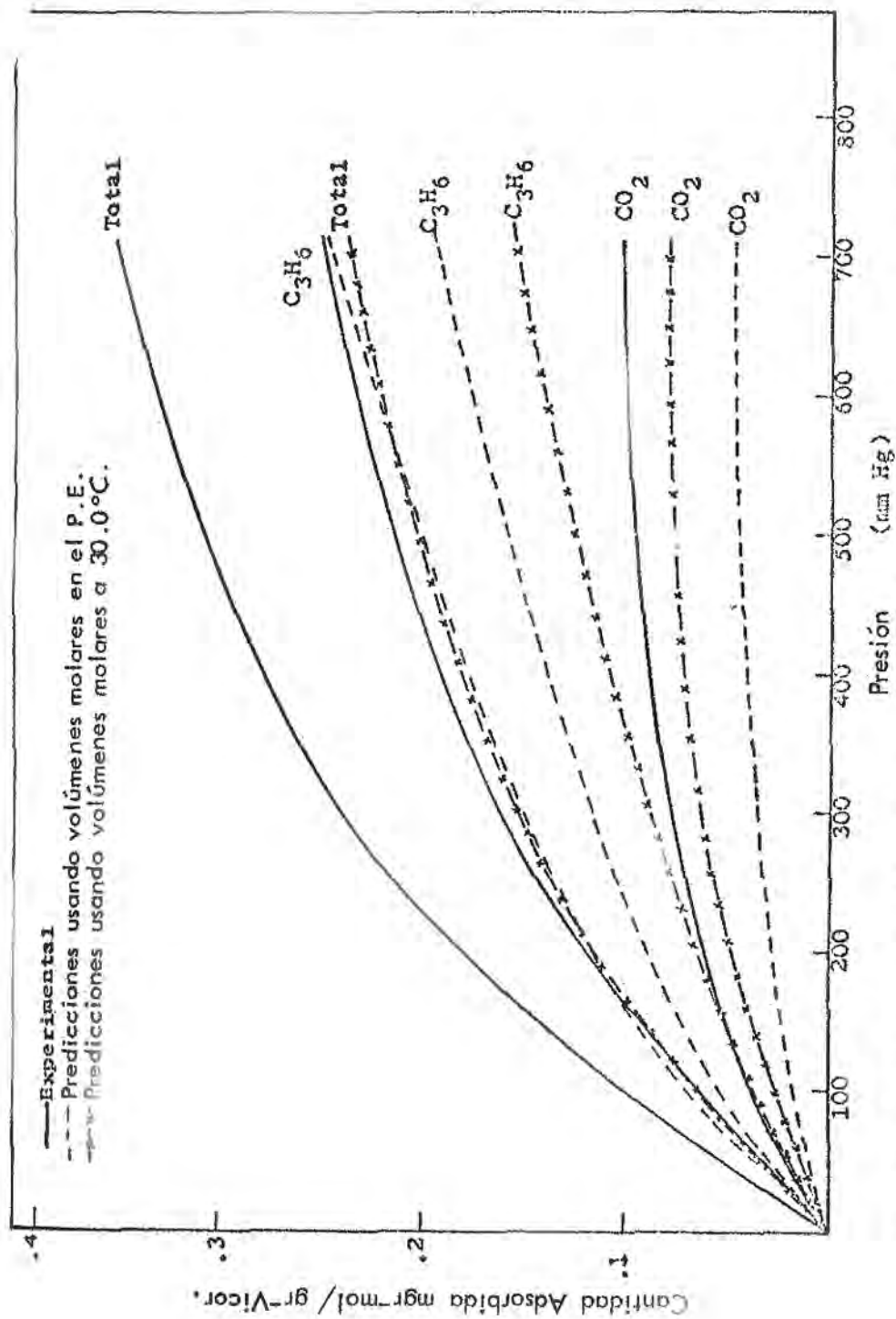


Fig. 19. "Predicciones de Adsorción Binaria de Dióxido de Carbono y Propileno en Vicor a 30.0°C usando la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi.

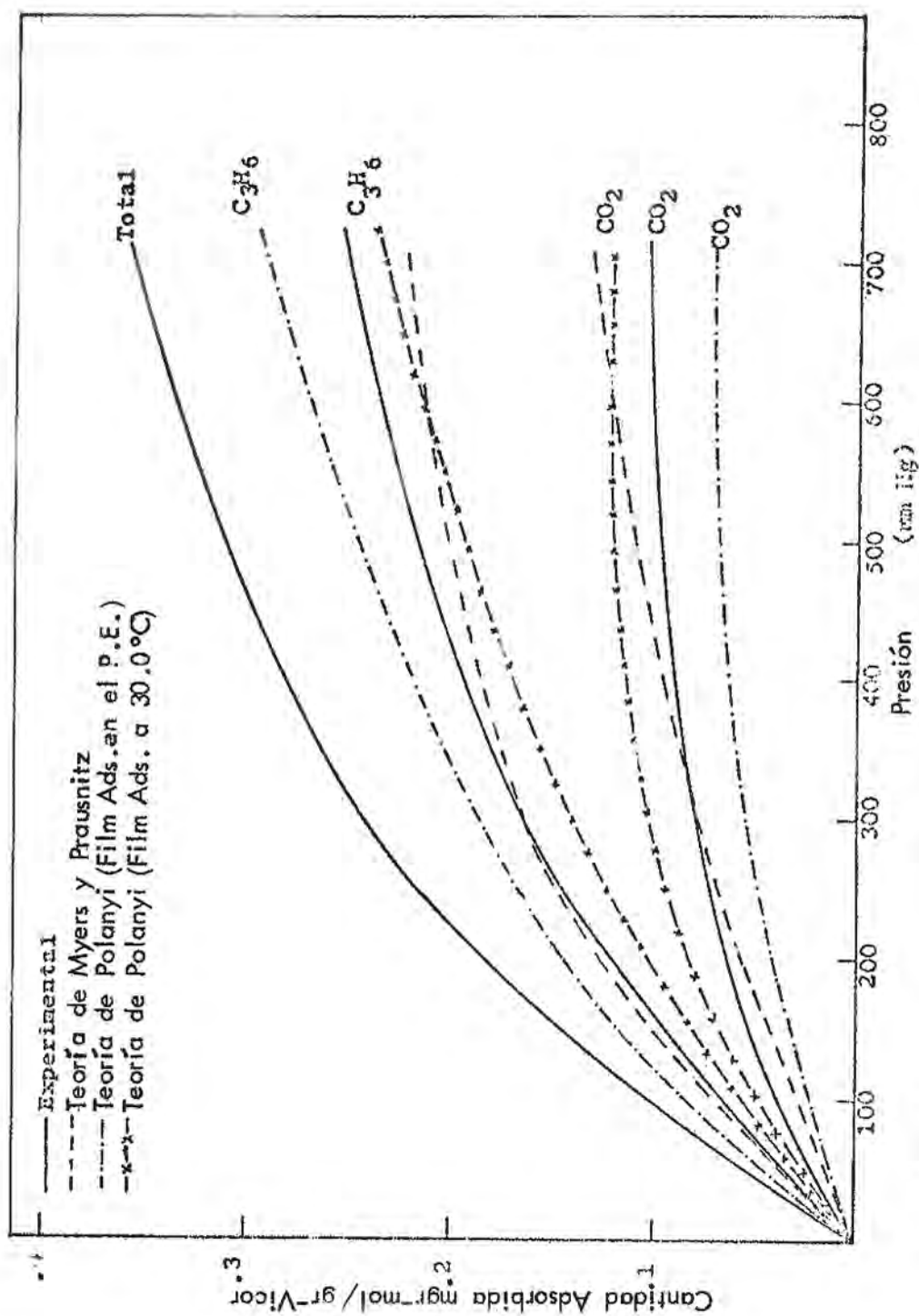


Fig. 20.- Comparación de la Adsorción Experimental Binaria con las predicciones hechas por las teorías de Myers y Prausnitz y la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi.

donde el componente 1 es el más débilmente adsorbido (en este caso el dióxido de carbono) . Rearreglando la ecuación 12

$$\left(\frac{N_1^0}{N_1} \right)^{1/1-m_1} = 1 + \frac{V_{m1}}{V_{m2}} \frac{N_2}{N_1} \quad (47)$$

El grafico $(N_1^0/N_1)^{1/1-m_1}$ versus N_2/N_1 , si los datos experimentales siguen la ecuación de Freundlich, debería producir una linea recta cuya pendiente seria V_{m1}/V_{m2} . El valor de la pendiente cuando el volúmen de la monolayer de dióxido de carbono y propileno son iguales es 0.785. Los datos utilizados son mostrados en la Tabla 10. La Figura 21 muestra los resultados de este test.

Los datos podrian seguir la ecuación de Glueckauf cuando la superficie del adsorbente esta cubierta en pequenísima proporción hasta la presión de 200 mmHg.

TABLA 10

Datos para probar la ecuación de Glueckauf

Total Pres. (mm Hg)	Cantidades Parciales Adsorbidas		Adsorción Pura $\frac{N^p \text{CO}_2}{N^p \text{CO}_2}$	$\frac{N^a \text{CO}_2}{N^p \text{CO}_2}$	$\frac{N^a \text{CO}_2}{N^p \text{CO}_2} \cdot \frac{1}{0.203}$	$\frac{N \text{C}_3\text{H}_6}{N^p \text{CO}_2}$
	$\frac{N^p \text{CO}_2}{N^p \text{CO}_2}$	$\frac{N^a \text{CO}_2}{N^p \text{CO}_2}$				
100	0.038	.062	0.038	1.001	.000	1.630
200	0.064	.117	0.066	1.031	1.163	1.830
300	0.080	.160	0.089	1.112	1.687	2.000
400	0.090	.190	0.110	1.223	2.695	2.114
500	0.097	.213	0.130	1.340	4.228	2.208
600	0.101	.233	0.148	1.466	6.580	2.310

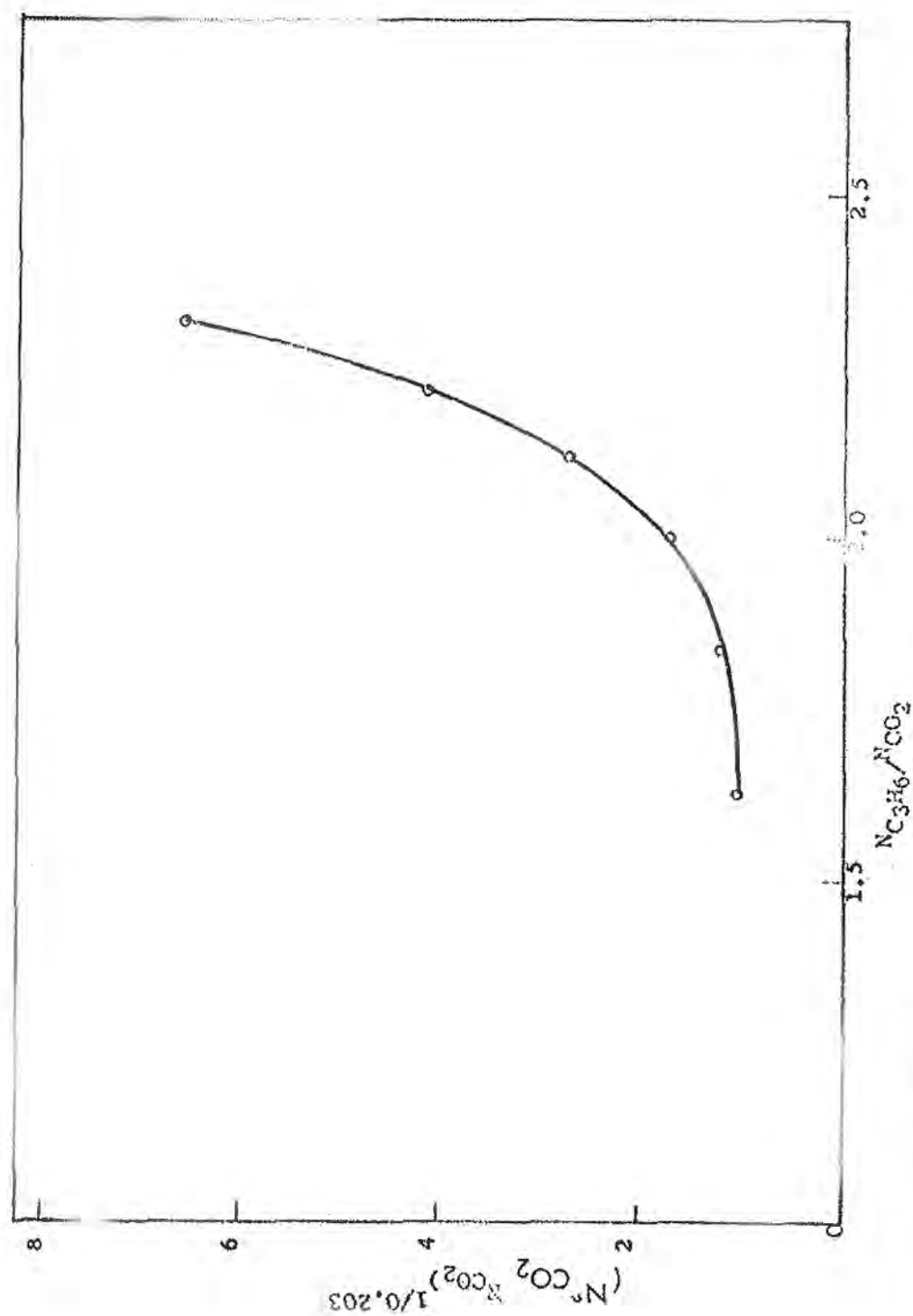


Fig. N . 21.- Correlación de los datos de Adsorción Binaria con una de las Ecuaciones de Glueckauf

CAPITULO V

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Calibración del Sistema Volumétrico de Adsorción.-

El volumen muerto del sistema volumétrico de adsorción varía ligeramente con la presión en el sistema. Esto es debido al desplazamiento del mercurio en el manómetro, con la presión. El error cometido en la calibración del volumen del sistema de adsorción fue menor de 0.5%. Esto produce un error de aproximadamente 3.0% en la determinación de las isothermas a presiones menores de 300 mm.Hg. y un error menor de 1.0% a presiones mayores de 300 mm.Hg.

Isothermas de adsorción de componentes puros.-

El método de limpieza (flushing) de la superficie del adsorbente (sugerido por Lewis et.al.(22)) ha sido aplicado con gran éxito en este trabajo. Las dos isothermas obtenidas fue posible reproducirlas.

La adsorción de dióxido carbono en Vicor poroso a 30.0 °C fue menor que la reportada por Kaser et. al. (17), como puede verse en la Figura 22. La diferencia en la adsorción del dióxido de carbono en los dos experimentos puede ser debido a la diferente clase de Vicor usado. El Vicor usado por Kaser tiene área específica aproximada de 200 metros cuadrados por gramo y un diámetro promedio de los poros de 50.4 Å. También la adsorción del propileno en vicor poroso a 30.0°C es menor que el reportado por Gilliland et.al., (10) a 40.0°C. La clase de Vicor usado en este experimento no fue reportado.

Adsorción Binaria.-

Los datos de adsorción binaria presentados en las Figuras 10 y 11 muestra cierta dispersión de algunos puntos en la cantidad total adsorbida. Esta dispersión es menor del 6.0% con respecto al promedio. La composición de la fase gaseosa mues

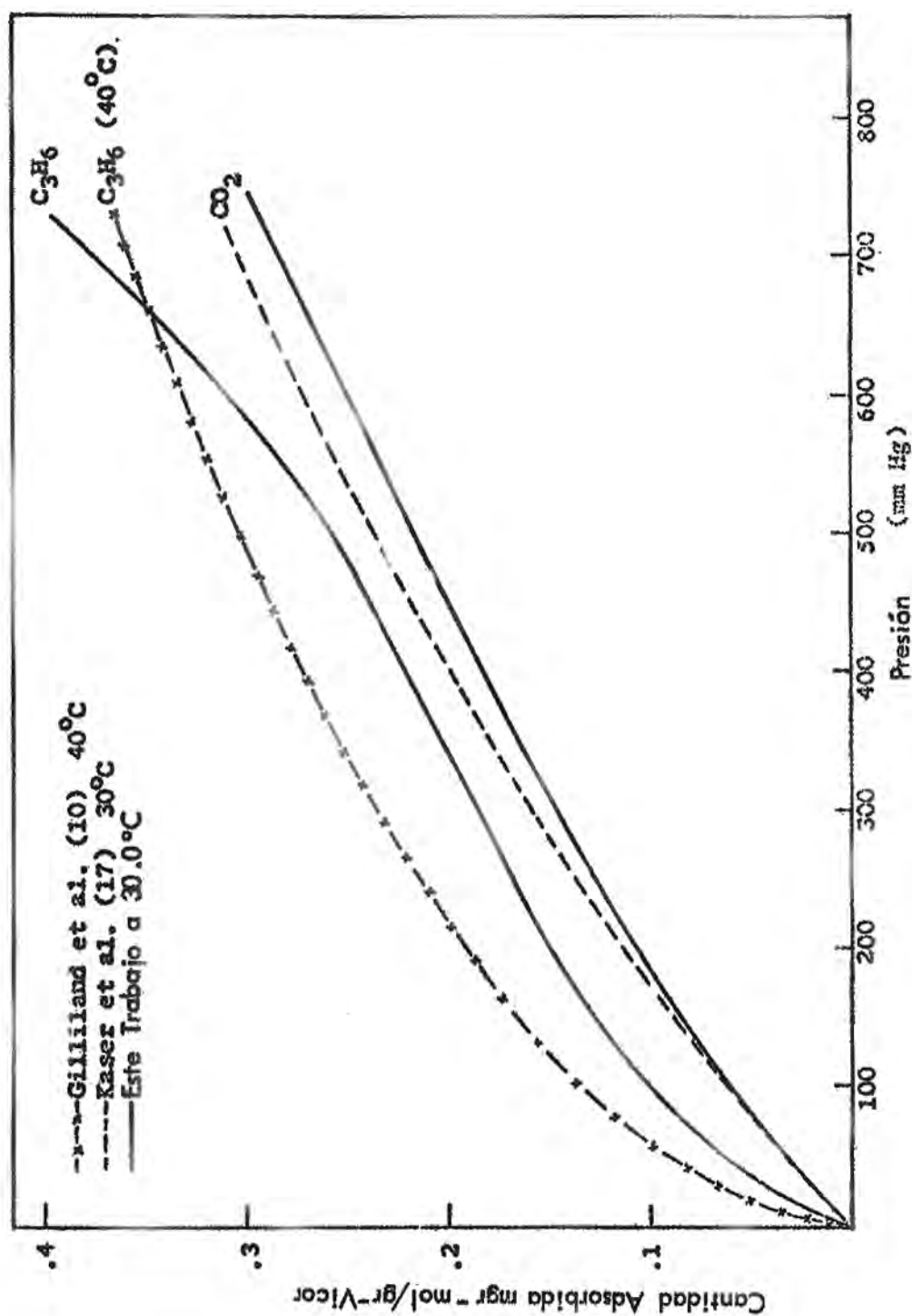


Fig. 22.- Isotherma de Adsorción de Dióxido de Carbono y Propileno a 30.0°C y 40.0°C.

tra una dispersión menor del 2% en la mayoría de los puntos. Sin embargo, los resultados de la composición de la fase adsorbida (Figura 12) muestra una dispersión que va en algunos casos hasta el 20.0% con respecto al promedio. La causa principal de esta dispersión tan grande se debe al aparato mismo. El volumen muerto, es decir el volumen de los gases que no son adsorbidos, es bastante grande comparado con el volumen de los gases adsorbidos. El volumen de los gases adsorbidos sólo representa a lo más el diez por ciento del total del volumen introducido en el sistema. Una dispersión del 2.0% en el análisis de cromatografía de gases es aumentada hasta 20% al calcular la composición de la fase adsorbida, debido al gran volumen muerto del sistema. La composición de la fase gaseosa en equilibrio es casi constante en todas las determinaciones, tiene una variación de la composición de propileno en la fase gaseosa en todos los experimentos fue de 47.4% a 48.7%

PREDICCIONES TEORICAS

Las predicciones teóricas de adsorción binaria, usando la Teoría de la Solución Ideal adsorbida y la extensión de la Teoría de Polanyi, fueron hechas asumiendo que la composición de la fase gaseosa fue igual a la encontrada experimentalmente. La razón de esta asunción fue explicada anteriormente.

Teoría de la Solución Ideal Adsorbida.-

La teoría de Myers y Prausnitz (26) es la única teoría que pudo ser aplicada directamente sin usar ninguna otra asunción, excepto la de la composición de la fase gaseosa. Las cantidades totales adsorbidas, predichas usando esta teoría, fueron menores que las obtenidas experimentalmente. Esto puede verse en la Figura 14. Las mejores predicciones de las cantidades totales adsorbidas fueron obtenidas asumiendo que la adsorción de dióxido de carbono y propileno en una adsorción binaria es independiente de la presencia del otro componente de la mezcla. Sin embargo, las predicciones de la composición de la fase adsorbida, usando la misma asunción, difiere bastante de los resultados experimentales como puede verse en la Figura 23. Estas últimas predicciones sugieren que la fase adsorbida no es una solución ideal como es asumido en

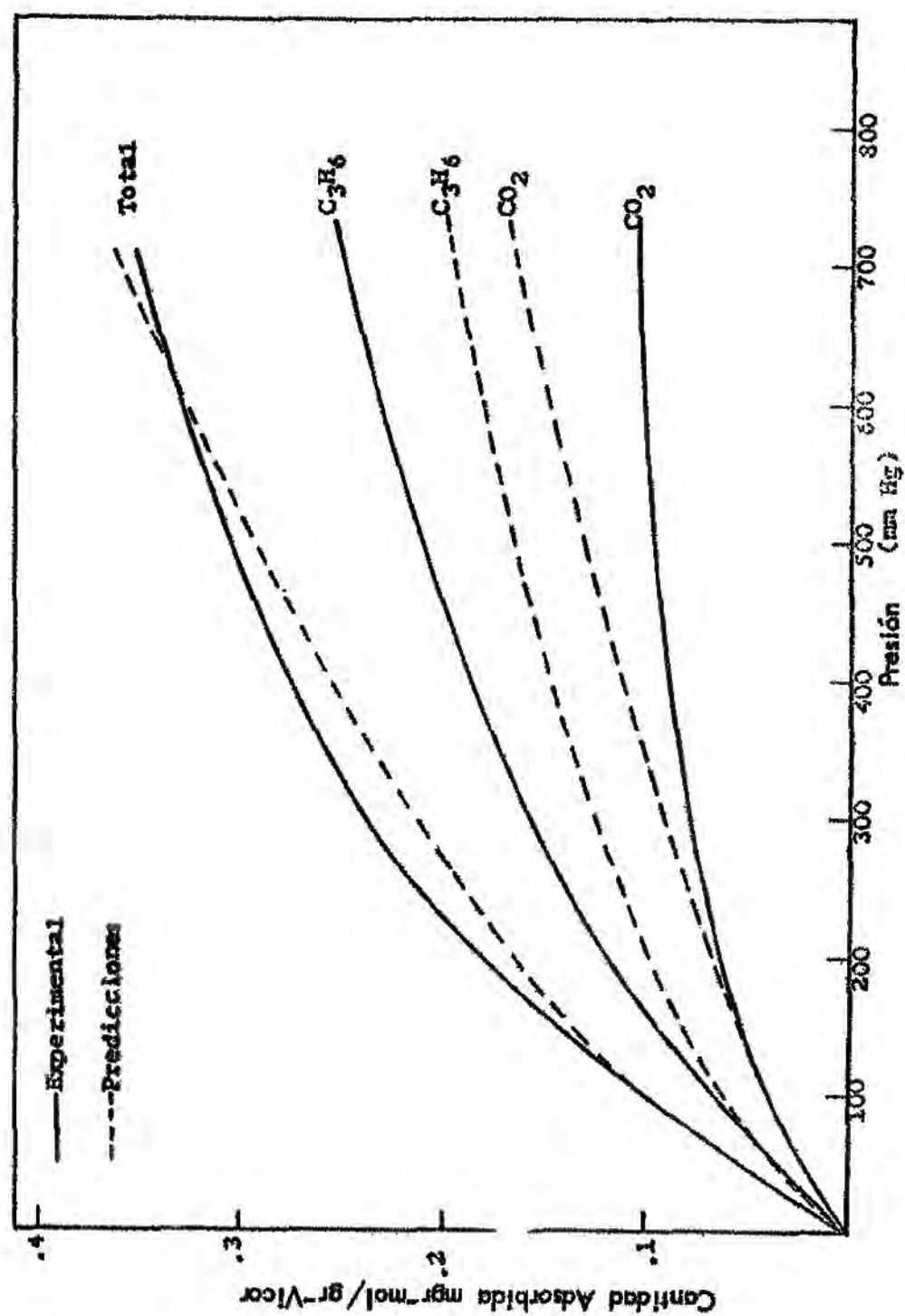


Fig. 23.- Predicción de la Adsorción Binaria de Dióxido de Carbono y Propileno cuando se asume que los componentes se comportan independientemente de la presencia del otro componente.

la Teoría de Myers y Prausnitz (26). Varios intentos fueron hechos para calcular los coeficientes de actividad de adsorción (siguiendo el método sugerido también por Myers y Prausnitz (26) para ser usados en la ecuación de Raoult y de esta manera obtener mejores predicciones. Sin embargo se encontró que eran necesarios más datos.

La composición de la fase adsorbida, predecida por la Teoría de Myers y Prausnitz, varía para el propileno de 70.5% a 64.0% mientras que la composición experimental de propileno en la fase adsorbida varía de 64.0% a 70.5%. Aunque ambas casos tienen el mismo rango de variación, (Figura 12). Las curvas de la composición de la fase adsorbida tienen tendencias opuestas. Sin embargo puede observarse que las predicciones de la composición de la fase adsorbida (usando la Teoría de Myers y Prausnitz) se encuentran entre los puntos obtenidos experimentalmente. Esto puede observarse también en la Figura 21 donde la cantidad total adsorbida para todas las predicciones se asumió que es igual a las obtenidas experimentalmente, y que las isotermas parciales han sido calculadas con los valores predecidos por las dos teorías usadas.

La diferencia entre los resultados experimentales y las predicciones puede ser debido a la suposición de que la fase adsorbida es una solución ideal, lo cual probablemente no es cierto para el caso del dióxido de carbono y propileno.

Teoría del Potencial de Polanyi.

Para aplicar la extensión de la Teoría del potencial de Polanyi hecha por Grant y Manes (13) se tuvieron que hacer dos asunciones adicionales. Estas asunciones se refieren a la manera en que el volumen del film adsorbido es calculado. Cada suposición produce una serie diferente de predicciones. Las predicciones de las cantidades totales adsorbidas usando ambas asunciones (esto es, primero, el film adsorbido se considera que se encuentra al punto de ebullición de ambos componentes, y segundo se asume que el film adsorbido es líquido a la temperatura de 30.0°C) son aproximadamente iguales en ambos casos. Sin embargo estas predicciones son menores que las experimentales y que las predicciones hechas con la Teoría de Myers y Prausnitz.

Las predicciones de la composición de la fase adsorbida usando la Teoría del Potencial de Polanyi difieren bastante de los resultados experimentales. Cuando se asu

mió que el film adsorbido estaba a la temperatura de ebullición de los componentes, la composición del propileno en la fase adsorbida variaba de 76.6% a 78.0% mientras que la experimental variaba de 64.0 a 70.5%. Cuando se asumió que el film adsorbido era líquido a la temperatura de 30.0°C las predicciones de la composición del propileno en la fase adsorbida variaba de 54.0% a 63.5%. Las Figuras 12. y 21 muestran que las composiciones experimentales de la fase adsorbida se encuentran entre las dos clases de predicciones hechas con la Teoría del Potencial de Polanyi.

Esto significa que asumiendo una temperatura apropiada del film adsorbido, la Teoría del Potencial de Polanyi puede predecir los resultados experimentales. La composición de la fase adsorbida es predecida con un error menor al 7% cuando se asume un promedio en el volumen molar entre el punto de ebullición y la temperatura de 30.0 °C para el dióxido de carbono y propileno separadamente. (Figura 24).

La extensión de Grant y Manes de la teoría del Potencial de Polanyi establece que el film adsorbido debe ser líquido a la temperatura en la cual su presión de vapor es la presión de equilibrio de los componentes. Esto no pudo ser aplicado en este estudio debido que a las presiones trabajadas el dióxido de carbono era sólido o gaseoso. Como en el caso de la Teoría de Myers y Prausnitz, la extensión de Grant y Manes asume que el film adsorbido es una solución ideal. Esto como fue expresado anteriormente no es cierto en este caso. Esto podría ser la causa de las diferencias entre los resultados experimentales y de las predicciones de la Teoría del Polanyi, como también el hecho de que las temperaturas asumidas en el cálculo del volumen de film adsorbido no fueron las correctas.

Ecuación de Glueckauf.-

Debido a la falta de datos suficientes para calcular el volumen de la monocapa de dióxido de carbono y propileno, las ecuaciones de Glueckauf no fueron usadas para predecir las composiciones de la fase adsorbida y las cantidades totales adsorbidas. Sin embargo los resultados experimentales fueron probados con la ecuación(12) o su equivalente (41) dadas por Glueckauf. El gráfico de $N^{\circ}\text{CO}_2 / N_{\text{CO}_2}$ versus $N_{\text{C}_3\text{H}_6} / N_{\text{CO}_2}$ ($N^{\circ}\text{CO}_2$ es la cantidad adsorbida de dióxido de carbono puro

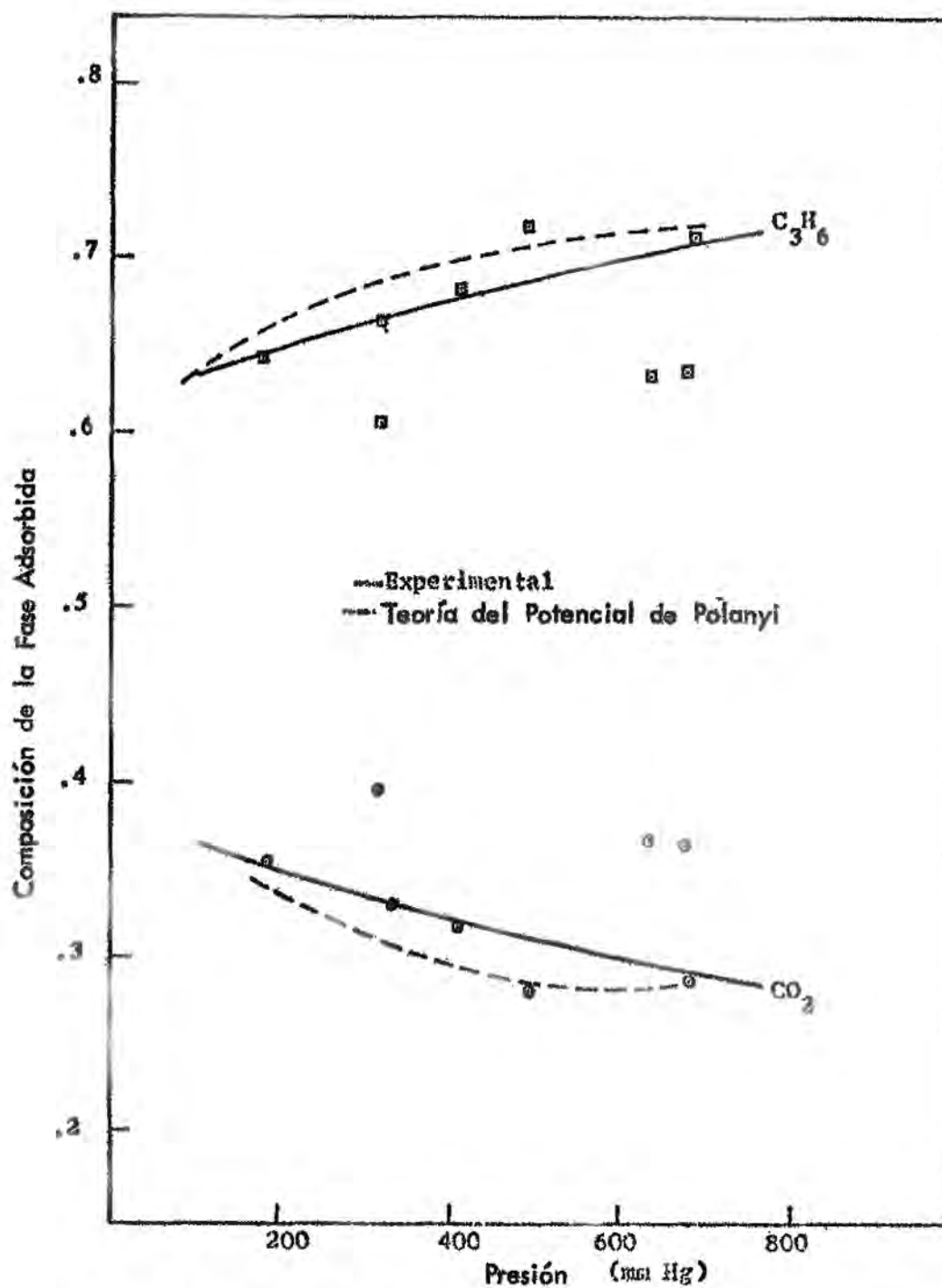


Fig. 24.- Predicciones de la Composición de la Fase Adsorbida usando la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi cuando el Film Adsorbido tiene una Densidad Promedio entre las densidades de los componentes en el P.E. y a 30.0°C separadamente

a la presión parcial de equilibrio, $N_{C_3H_6}$ y N_{CO_2} las cantidades de propileno y dióxido de carbono adsorbidas en la adsorción binaria, respectivamente) debería producir una línea recta si los datos siguen la ecuación de Glueckauf (41). La pendiente de la línea recta se estimó que era del orden de 0.8. Como puede verse en la Figura 21 los datos solamente podrían seguir la ecuación de Glueckauf a presiones menores de 200 mm.Hg.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

Esta investigación ha conducido a las siguientes conclusiones :

- 1.- La adsorción del dióxido de carbono puro en Vicor poroso a 30.0°C sigue la ecuación de Freundlich para todo el rango de presiones estudiadas. La adsorción de propileno puro en el mismo adsorbente y a la misma temperatura no sigue la ecuación de Freundlich para todas las presiones estudiadas, sin embargo los datos pueden ser representados por una ecuación de Freundlich hasta los 500 mm.Hg.
- 2.- La teoría de Myers y Prausnitz es la técnica más fácil y que requiere menos data para predecir adsorción binaria.
- 3.- La Teoría de Myers y Prausnitz y la Extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi de Grant y Mares han sido incapaces de predecir las cantidades totales - adsorbidas en la adsorción binaria. De acuerdo con estas teorías la cantidad total adsorbida debe estar situada entre las cantidades adsorbidas de dióxido de carbono puro y propileno puro para una presión determinada.
Las cantidades totales adsorbidas fueron mayores que en el caso de los componentes puros.
- 4.- La cantidad total adsorbidas pueden predecirse en mejor forma asumiendo que el dióxido de carbono y el propileno se comportan en forma independiente de la - presencia del otro componente en la adsorción binaria.
- 5.- La Teoría de Myers y Prausnitz y la extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi también fallan en predecir la composición de la fase adsorbida. Sin embargo, de acuerdo con los resultados, la Extensión de la Teoría del Potencial de Polanyi es mucho mejor que la Teoría de Myers y Prausnitz para predecir la composición de la Fase adsorbida en adsorción binaria.

CAPITULO VII

RECOMENDACIONES

Las siguientes recomendaciones son presentadas con la esperanza de que ellas serán útiles en futuros experimentos.

Del Equipo.-

- 1.- Para incrementar la sensibilidad del aparato y obtener mejores resultados en adsorción binaria y de un sólo componente, dos importantes mejoras deben ser hechas.
 - a).- El volúmen del Sistema debería ser reducido tanto como se pueda, de tal manera que una muestra gaseosa pueda ser tomada sin dificultad.
 - b).- La cantidad de adsorbente a usarse en futuros experimentos deberá incrementarse tanto como el equipo lo permita. Este experimento usó alrededor de 6.0 gm. de vicor poroso.
- 2.- El método usado para tomar la muestra gaseosa del sistema para la columna de cromatografía de gases deberá ser mejorado para eliminar la presencia de trazas de aire o cualquier otro gas en la mezcla gaseosa. El mejor método podría ser una conexión directa entre el sistema volumétrico y la columna de cromatografía de gases.
- 3.- Un motor más potente deberá ser usado para agitar el sistema volumétrico de adsorción.

De Estudios Adicionales.-

- 4.- Más estudios en adsorción binaria con diferentes componentes deben ser hechos para probar la Extensión de la teoría del Potencial de Polanyi.
- 5.- Para hacer una mejor aplicación de la Teoría de Myers y Prausnitz y de la Extensión de la teoría del Potencial de Polanyi, en estudios futuros, se debe obtener data adicional para calcular los coeficientes de actividad de los componen-

tes de la solución adsorbida siguiendo el método sugerido por Myers y Prausnitz (26). Estos cálculos indicarían si la solución adsorbida es ideal o no.

- 6.- Debido a que las teorías de adsorción binaria han sido probadas muy poco, más experimentos en adsorción binaria, sobre un amplio rango de presiones y diferentes composiciones de la fase gaseosa, deben ser hechos.

REFERENCIAS

1. Arnold, J. R. J. Am. Chem Soc. 71, 104 (1949).
2. Berenyi, L. Z. Phys. Chem. 94, 628, (1920).
3. Briegleb, G. and Scholze, H. Monatsh. 85, 731 (1934).
4. Brunauer, S. "The Adsorption of Gases and Vapors," Princeton University Press, Princeton (1942).
5. Brunauer, S., Emmett, P., and Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1939).
6. Bussey, B., Ind. & Eng. Chem. Fund. 5, 133 (1966).
7. Cook, W., and Basoadjian, D. Can. J. Chem Eng. 42, 146 (1964).
8. Dubini, M. M., and Timofeer, D. P. R. Acad. Sci. U.R.S.S. 54, 701 (1946).
9. Freundlich, H. "Colloid and Capillary Chemistry," Methuen, London (1926).
10. Gilliland, E., Baddour, F., Russell, J. AIChE 4, 90 (1958).
11. Glueckauf, E. Trans Faraday Soc. 49, 1066 (1953).
12. Godward, F., and Polanyi, H. Z. Phys. Chem. A 132, 363 (1928).
13. Grant, R.J., and Manes, H. Ind. & Eng. Chem. Fund. 5, 491 (1966).
14. Hayward, D., and Trapnell, B. "Chemisorption," Butterworths & Co., Washington (1964).
15. Hill, T. L., J. Chem. Phys. 14, 268 (1946).
16. Hill T. L., "Advances in Catalysis" Vol. 4. Academic Press, New York (1956).
17. Kaser, D. L., Rutz, L. O., and Kumermayer, J. J. of Chem. Eng. Data, 7, 211 (1962).
18. Kidnay, A. J., and Myers, A. M. AIChE J. 12, 981 (1966).

19. Longmuir, I. J. Am. Chem. Soc. 40, 1351 (1919).
20. Lewis, W., Gilliland, R., Chartow, B., and Cadogan, W.
Ind. & Eng. Chem. 42, 1362 (1950).
22. Lewis, W., Gilliland, R., Chartow, B., and Hoffman W.
J. Am. Chem. Soc. 72, 1153 (1950)
23. Lowry, H., and Oimstead, P. J. Phys Chem. 31, 1601 (1927).
24. Markham, E. C., and Benton, A.F. J. Am. Chem. Soc. 53, 497
(1931).
25. Myers, A. L. Ind. & Eng. Chem. 60, 45 (1966).
26. Myers, A. L., and Prausnitz, J. M. AIChE J. 11, 121 (1965).
27. Payne, H., Sturdevant, G., and Leian, T. Ind. & Eng. Chem.
Fund. 1, 363 (1969).
28. Polanyi, M. Verh Deut Physik Ges. 15, 55 (1916).
29. Polanyi, H. Z. Electrochem. 26, 371 (1928).
30. Svanks, Karl. Ph. D. dissertation, 1966, The Ohio State Univ.
31. Thornton, A. Ph. D. dissertation, 1968, The Ohio State Univ.
32. Young, D., and Crowell A. "Physical Adsorption of Gases,"
Butterworth & Co., London (1962).