

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Quimisorción de CO₂ sobre óxido de escandio

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Luis García Fierro

DIRECTOR:

Jesús Alberto Pajares Somoano

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

TI
514
GAR



**QUIMISORCION DE CO₂
SOBRE OXIDO DE ESCANDIO**

*

TESIS

para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
por
JOSE LUIS GARCIA FIERRO

*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro ... 05953...

INSTITUTO DE CATALISIS Y PETROEQQUIMICA, 616344205
(C. S. I. C.) 638062628

- Madrid, Junio de 1976

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Adsorción del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del C. S. I. C. , bajo la dirección del Dr. Jesús A. Pajares Somoano.

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Jesús A. Pajares Somoano, Director de este trabajo; al Dr. Juan F. García de la Banda, Director del Instituto Nacional de Química y al Dr. Gojko Kremeníć Orlandini, Director del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica por todas las facilidades recibidas para realizar el presente trabajo.

También quiero agradecer a D. Apolo Gómez Morillas su colaboración en la identificación de especies adsorbidas por espectroscopía infrarroja; al Prof. J. Fraissard de la Universidad de Paris VI, por la buena acogida de que he sido objeto en sus laboratorios y a los Directores de los Institutos de Optica y Edafología del C. S. I. C., alguna de cuyas técnicas ha sido utilizada en el estudio textural.

Finalmente, deseo hacer constar que durante el período de realización de la presente Memoria he disfrutado de una Beca del Plan de Formación de Personal Investigador con cuya ayuda ha sido posible la realización de este trabajo.

A mis padres

INDICE

INDICE

INTRODUCCION

	<u>Págs.</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
I. 1. <u>CRONOLOGIA Y PROBLEMATICA DEL SISTEMA DIOXI- DO DE CARBONO/OXIDO DE ESCANDIO</u>	1
I. 2. <u>OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO</u>	6
II. <u>PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL Sc₂O₃</u>	9
II. 1. <u>EL ION Sc³⁺</u>	9
II. 2. <u>ESTRUCTURA CRISTALINA</u>	9
II. 3. <u>OTROS COMPUESTOS OXIDOS</u>	12
II. 4. <u>PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS</u>	13
II. 5. <u>SOLUBILIDAD Y REACTIVIDAD SUPERFICIAL</u>	15

PARTE EXPERIMENTAL

III. <u>CARACTERIZACION DEL OXIDO DE ESCANDIO UTILIZADO. ESTRUCTURA, TEXTURA Y SUPERFICIE</u>	18
III. 1. <u>MATERIAL DE PARTIDA</u>	19
III. 2. <u>DIFRACCION DE RAYOS X. ESTRUCTURA CRISTALI- NA</u>	19

	<u>Págs.</u>
III. 3. <u>MICROSCOPIA DE "SCANNING". HETEROGENEIDAD</u>	20
III. 4. <u>MICROSCOPIA ELECTRONICA. DETERMINACION DEL TAMAÑO DE GRANO</u>	22
III. 5. <u>SUPERFICIE ESPECIFICA BET</u>	29
III. 6. <u>POROSIMETRIA. VOLUMEN DE POROS</u>	29
III. 7. <u>ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO</u>	31
III. 8. <u>ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL</u>	33
III. 9. <u>GRUPOS HIDROXILOS SUPERFICIALES. EVOLUCION E IDENTIFICACION POR ESPECTROSCOPIA IR</u>	33
III. 10. <u>GELIFICACION Y DESCOMPOSICION TERMICA</u>	39
III. 11. <u>IDENTIFICACION DE LOS GRUPOS HIDROXILOS POR RMN</u>	44
III. 12. <u>PREPARACION DE MUESTRAS</u>	46
III. 13. <u>GASES UTILIZADOS</u>	46
IV. <u>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	48
IV. 1. <u>APARATO GRAVIMETRICO DE ADSORCION</u>	48
IV. 2. <u>ELECTROBALANZA CAHN RG</u>	50
IV. 2. 1. <u>Principio de operación</u>	52
IV. 2. 2. <u>Calibrados</u>	54

	<u>Págs.</u>
IV. 3. <u>CELULA DE ADSORCION</u>	57
IV. 4. <u>CORRECCIONES</u>	59
IV. 4. 1. <u>Flujo termomolecular</u>	59
IV. 4. 1. 1. <u>Determinación del efecto termomolecular del</u> <u>CO₂ a temperaturas elevadas conforme al mé</u> <u>todo relativo</u>	62
IV. 4. 1. 2. <u>Cambios de peso</u>	65
IV. 4. 2. <u>Corrientes de convección</u>	68
IV. 4. 3. <u>Asimetría</u>	70
IV. 4. 4. <u>Vibraciones</u>	72
IV. 4. 5. <u>Otros efectos</u>	73
IV. 5. <u>ESPECTROSCOPIA IR DE LAS ESPECIES ADSORBI-</u> <u>DAS</u>	74
IV. 5. 1. <u>Células IR</u>	75
IV. 6. <u>PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTAL</u>	78
IV. 6. 1. <u>Datos de equilibrio</u>	78
IV. 6. 2. <u>Datos cinéticos</u>	79
V. <u>ENERGETICA DE LA ADSORCION DE CO₂ SOBRE OXIDO DE</u> <u>ESCANDIO</u>	81
V. 1. <u>ISOTERMAS Y RECUBRIMIENTOS</u>	81
V. 2. <u>ISOBARAS DE ADSORCION</u>	85

	<u>Págs.</u>
V. 3. <u>IDENTIFICACION POR ESPECTROSCOPIA IR</u>	88
V. 4. <u>ISOSTERAS Y COLORES DE ADSORCION</u>	94
V. 5. <u>ENTROPIAS DE ADSORCION</u>	99
V. 5. 1. <u>Modelo móvil</u>	101
V. 5. 2. <u>Modelo inmóvil</u>	107
V. 6. <u>AJUSTE A MODELOS DE ADSORCION</u>	113
V. 6. 1. <u>Modelo de Freundlich</u>	115
VI. <u>CINETICA DE LA QUIMISORCION DE CO₂ SOBRE Sc₂O₃</u>	123
VI. 1. <u>TOMA DE DATOS CINETICOS</u>	126
VI. 2. <u>EFFECTOS DE LA PRESION</u>	132
VI. 2. 1. <u>Influencia de la presión sobre las velocidades ini-</u> <u>ciales de adsorción</u>	134
VI. 2. 2. <u>Influencia de la presión sobre las cantidades ad-</u> <u>sorbidas en equilibrio</u>	140
VI. 3. <u>COEFICIENTE DE "STICKING"</u>	142
VI. 4. <u>EFFECTOS DE LA TEMPERATURA</u>	144
VI. 4. 1. <u>Análisis de los resultados experimentales</u>	146
VI. 5. <u>INFLUENCIA DEL ESTADO DE HIDROXILACION SU-</u> <u>PERFICIAL</u>	150
VI. 6. <u>ECUACIONES CINETICAS</u>	155

	<u>Págs.</u>
VI. 7. <u>LEY CINETICA DE QUIMISORCION PARA EL SISTE-</u>	
<u>MA CO₂/Sc₂O₃</u>	159
VI. 7. 1. <u>Datos integrales. Presion</u>	164
VI. 7. 2. <u>Datos integrales. Temperatura</u>	170
VI. 7. 3. <u>Velocidades de adsorción</u>	173
VI. 7. 4. <u>Potenciales de avance y tiempo t_{1/2}</u>	177
VI. 7. 5. <u>Hidroxilacion superficial</u>	181
VI. 8. <u>CONSIDERACIONES FINALES</u>	185
VII. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	190
VIII. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	196

INTRODUCCION

I . INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

I. 1. CRONOLOGIA Y PROBLEMATICA DEL SISTEMA DIOXIDO DE CARBONO/OXIDO DE ESCANDIO

En la presente Memoria se describe un estudio experimental sobre la energética y la cinética de adsorción del dióxido de carbono sobre el óxido de escandio. Trabajos de adsorción vienen desarrollándose en el actual Instituto de Catálisis desde hace unos quince años y un enfoque serio hacia la organización de un grupo que trabaje exclusivamente en este campo de la Química Física data ya del año 1968. Su objetivo principal fué, en principio, aparte de mantener un cierto porcentaje de investigación fundamental propia en Qumisorción, servir de apoyo a los otros trabajos sobre procesos catalíticos desarrollados dentro del Instituto, con la medida de recubrimientos de catalizadores por reactantes y productos, determinación de isotermas y velocidades de adsorción, información sobre datos termodinámicos -calores y entropías de adsorción- y desarrollo de métodos para la identificación de las especies químicas que reactantes y productos forman en la fase adsorbida.

Los equilibrios de adsorción de hidrógeno y oxígeno sobre Cr_2O_3 y la adsorción de oxígeno sobre ZnO fueron proble-

mas cuyo estudio se atacó en estos primeros trabajos. Sin embargo, a pesar de que se consiguieron los objetivos pretendidos, el estudio de estos sistemas presenta una serie de inconvenientes, extensivos a un porcentaje muy alto de sistemas sólido-gas, que hace que los datos obtenidos y el estudio de las leyes que rigen la adsorción tenga una importancia relativa, pues dependen en gran parte del estado de la superficie del sólido en estudio, que a menudo cambia dentro del propio experimento que se realiza. Así, el ZnO, en condiciones no oxidantes, es poco estable, perdiendo fácilmente oxígeno de la red y convirtiéndose en un compuesto ZnO_{1-x} no estequiométrico, x, el grado de no estequiometría, dependiendo enormemente de las condiciones ambientales de presión y temperatura. Y la adsorción sobre el Cr_2O_3 presenta el inconveniente de que el catión puede tomar valencias variables entre 2 y 6, con los consiguientes cambios de estequiometría -oxígeno en exceso- y de propiedades de superficie. En consecuencia, en este tipo de estudio hay que definir muy bien el estado del sólido en las condiciones de trabajo, y los resultados obtenidos en trabajos de adsorción permiten extrapolación de sus conclusiones solamente a aquellos casos en que el sólido se encuentra en condiciones similares.

Con esta experiencia se pretendió cambiar al estudio de sistemas gas-sólido en los que el sólido presentase caracteres particularmente estables, su superficie no dependiendo en lo posible

del pretratamiento ni de las condiciones ambientales. Con estas premisas se comenzó el estudio de la adsorción de diversos gases sobre el óxido de escandio, Sc_2O_3 . Este compuesto tiene la ventaja de que el catión Sc^{3+} presenta siempre la misma valencia; con 2500°C , su punto de fusión es el más elevado entre los óxidos de los metales de transición 3d; de color blanco, con una banda de energías prohibidas del orden de 6 eV, presenta características típicas de un aislador muy fuerte, como la alúmina. Su estructura cristalina, cúbica tipo C, es isomorfa con los óxidos de las tierras raras, con los que normalmente se encuentra asociado en la naturaleza.

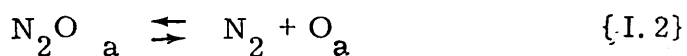
Como adsorbente y catalizador el Sc_2O_3 es prácticamente desconocido. Algunos ensayos sobre su papel como catalizador en la deshidratación de alcoholes habían sido realizados por investigadores rusos (1, 2), estando recogidos en el libro "Catalysis by Non-Metals", de Krilov (3). Un artículo sobre el mismo tema, de la escuela occidental, fue presentado en el V Congreso Internacional de Catálisis, en 1972, por Mc Caffrey y col. (4). La química del ion Sc^{3+} , estudiado poco extensamente en "The Chemistry of Yttrium and Scandium" de Vickery (5), ha sido puesta al día recientemente en el libro "Scandium" de Horovitz y col. (6). Sin embargo, sus características como adsorbente y catalizador siguen sin ser estudiadas y en revisiones generales sobre el comportamiento de los óxidos 3d como catali-

zadores de hidro-deshidrogenación (7), oxidación (8), deshidrociclización (9), etc., el Sc_2O_3 aparece como un hueco en las series, de propiedades desconocidas.

Desde el año 1971, en que se comenzó a trabajar en el laboratorio sobre el Sc_2O_3 , se estudió la adsorción de CO , O_2 , CO_2 y N_2O y su papel como catalizador de la reacción de oxidación del monóxido de carbono y de descomposición del N_2O , el conjunto de trabajos constituyendo el núcleo de dos Tesis doctorales (10, 11) y de varios artículos (12-14). Del trabajo efectuado se desprende que el Sc_2O_3 es un mal activador de moléculas simples y un mejor adsorbente de moléculas polares, como el CO_2 , mostrando características no muy diferentes de las presentadas por la alúmina. Mientras que el O_2 , CO y N_2O se adsorben con recubrimientos muy bajos, incluso por debajo del 1% de la superficie disponible, la adsorción de CO_2 presenta recubrimientos elevados, p. ej., alrededor del 10%, incluso a temperaturas de unos cientos de grados centígrados. Isotermas de adsorción fueron estudiadas mediante un aparato volumétrico hasta una presión máxima de 1 Torr. Aunque se obtuvo información acerca de recubrimientos experimentales, isóbara, etc., faltó el extrapolar el estudio a condiciones de presión más altas, típicas de las utilizadas en experimentos cinéticos. Por otra parte faltaron datos para el estudio del comportamiento del calor de adsorción con el recubrimiento y por consiguiente, para

su buen ajuste a modelos. Un primer intento de acuerdo con el modelo de Langmuir no parecía demasiado lógico para un sólido que presenta, en general, características de un compuesto con una superficie típicamente heterogénea.

A la vez que se planteaba el aclarar los problemas relacionados con el estudio energético de la adsorción de CO_2 a partir de datos de equilibrio se pretendió por primera vez en el laboratorio el atacar el problema de la determinación de la velocidad de adsorción y del análisis de datos cinéticos de adsorción en general. Por primera vez se disponía de un sistema -una electrobalanza Cahn RG- que, con una sensibilidad máxima de 10^{-7} g., permitía seguir fácilmente los cambios de peso de una muestra por adsorción de CO_2 , molécula relativamente pesada. La balanza, acoplada a un sistema de volumen muerto grande, permite realizar experimentos a presión constante, cosa imposible con el sistema volumétrico disponible hasta entonces. El análisis de datos de velocidad de adsorción puede permitir la separación en pasos simples de un mecanismo de reacción, p. ej.:



por comparación entre las velocidades de reacción total y la velocidad de la etapa de adsorción del reactante, mientras que una separación entre los pasos {I. 1} y {I. 2} es imposible sin poseer datos sobre la velocidad de este último.

En resumen que se planteó el terminar el estudio del equilibrio de adsorción de CO_2 sobre el Sc_2O_3 para una vez analizado el sistema y con un buen conocimiento del mismo atacar el estudio de la cinética de adsorción del mismo sistema con miras a la obtención de datos reproducibles sobre la velocidad de adsorción en distintas condiciones de presión y temperatura; determinación de la energía de activación del proceso, si la hubiese, y estudio de las leyes cinéticas que rigen la adsorción en este sistema y su comparación con los modelos más usuales en el análisis cinético de sistemas gas-sólido. El conjunto de resultados de este trabajo se pretendió presentar en forma de Memoria como Tesis para aspirar al grado de Doctor en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, con arreglo a los objetivos que se detallan en el apartado siguiente.

I. 2. OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

Con arreglo al conocimiento que actualmente se dispone del Sc_2O_3 , y al estado del desarrollo del trabajo que en Químisorción se hace en el Instituto de Catálisis, se planteó el es-

tudio a realizar en tres etapas sucesivas:

1) Una etapa previa de estudios para una buena caracterización del Sc_2O_3 . Confirmación de su estructura cristalina y análisis de impurezas. Caracterización textural: superficie específica, tamaño de grano, porosidad, heterogeneidad, resistencia térmica, etc. Análisis de impurezas superficiales y estudio de la influencia de distintas condiciones de tratamiento sobre el estado de la superficie.

2) Estudio de la energética de la adsorción de CO_2 sobre Sc_2O_3 en un amplio intervalo de temperaturas y hasta presiones próximas a la presión normal, por determinación de isotermas e isóbaras. Cálculo de recubrimientos experimentales. Estudio de la isóbara e identificación de las especies químicas en la rama de Quimisorción, que es la que más interesa al laboratorio. Cálculo de calores de adsorción y variación con el recubrimiento. Determinación de entropías de quimisorción, poco utilizadas en el análisis de datos en el laboratorio, y análisis matemático de datos para estudio de modelos.

3) Como etapa completamente nueva en los estudios de adsorción realizados hasta ahora se planteó la determinación en el sistema $\text{CO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$ de velocidades de adsorción fiables. Su dependencia de la presión y de la temperatura. Determinación de la ley cinética que rige la velocidad de adsorción y ajuste de los resultados experimentales. Paralelo a este análisis es evidente que hay que poner un

cierto orden para la utilización de las diferentes leyes usadas en el campo de la cinética de adsorción gas-sólido, muy abandonado.

En los siguientes capítulos se describe el trabajo efectuado. En el Capítulo II, teórico, se termina la Introducción con una descripción de las propiedades físico-químicas más interesantes del Sc_2O_3 ; un capítulo sobre su estructura cristalina ha sido escrito ya por González de Prado (10). En el Capítulo III se describen los resultados obtenidos en la caracterización del Sc_2O_3 junto con las distintas técnicas utilizadas. En el Capítulo IV se da una revisión de la técnica gravimétrica de adsorción utilizada en este trabajo y de los procedimientos experimentales seguidos. El Capítulo V trata de los resultados obtenidos para el equilibrio de adsorción del CO_2 y el análisis detallado sobre todo de los correspondientes a la zona de Quimisorción. En el Capítulo VI se dan los resultados obtenidos para la velocidad de adsorción del CO_2 sobre el Sc_2O_3 , análisis de las leyes cinéticas y determinación de la ley cinética que rige el sistema. En los Capítulos VII y VIII se dan respectivamente, un breve resumen y conclusiones del trabajo realizado y una amplia bibliografía de libros y artículos científicos relacionados con el sistema.

II. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

DEL Sc_2O_3

II . PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL Sc_2O_3

II . 1 EL ION Sc^{3+}

La forma más común de ionización del escandio es el estado trivalente, Sc^{3+} , Los iones M^{3+} de los elementos de los grupos VA a VIIIA, Al^{3+} y Ga^{3+} , son más pequeños que el Sc^{3+} , mientras que los elementos del grupo IIIA, lantánidos y actínidos y los iones In^{3+} , Tl^{3+} , Sb^{3+} y Bi^{3+} son mayores.

El ión Sc^{3+} , aunque algo mayor que el Fe^{3+} - 0,885 Å frente a 0,69 Å del Fe^{3+} - sustituye con facilidad al Fe^{3+} de algunos compuestos como ferritas, garnieritas y espinelas. A pesar de su pequeño tamaño, el menor entre los elementos del grupo de las tierras raras, es el más básico de los iones trivalentes. Su favorable tamaño iónico justifica la formación de compuestos iónicos refractarios muy estables. Así el nitruro, ScN , es el compuesto iónico de escandio con punto de fusión más elevado, 2600°C; el Sc_2O_3 y el ScB_2 presentan puntos de fusión próximos, 2480 y 2250°C respectivamente. El carburo de escandio y titanio es el segundo material más duro después del diamante (6).

II . 2 ESTRUCTURA CRISTALINA

En condiciones ordinarias solamente existe un compuesto del Sc^{3+} con el oxígeno, en estado sólido, el óxido de escan

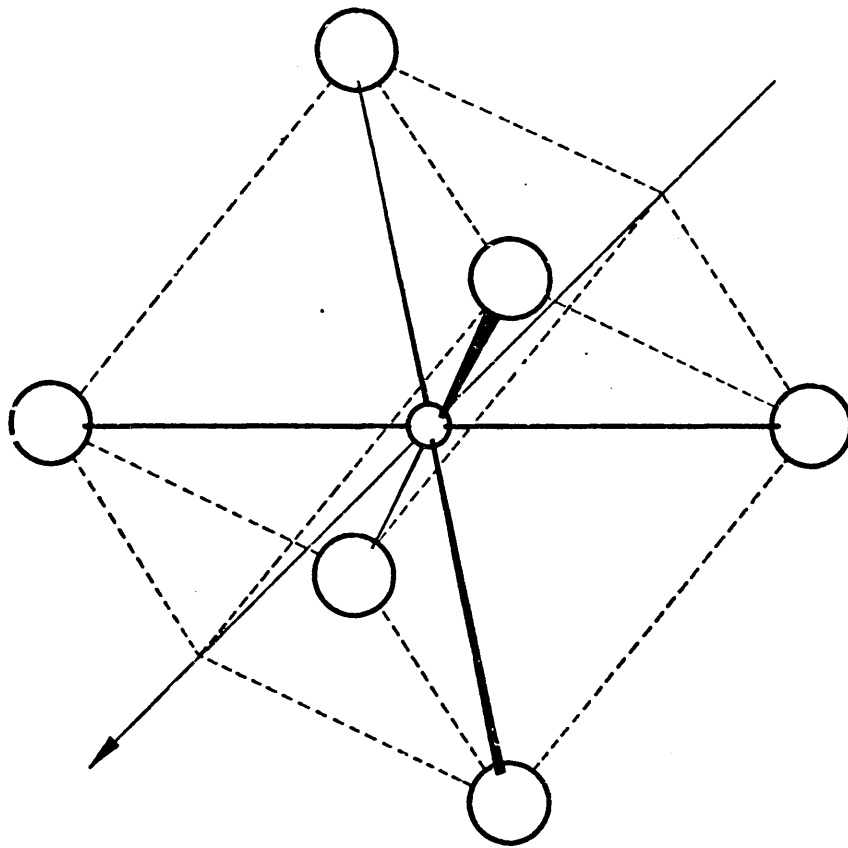
dio, Sc_2O_3 . Es un sólido de color blanco, isoestructural con los sexquióxidos de los lantánidos.

Su estructura cristalina ha sido elucidada por Milligan y col. (15) utilizando la técnica de difracción de neutrones. Presenta una simetría cúbica, tipo C, con un grupo espacial $T_h^7 - Ia3$ con simetría centrada en el cuerpo, propia de los óxidos de las tierras raras y cuyo representante más específico es el Tl_2O_3 (16).

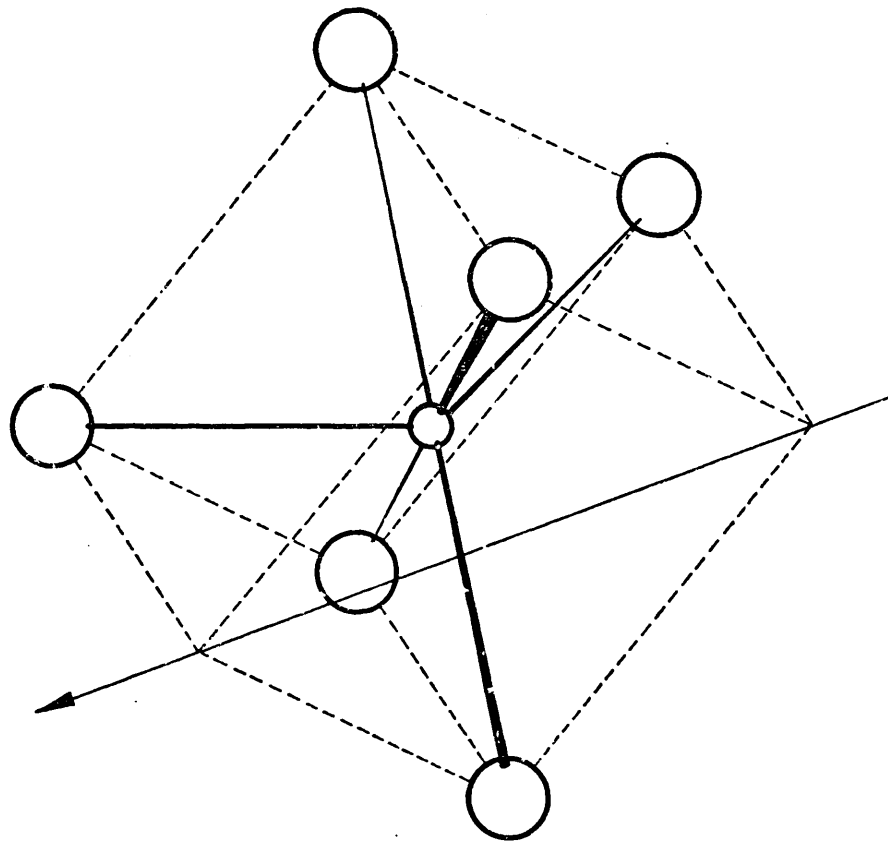
La estructura idealizada puede visualizarse a partir de un cubo en cuyo centro se encuentra el catión Sc^{3+} y en cada uno de los vértices una posición aniónica. De estas posiciones solamente aparecen ocupadas seis, incluso en el cero absoluto de temperaturas, quedando dos vacantes de anión, bien en la diagonal de cuerpo o en la diagonal de cara (Figura 1). Esta irregularidad se traduce en una ligera distorsión de la red cristalina; en el primero de los casos todas las distancias Sc - O se mantienen iguales a $2,15 \text{ \AA}$, mientras que en el segundo estas distancias agrupadas por parejas son distintas, a saber: $2,07$, $2,10$ y $2,14 \text{ \AA}$ (17).

Un compuesto subestequiométrico de color negro $\text{Sc}_2\text{O}_{3-x}$, tiene la misma estructura que el compuesto estequiométrico con una constante de red diferente (18, 19). De acuerdo con Young (19), tanto los óxidos estequiométricos como los no estequiométricos forman una serie continua de sólidos, $\text{Sc}_2\text{O}_{3-x}$, con \underline{x} compren

Sc_2O_3



I



II

Fig. 1

dido entre 0 - 0,11. Este óxido se forma en la oxidación inicial del metal, pero alcanza posteriormente la estequiometría al ser calentado en aire a temperatura elevada (20).

II . 3 OTROS COMPUESTOS OXIDOS

Un óxido de composición ScO, con estructura del NaCl, se ha preparado por reducción del Sc_2O_3 con silicio o magnesio (20), con carbono (21), y también con hidrógeno en presencia de monóxido de carbono (22) a presiones y temperaturas elevadas ($2000^{\circ}C$). En los dos primeros casos el carbono siempre está presente en el producto, ScO_xC_y , x variando entre 0,95 y 1,13 e y entre 0,03 y 0,05. Es dudoso que exista ScO en estado sólido, excepto en presencia de carbono, si bien ya no resulta un compuesto binario. La presencia de silicio puede estabilizar también el ScO.

Más recientemente Work y Eick (23) sugieren que el ScO preparado por Dufek y col., es un oxinitruro, ScO_xN_y . Un estudio electroquímico realizado por Vondrák y col. (24) muestra que en disolución de ácido sulfúrico el ScO se oxida a Sc^{3+} formando $Sc_2(SO_4)_3$ mientras que en disolución de NaOH el ScO es estable.

El diagrama de fases del sistema oxígeno-escandio indica que el oxígeno se disuelve en las dos fases, hexagonal y cúbica, del escandio (25). El punto de fusión que se tomó en prin-

cipio para el Sc_2O_3 , 2300°C (26), ha sido modificado teniendo en cuenta los resultados de otros investigadores (27, 28).

Aunque el ScO se ha preparado en estado sólido, también se ha estudiado en estado gaseoso. La energía de disociación, elevada, $161 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, indica que es la molécula conocida más estable en fase de gas. Sobre la base de este valor medio para la energía de disociación, que es aproximadamente $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ más bajo que el encontrado por Ames y col. (29), Gschneidner (30) ha recalculado el calor de formación del $\text{ScO}(\text{g})$ a partir de $\text{O}_2(\text{g})$ y de $\text{Sc}(\text{g})$ a 0 K , encontrando un valor de $-11,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. A pesar de que en el ytrio y en el lantano se han observado formas dímeras, no se han encontrado en el ScO .

II. 4 PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

El calor de formación del óxido de escandio, $\Delta H_f^0 = -456,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, es el más alto de los óxidos de las tierras raras, y por tanto característico de un óxido muy estable. El Sc_2O_3 es débilmente diamagnético, $\chi = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ uem} \cdot \text{mol}^{-1}$ a temperatura ambiente (30), mientras que el Sc_2O_3 no estequiométrico es débilmente paramagnético (19).

Tanto el Sc_2O_3 como el $\text{Sc}_2\text{O}_{3-x}$ presentan propiedades de aisladores con resistividades del orden de $10^{20} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ (30, 31) y de 10^{12} respectivamente (19). La dependencia de la

resistividad con la temperatura es de tipo exponencial :

$$\rho = A \cdot e^{B/T}$$

La conductividad eléctrica y el potencial termoeléctrico en atmósfera de oxígeno (31, 33) son típicos de un aislador aunque con cierto carácter de semiconductor tipo p . La conductividad del óxido estequiométrico en forma de películas muy finas es independiente de la frecuencia en el intervalo $50 - 5 \cdot 10^4$ Hz (34) .

La emisión termoiónica del óxido de escandio (35) obedece a la ley de Richardson :

$$I = A \cdot T^2 \cdot e^{-\Phi/T}$$

La anchura del salto energético en la zona de energías prohibidas ha sido determinada por Companion (36) midiendo el espectro de reflectancia difusa , encontrando un valor de 5, 4 eV . Posteriormente Tippins (37) estima un valor de 6, 0 eV operando sobre un monocristal de Sc_2O_3 , midiendo su espectro de absorción ultravioleta a 300 K. Un resultado ligeramente superior , 6, 2 eV , se obtiene cuando la temperatura del monocristal es de 80 K , mostrando , por tanto , un coeficiente de temperatura de $9, 6 \cdot 10^{-4} eV \cdot K^{-1}$.

La difusión del oxígeno en el óxido de escandio estequiométrico obedece a la ley de Arrhenius (38) :

$$D = 7, 72 \cdot 10^4 \cdot e^{-38300/RT}$$

El sexquióxido no es reactivo con los metales

refractarios Nb, Mo y W a 2300°C , reaccionando, sin embargo con el tántalo a 2250°C y con el carbono a 1900°C . Dubok y Tyutkalo (32) consideran la temperatura de reacción para el Mo, Ta y W, 2100°C ; para los óxidos refractarios las temperaturas son muy similares: BeO (1900°C), MgO (2100°C), Al_2O_3 (1900°C), CaO (2025°C) y ZrO_2 (2250°C).

II . 5 SOLUBILIDAD Y REACTIVIDAD SUPERFICIAL

El Sc_2O_3 es soluble en ácidos inorgánicos fuertes (5) con una velocidad tanto menor cuanto mayor ha sido la temperatura de calcinación del metal en atmósfera oxidante. Es menos básico que los óxidos de los lantánidos pero más básico que la alúmina, propiedad utilizada con éxito para separar por precipitación fraccionada el escandio de los demás elementos lantánidos, con los que normalmente se encuentra asociado.

En la superficie los cationes presentan un número de coordinación inferior al que ofrecen en el interior del cristal. Esta diferencia en la coordinación superficial deja en libertad ciertas valencias residuales que deben ser saturadas por grupos OH o especies protonadas lábiles, puesto que la mayor parte de los óxidos se preparan por vía húmeda a partir de los hidróxidos correspondientes.

Arkhangelskii y col. (39), han estudiado la deshidratación del hidróxido utilizando la espectroscopía infrarroja, detectando la existencia de una sola especie anhidra a temperaturas superiores a 450°C . Es posible esperar un comportamiento similar al de la γ - alúmina y la sílice-alúmina (40), con niveles de temperatura de deshidroxilación total cerca de 1000°C . La banda típica de tensión del grupo OH aún se observa a 710°C . Evolución de los hidroxilos residuales se ha observado siguiendo el cambio de peso de una muestra en una balanza Mc Bain por elevación de la temperatura hasta más de 800°C (III. 9).

El avance del proceso de deshidratación (Figura 2) exige cada vez una mayor energía de activación, tiempos de equilibrio largos y finalmente una eliminación parcial del oxígeno de la red con formación de un óxido no estequiométrico y exceso de componente catiónico, normalmente metal en posiciones intersticiales, para temperaturas bastante altas (38). Naturalmente en la limpieza de la superficie del óxido, se deben sopesar estos dos factores antagónicos, pues, si bien, el óxido de escandio es bastante estable frente a los cambios de la red por tratamientos térmicos fuertes, también se debe tener en cuenta que por encima de 550°C la población residual de grupos hidroxilos es muy pequeña.

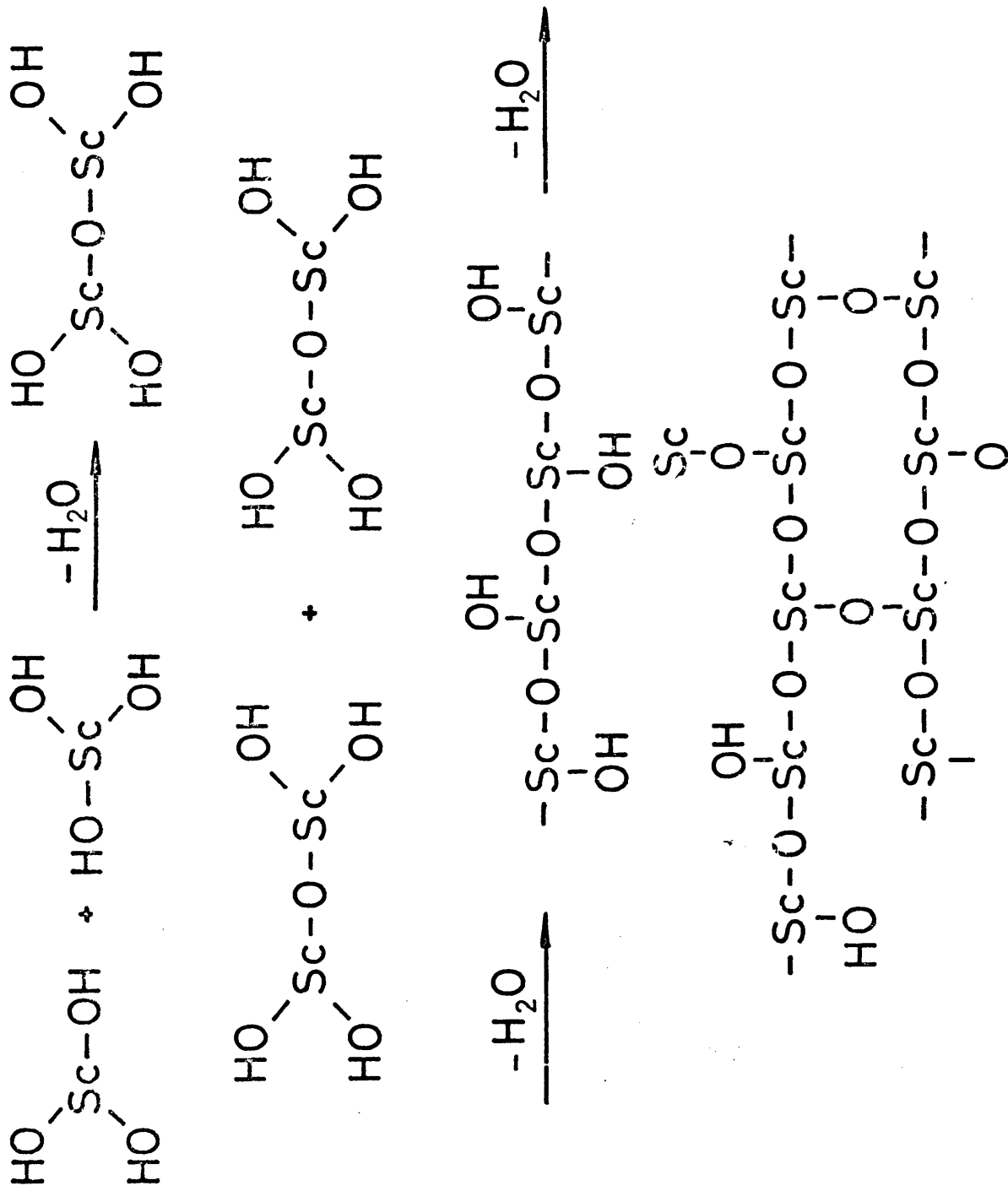


Fig. 2

PARTE EXPERIMENTAL

III . CARACTERIZACION DEL OXIDO DE ESCANDIO UTI-
LIZADO. ESTRUCTURA, TEXTURA Y SUPERFICIE

III . 1 MATERIAL DE PARTIDA

El óxido de escandio utilizado fué suministrado por Fluka AG , con un contenido en Sc_2O_3 del 99,9 % en peso y un análisis de impurezas: Y_2O_3 0,03 % , Yb_2O_3 0,04 % y trazas de PbO , Bi_2O_3 y SiO_2 . No se tienen detalles sobre el método de preparación seguido ; según Vickery (5) el procedimiento más común es por separación de una mezcla de tierras raras por precipitación fraccionada , seguida de la formación de un tartrato doble de escandio y amonio , un proceso de purificación por extracción con disolventes orgánicos , precipitación como hidróxido y calcinación posterior a temperatura elevada . La presentación del material en forma de polvo fino , es de color blanco muy puro y poco compacto .

III . 2 DIFRACCION DE RX . ESTRUCTURA CRISTALINA

Se ha estudiado la cristalinidad de dos muestras utilizando la técnica de difracción de RX . Los difractogramas se han obtenido con un aparato Philips / 1010 provisto de goniómetro vertical . Se utilizó la radiación correspondiente a la línea Cu K_α , $\lambda = 1,5818 \text{ \AA}$, con una tensión aplicada al tubo de 36 kV y una corriente de 20 mA . Se emplearon atenuaciones de 1° , 0,1 mm y 1° , correspondientes a la divergencia , recepción y dispersión , respectivamente .

En la figura 3 aparecen los difractogramas de una muestra de material de partida, policristalina, con una superficie específica de $16,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, y de otra muestra preparada por vía húmeda descomponiendo térmicamente un gel de hidróxido de escandio a presión de vapor de agua constante, $4 \cdot 10^{-2}$ Torr (Apartado III. 10) con una superficie de $275 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En el difractograma a aparecen las reflexiones típicas de un sólido con estructura cristalina cúbica tipo C, mientras que en el b no se observa ningún plano de reflexión definido, como cabe esperar de un óxido amorfo.

III . 3 MICROSCOPIA DE "SCANNING". HETEROGENEIDAD

Se ha estudiado la textura de dos muestras de óxido de escandio por medio de la microscopía de "scanning". Una de ellas corresponde al material de partida y otra al óxido de escandio gelificado del que se habla en el apartado anterior.

Las microfotografías se han obtenido con un microscopio JEOL JMS - 50A entre 1500 y 5000 aumentos. Previamente el óxido pulverulento se prensó en pastillas de 2 mm de espesor a presión baja. Por tratarse de un material aislante fué preciso metalizar estas pastillas con polvo de oro, para que fuesen conductoras y la absorción electrónica factible.

Difracción de RX

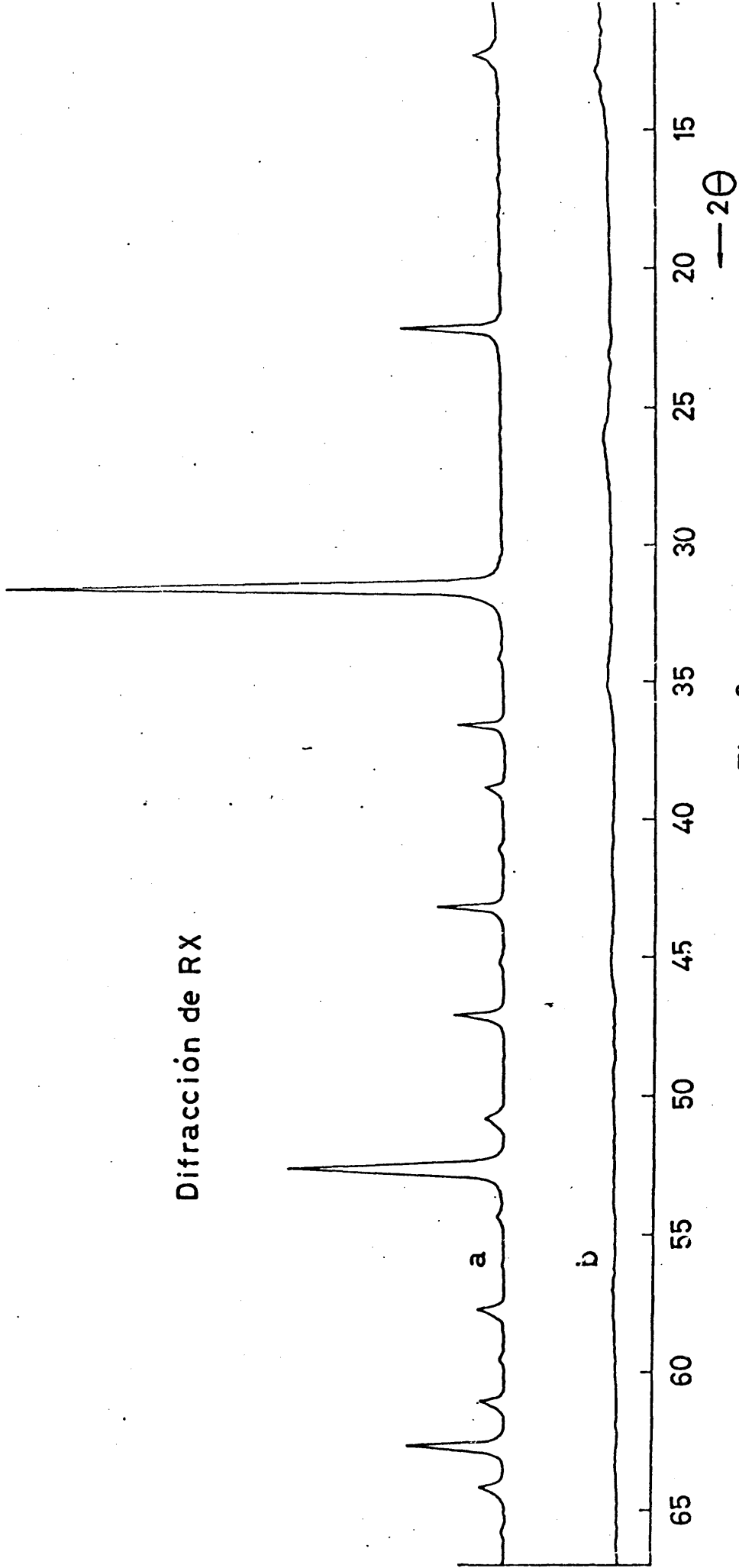


Fig. 3

Reproducciones fotográficas de las muestras se pueden ver en la figura 4. Los dos tipos de muestras presentan una superficie totalmente heterogénea. La preparada con Sc_2O_3 de partida ofrece una distribución de partículas bastante regular en la fracción de sólido estudiada, mientras que la obtenida a partir del hidróxido presenta un tipo de granos bastante gruesos con algunas fisuras interparticulares y una población de finos mucho más densa. Si se tiene en cuenta que la etapa primaria ha sido un gel, se puede atribuir a los agregados mayores una formación por soldadura de otros más finos por las sales residuales, principalmente NaCl , no eliminadas cuantitativamente en la operación previa de lavado.

III . 4 MICROSCOPIA ELECTRONICA . DETERMINACION DEL TAMAÑO DE GRANO

Una muestra de óxido de escandio, material de partida, se ha estudiado con la doble finalidad de conocer el tamaño medio de agregado así como la textura superficial del óxido con ayuda de la microscopía electrónica.

La cantidad de muestra empleada ha sido de 125 mg y el medio de dispersión agua bidestilada. Para un mismo muestreo se han obtenido seis microfotografías (x2000), estudiando a con-



10 μ



5 μ



10 μ



10 μ

Fig.4

tinuación la distribución estadística y tamaños con ayuda de una platina giratoria. Los resultados se dan en la Tabla I.

La distribución de tamaños de esta unidad estadística (Figura 5) presenta un máximo para los tamaños comprendidos entre 3 y 6 micras y una forma aproximadamente gaussiana, un poco desplazada hacia los tamaños gruesos.

La rugosidad superficial puede hacerse evidente por estimación de la superficie geométrica de la unidad de peso de muestra y la obtenida a partir de las isoterma de adsorción física de N_2 por el método BET. Tomando como patrón de medida la unidad estadística, la superficie específica de la muestra es igual a la superficie de la unidad de referencia por el número de veces que está contenida en la unidad de peso:

$$S_{\text{esp}} = S_{\text{u. e.}} \cdot N \quad \text{\{ III . 1 \}}$$

$S_{\text{u. e.}}$, superficie de la unidad estadística

N , número de veces que contiene la unidad de peso a la unidad estadística.

Para el caso simple de suponer una geometría esférica para cada uno de los granos:

$$S_{\text{esp}} = 4 \pi \cdot \sum_0^i n_i (D_i/2) \cdot (3/4\pi) \cdot \frac{1}{\rho_a \cdot \sum_0^i n_i (D_i/2)^3} \quad \text{\{ III . 2 \}}$$

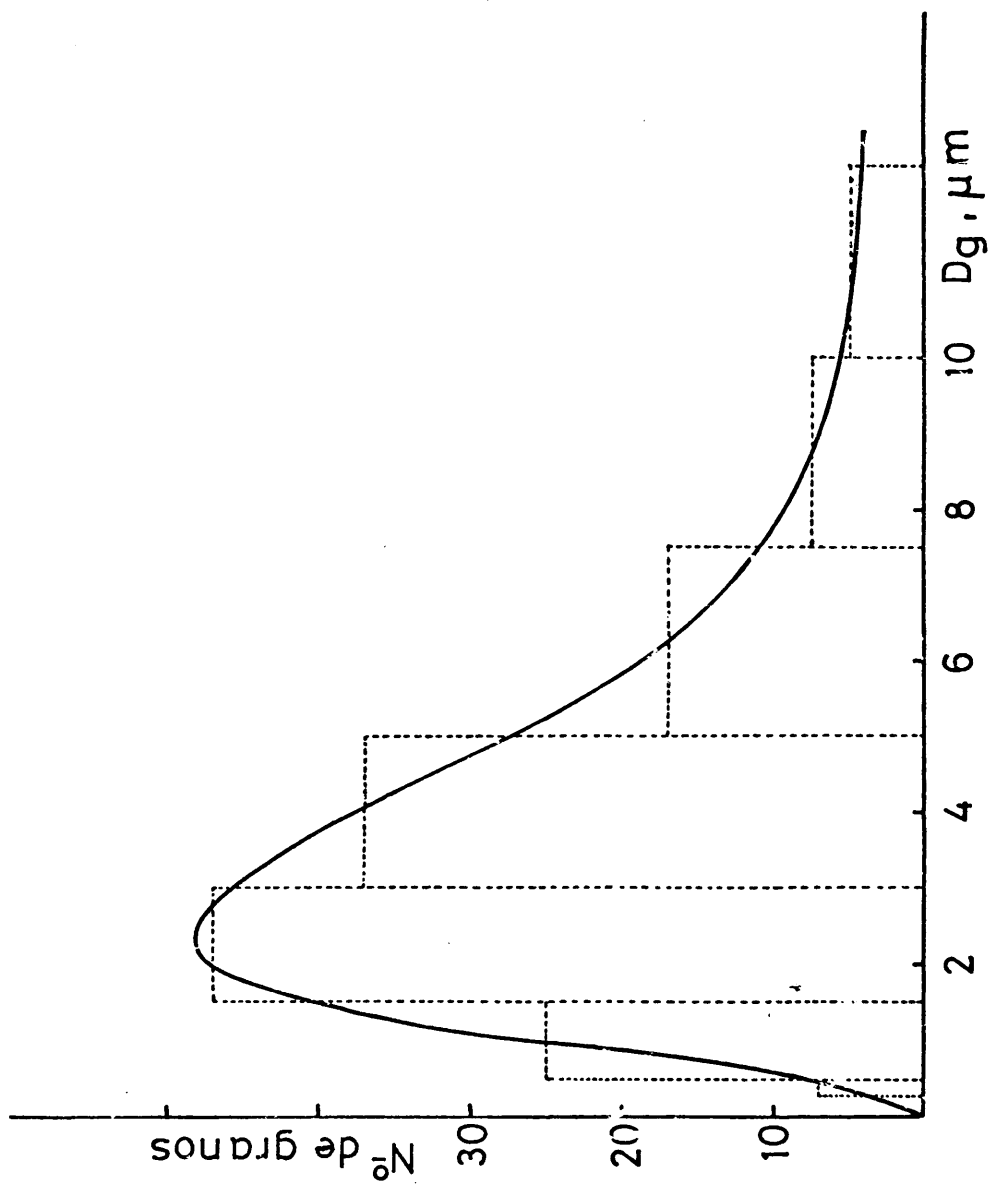


Fig. 5

TABLA I

d, μm	0-1	1-3	3-6	6-10	10-15	15-20	20
A	1	3	11	4	3	2	2
B	-	2	7	10	4	2	-
C	1	5	7	5	2	-	1
D	-	4	7	2	4	1	2
E	1	6	6	11	1	1	-
F	3	5	9	5	3	1	-
Σn_i	6	25	47	37	17	7	5

Simplificando términos :

$$S_{\text{esp}} = (3/\rho_a) \cdot \frac{\sum n_i (D_i/2)^2}{\sum n_i (D_i/2)^3} \quad \{ \text{III} . 3 \}$$

siendo ρ_a la densidad aparente del sólido, estimada en aire, con un valor de :

$$\rho_a = 0,518 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Sustituido este valor en la ecuación { III . 3 }, junto con los resultados de la distribución, se obtiene una superficie específica de $1,27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La elección de diferentes criterios estadísticos para determinar el tamaño medio de agregado condiciona el resultado de la superficie específica. En este sentido se han tabulado las diferentes opciones (Tabla II) . .

La diferencia en un orden de 10 entre la superficie calculada por el método BET y la determinada por microscopía electrónica radica en suponer una geometría muy simple de los agregados sin tener en cuenta la rugosidad. Esta rugosidad se ha puesto de manifiesto con la observación minuciosa de uno de los granos a un aumento superior ($\times 35000$). El aparente grano a 2000 aumentos, aparece a 35000 como un racimo de granos más pequeños confirmando que la superficie específica determinada a partir de la microscopía electrónica para este material, no es correcta, el fallo radicando en la falsa hipótesis de suponer un contorno geométrico bien definido.

TABLA II

Criterio estadístico	Tamaño medio μm	$S_{m.e.}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$
$\frac{\sum n_i \cdot d_i}{N}$	7,0	1,65	
$\frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i}$	10,6	1,09	
$\frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$	9,1	1,27	16,8
$\frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3}$	24,9	0,50	

III . 5 SUPERFICIE ESPECIFICA BET

La superficie específica de algunas muestras del material de partida y del gel, sometidas a distintos tratamientos térmicos de estabilización en corriente de aire, se determinó según el método BET, a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido, tomando como valor de la sección transversal de la molécula de nitrógeno adsorbido $16,2 \text{ \AA}^2$. En la Tabla III se dan las superficies específicas BET determinadas, procedencia de las muestras y temperaturas de tratamiento.

De los valores obtenidos se puede deducir que el Sc_2O_3 fue sometido a una fuerte temperatura durante el proceso de preparación como se deduce del valor poco alto de la superficie específica y la ligera disminución que el tratamiento a $700^\circ C$ determina. Los altos valores encontrados para las superficies específicas de las muestras D y E son características de los óxidos amorfos obtenidos por descomposición térmica de un gel a temperatura poco elevada.

III . 6 POROSIMETRIA . VOLUMEN DE POROS

El volumen de poros del material de partida cuando se intentó determinar en un porosímetro de mercurio Carlo Erba 70, hasta una presión máxima de 2000 kg. cm^{-2} , es despreciable. Aplicación del engorroso método de adsorción, en el que se utilizan las

TABLA III

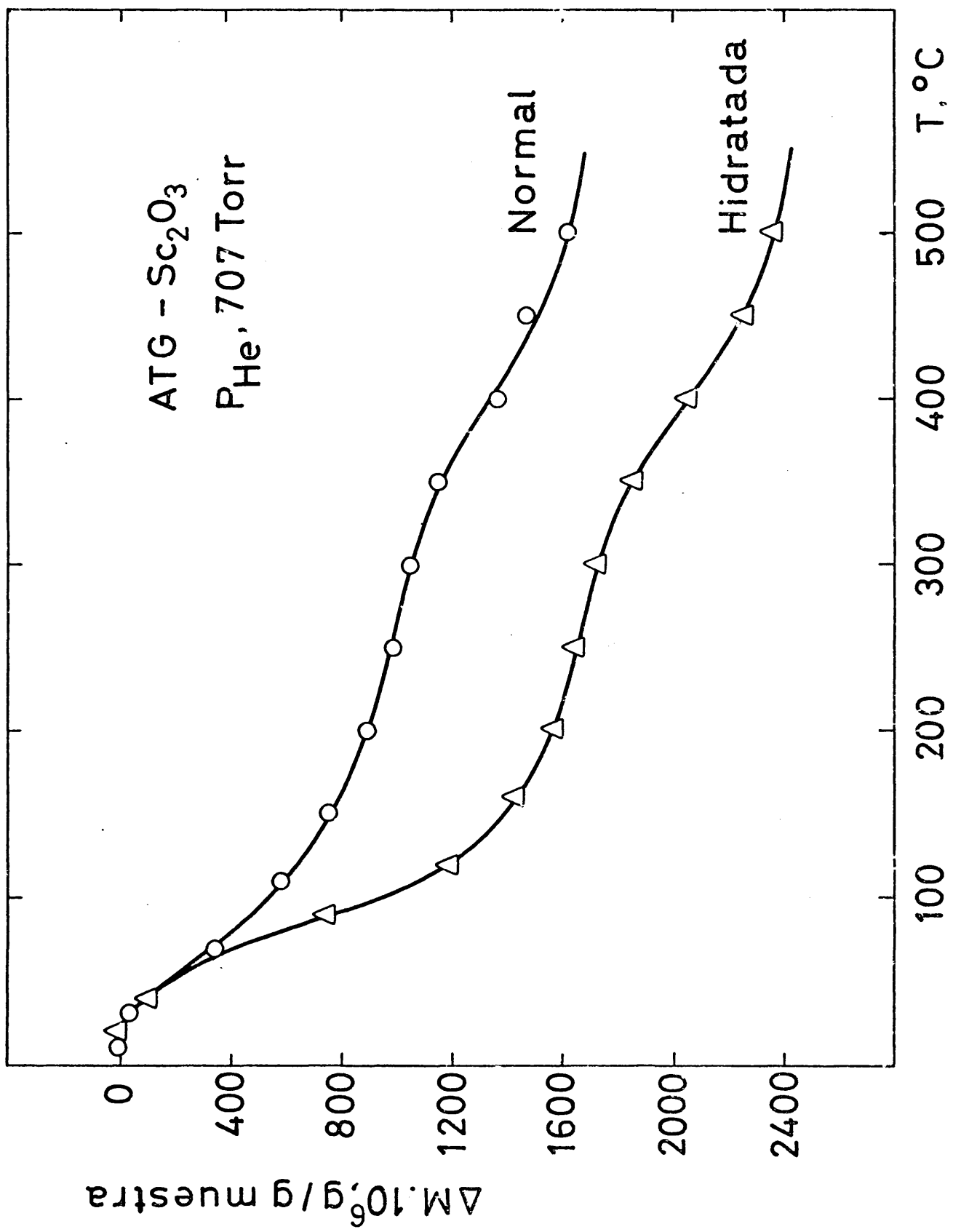
Muestra	Procedencia	T, de tratamiento °C	S_2 BET m. g
A	M. de partida	-	16,8
B	"	700	15,2
C	"	900	8,1
D	Gel	150	275
E	Gel	200	205

isotermas de adsorción de nitrógeno, se ha realizado para la determinación del volumen de poros de muestras de óxido de escandio tratadas a 700°C , que fueron las más utilizadas a lo largo de este trabajo. El volumen de poro encontrado es muy pequeño, $V_p = 0,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, correspondiente a un radio medio de poro, para poros cilíndricos de unos 75 \AA .

III . 7 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

Se ha estudiado el cambio de peso que experimenta una muestra del material de partida cuando se calienta en atmósfera de gas inerte. Los experimentos se llevaron a cabo en una electrobalanza Cahn RG, acoplada a un sistema de vacío (IV.2), en atmósfera de helio a una presión de 707 Torr, en el intervalo de temperaturas $25-550^{\circ}\text{C}$, utilizando un programador de temperaturas Stanton-Redcroft LVP/CC 10, con una velocidad de calefacción de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Posteriormente la misma muestra se ha mantenido durante 36 horas a la presión de vapor de agua de saturación a la temperatura ambiente, registrando el cambio de peso en condiciones similares.

El cambio es bastante más acusado en la primera etapa de calentamiento, se hace muy pequeño sobre 250°C , volviendo después a disminuir ligeramente. En el primero de los casos hay una pérdida de peso global de $0,16 \%$, llegando a un $0,24 \%$ para la muestra hidratada (Figura 6).



Fi . 6

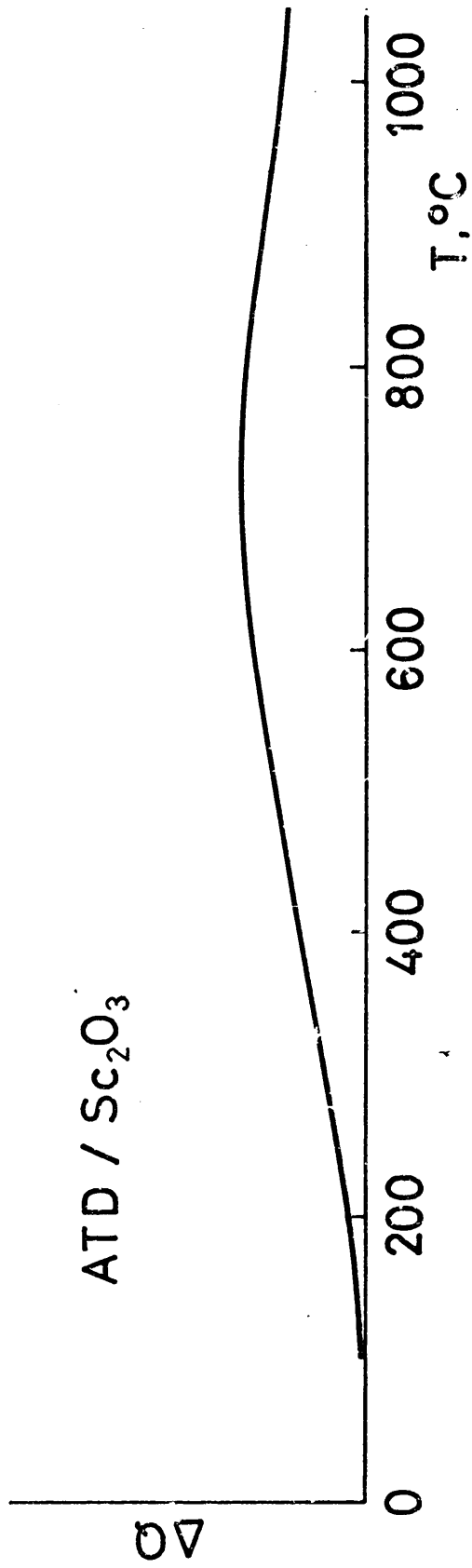


Fig. 7

pérdida de peso de muestras con superficie específica conocida, sometidas a distintos tratamientos térmicos a temperatura creciente. Espectros IR realizados sobre discos de muestras sometidas a tratamientos similares han sido utilizados para su identificación.

En la figura 8 se ha representado la pérdida de peso (H_2O) de dos muestras con pesos diferentes, sometidas a temperaturas crecientes de desgasificación. A diferencia de los experimentos realizados en el apartado III.7, los datos tomados corresponden al equilibrio a dichas temperaturas, independientemente del programa de calefacción. En la figura 9 se han referido los datos al número de hidroxilos por 100 \AA^2 de superficie. Como se ve, a temperaturas de desgasificación de 550°C permanece menos de 1 grupo $\text{OH}/100 \text{ \AA}^2$, indicativo de una superficie relativamente limpia. A 700°C el Sc_2O_3 presenta todavía una población superficial de $0,2 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$ (la muestra calentada a 830°C fué tomada como punto de comparación para la muestra parcialmente deshidroxilada).

Espectros IR tomados en la región $3000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ para muestras sometidas a tratamientos de desgasificación durante 24 horas a distintas temperaturas entre 23 y 710°C se dan en la figura 10. Para muestras desgasificadas a temperaturas bajas aparece una banda ancha entre 3600 y 3000 cm^{-1} correspondiente al agua molecular adsorbida. La intensidad relativa de esta banda disminuye fuertemente cuando se desgasifica a 250°C . Por desgasificación a 500

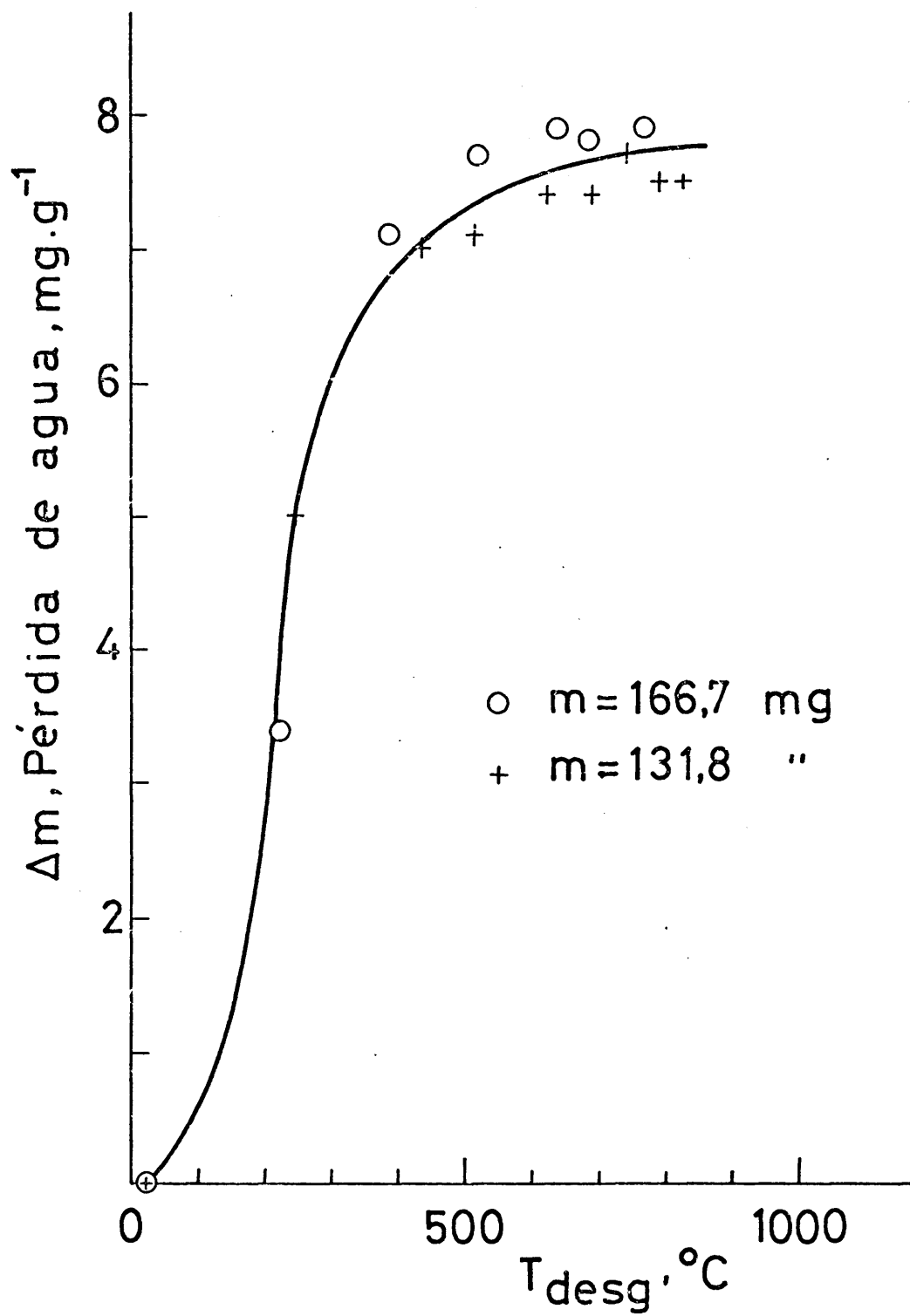


Fig. 8

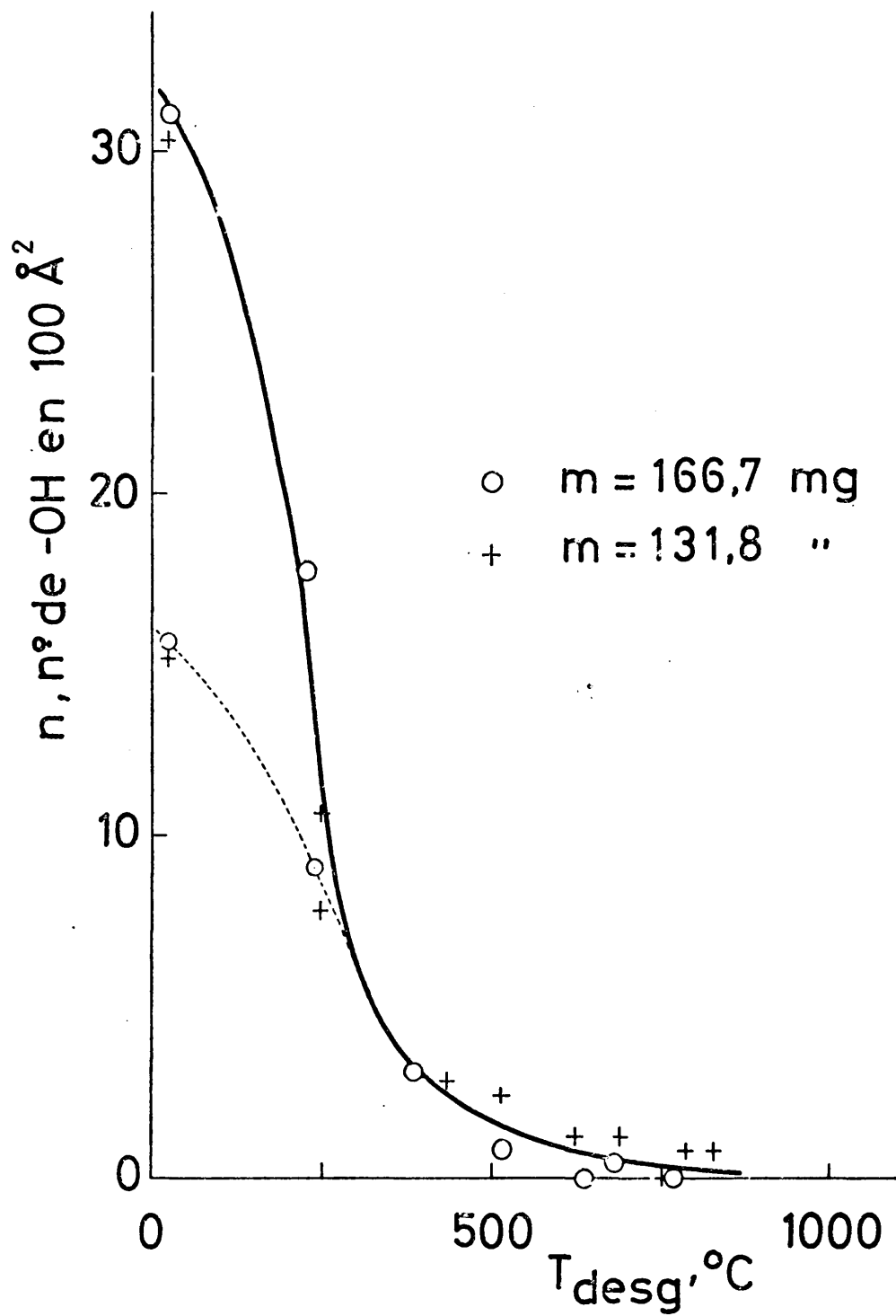


Fig. 9

Transmisión . %

4000

3500

$\bar{\nu}$, cm^{-1}

3000

3680
3665

710 °C

680 °C

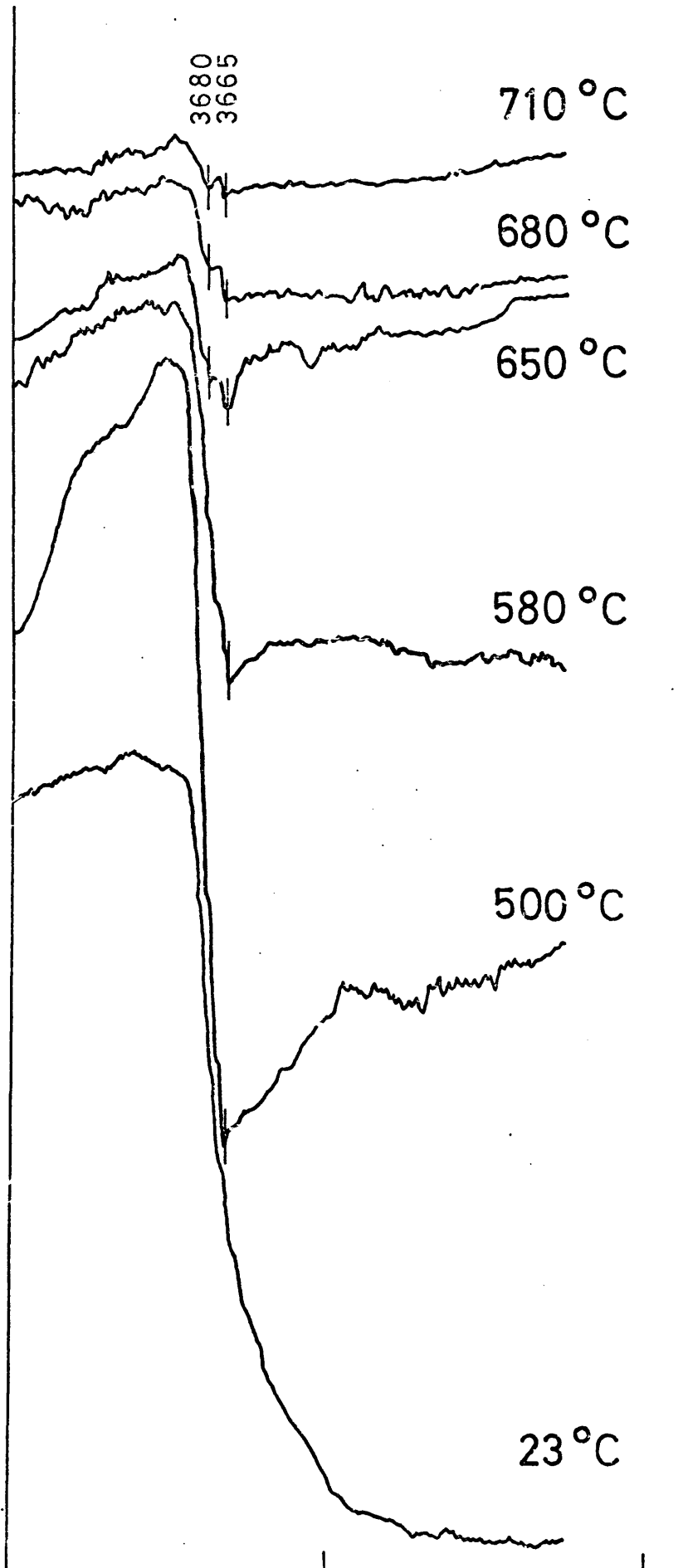
650 °C

580 °C

500 °C

23 °C

Fi . 10



$^{\circ}\text{C}$ aparece ya una clara banda a 3665 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión de grupos OH libres, que apenas cambia de posición para las muestras desgasificadas a 600 y 710°C , aunque a esta última temperatura aparecen unos estrechos peldaños en la rama correspondiente a las frecuencias más altas. Su intensidad disminuye conforme la temperatura de tratamiento aumenta, en algunos experimentos apareciendo una banda muy próxima a 3680 cm^{-1} , para muestras tratadas a temperaturas superiores a 600°C , que tiende a desaparecer para las muestras tratadas a temperaturas superiores a 700°C y probablemente corresponde a grupo hidroxilos con un grado de coordinación diferente.

Tanto la termogravimetría como la espectroscopía IR ponen de manifiesto la dificultad que entraña la eliminación completa de los grupos hidroxilos superficiales cuando la población de estos grupos es extraordinariamente reducida.

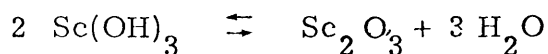
III . 10 GELIFICACION Y DESCOMPOSICION TERMICA

La posibilidad de aplicar técnicas modernas al estudio de las especies químicas superficiales, como, por ejemplo, la resonancia magnética nuclear (RMN), solamente es posible cuando se dispone de muestras con una superficie específica elevada, con una concentración de especies por unidad de masa suficiente para poder inferir en las medidas. El Sc_2O_3 de partida tiene una superficie específica de $16,8\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, demasiado pequeña para la a-

decuada aplicación de esta técnica al estudio de los hidroxilos superficiales, por lo que se trató de aumentar su área de acuerdo con el procedimiento general de gelificación que se describe a continuación. Se disolvió una muestra del material de partida en una mezcla de ácidos nítricos y clorhídrico concentrados en constante agitación y a la temperatura de 100°C. Posteriormente se precipitó cuantitativamente el $\text{Sc}(\text{OH})_3$ con hidróxido sódico 2 N. En la figura 11, correspondiente a la precipitación pHmétrica, se observan tramos con cambios bruscos a pH 1,5, 4 y 5,2, atribuidos a la formación de las tres especies hidroxiladas: $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Sc}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Sc}(\text{OH})_3$, conforme va disminuyendo la acidez del medio. A pH por encima de 5,2 prácticamente la precipitación ha sido cuantitativa.

El precipitado tiene aspecto gelatinoso, siendo preciso un lavado prolongado debido a la gran cantidad de sales que contiene, en constante agitación para hacer más accesible el interior del gel. Se seca a temperatura ambiente, se pulveriza y se somete a un proceso isobárico de descomposición térmica en un sistema que controla automáticamente la presión y la temperatura.

La presión de vapor de agua se ha mantenido en $4 \cdot 10^{-2}$ Torr, la velocidad de eliminación de agua en el proceso:



viniendo dada, para tubos de diámetro pequeño, por el flujo Knudsen (41)

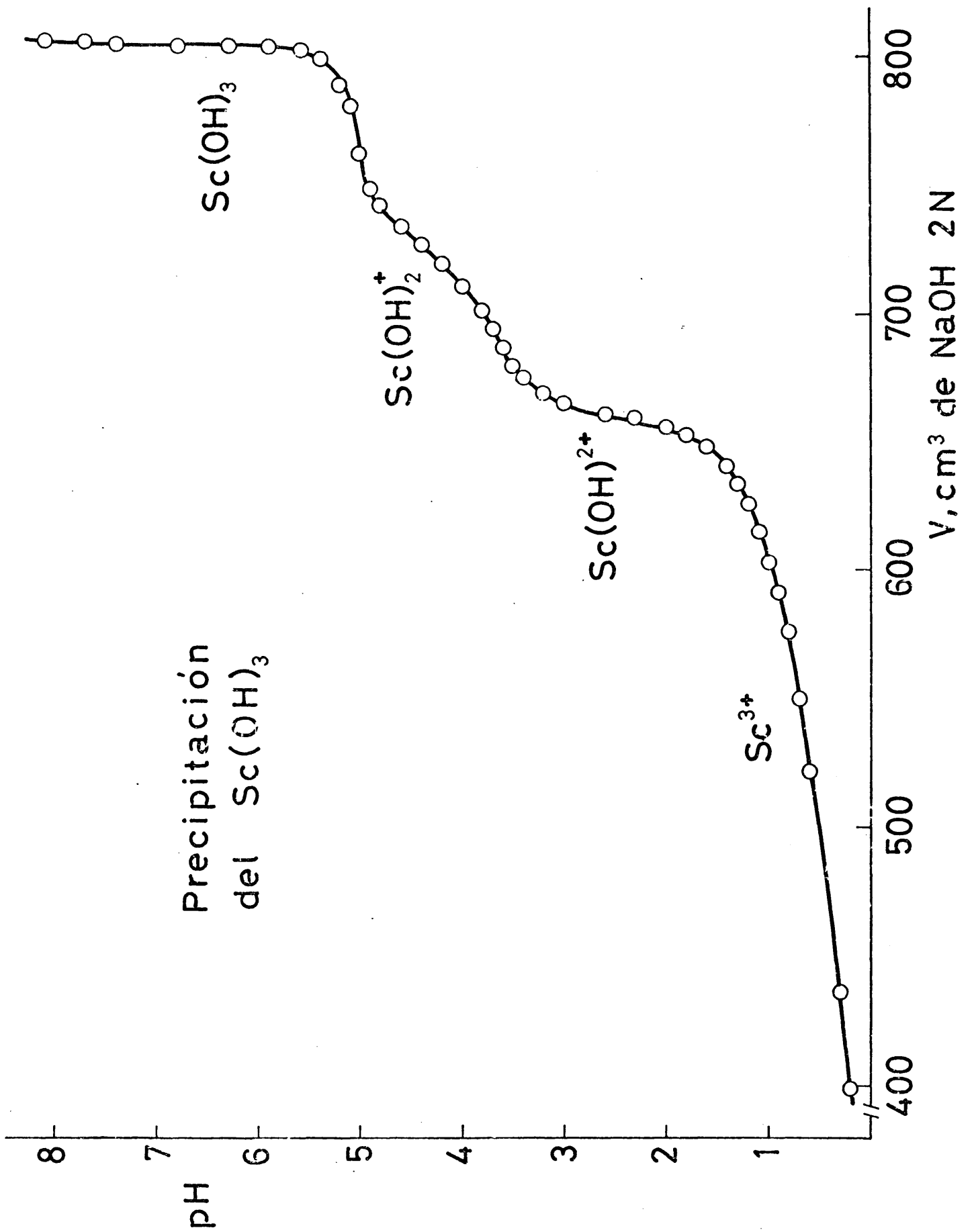


Fig. 11

$$F = Q/P = v.A / (4.P.r) \quad \{ \text{III . 4} \}$$

siendo :

v la velocidad media de las moléculas de agua en la fase de vapor

A la sección transversal del tubo de salida

P la diferencia de presión entre el reactor y el sistema de bombeo

r la relación que existe entre el flujo de vapor a través de un tubo cilíndrico y el flujo a través de un cilindro de altura nula , esto es , de una sección plana .

$$r = F_1/F_0 = 3/8 (L/s) \quad \{ \text{III . 5} \}$$

donde :

L es la longitud del tubo y

s su sección .

Para este sistema la velocidad de eliminación de agua se mantuvo en unos $300 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$. A medida que pierde agua es preciso reponer la presión , aumentando ligeramente la temperatura .

En la figura 12 se da la evolución de la temperatura del reactor con el tiempo ; como se ve no presenta ningún resaca típico de un componente definido . Este comportamiento es característico de los geles de sílice y puede servir como criterio para determinar si un sólido pulverulento ofrece ordenación cristalina . Esta falta de ordenación se ha confirmado por difracción de rayos X (Apartado III . 2) .

TABLA V

$P_{\text{CO}_2} = 100 \text{ Torr}; S_{\text{CO}_2} = 17 \text{ \AA}^2$

$T, ^\circ \text{C}$	θ	$n, \frac{\text{moléculas}}{100 \text{ \AA}^2}$
-78	1,08	6,67
0	0,53	3,34
23	0,46	2,86
100	0,32	1,92
150	0,26	1,64
200	0,22	1,33
250	0,20	1,26
300	0,18	1,10

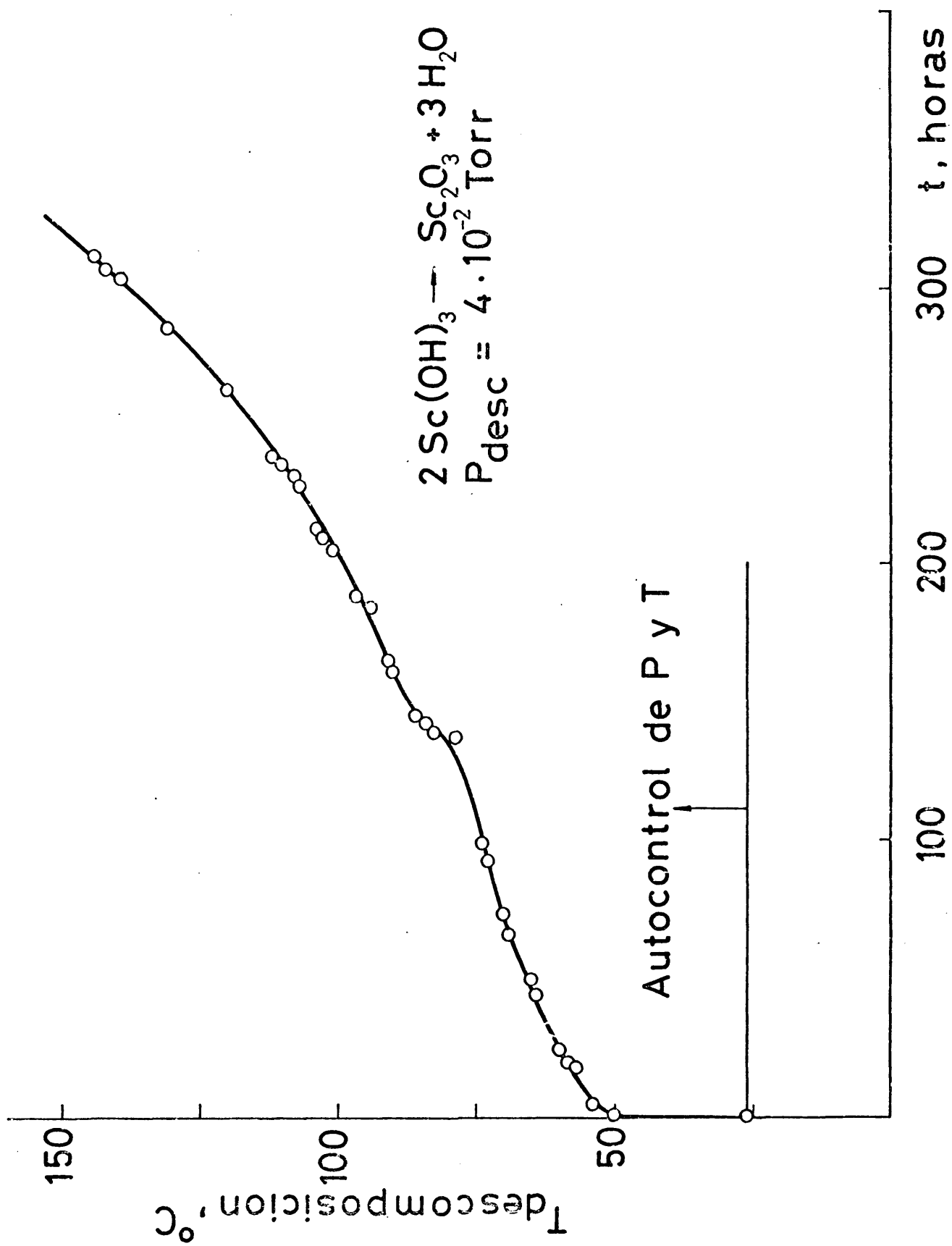


Fig. 12

III . 11 IDENTIFICACION DE LOS GRUPOS HIDROXILOS POR RMN

Los tipos de especies protonadas sobre la superficie de dos muestras preparadas por descomposición térmica del hidróxido, se han identificado por la resonancia nuclear del protón. Se utilizó un espectrómetro Varian DP 60, reglado a la frecuencia de 60 MHz. El campo sinusoidal, superpuesto al campo director y utilizado para registrar la señal derivada, se fijó a la frecuencia de 20 Hz y una amplitud mucho más débil con relación a la anchura de la curva.

Ambas muestras desgasificadas a vacío durante 12 horas presentan un espectro similar con dos bandas de absorción centradas en la misma radiofrecuencia pero con anchura diferente. La banda fina es originada por protones con libertad de movimiento que no forman parte de la red del sólido y constituyen el agua molecular retenida por débiles fuerzas de van der Waals. Un tratamiento de desgasificación suave, en vacío a la temperatura de 120°C , determina su desaparición. La banda ancha no experimenta cambio alguno por el tratamiento térmico anterior, correspondiendo a los protones fuertemente ligados a la red del sólido (42), con interacciones de contorno bastante fuertes debido a una población elevada de grupos hidroxilos (Figura 13).

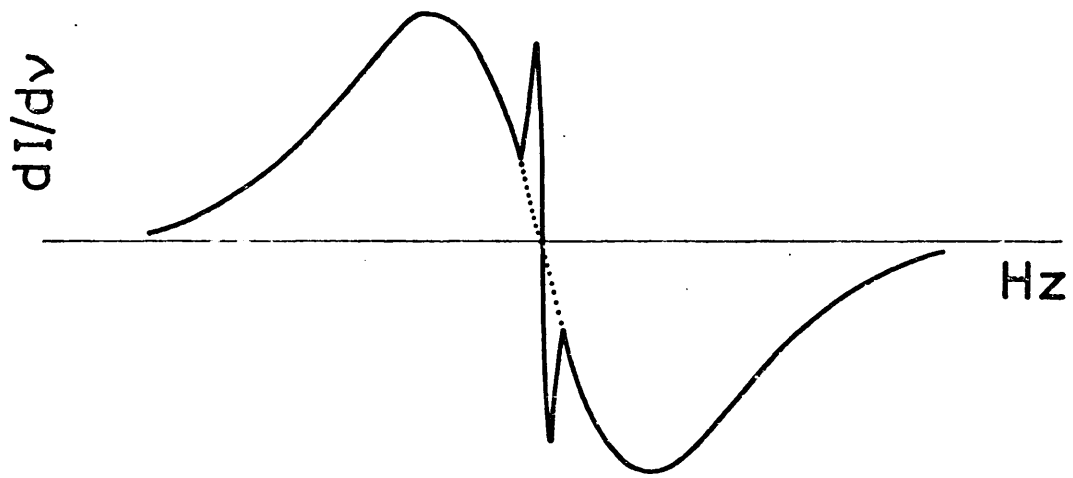


Fig. 13

III . 12 PREPARACION DE MUESTRAS

Para los experimentos de adsorción se prepararon muestras , de peso aproximado 600 mg , por prensado a mano en una matriz cilíndrica a una presión baja , inferior a $20 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Las pastillas así preparadas se sometieron a un tratamiento térmico a 700°C , en un horno tubular en corriente de aire ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) durante cuatro horas . También se utilizaron muestras en forma de granos , preparadas a partir de estas pastillas , troceadas y tamizadas , recogiendo los tamaños comprendidos entre 0,42 y 1,19 mm .

Las muestras para espectroscopía IR se han preparado siguiendo la técnica de disco descrita por Hair (43) . Una cantidad de unos 30 mg de óxido de escandio , estabilizado térmicamente a 700°C , se somete a una presión de $15000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ a temperatura ambiente durante cinco minutos . Los discos que resultan tienen un diámetro de 20 mm y un espesor de 0,2 mm aproximadamente .

Para el estudio del material de partida se prepararon muestras por dilucción con KBr en la proporción 1/30 . Este procedimiento queda limitado al estudio del contenido de agua adsorbida a temperatura ambiente .

III . 13 GASES UTILIZADOS

Todos los gases empleados han sido suministrados por S . E . O . . El dióxido de carbono , calidad N 48 , con un conte-

nido del 99,998 % en volumen de CO_2 , se pasó a través de un condensador enfriado con acetona y nieve carbónica para la eliminación de posibles restos de grasa o de humedad, previamente a su almacenamiento.

El monóxido de carbono, calidad N 37, con un contenido en volumen del 99,97 % de CO, tiene como impurezas principales nitrógeno, oxígeno e hidrocarburos alifáticos. El gas se condensó en una trampa sumergida en nitrógeno líquido y se destiló, recogiendo solamente la fracción media.

El helio, calidad N 38, utilizado en las correcciones, se pasó a través de un condensador sumergido en nitrógeno líquido y se almacenó sin ningún tratamiento posterior.

IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

IV . METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen las técnicas experimentales más utilizadas a lo largo del presente trabajo , con especial énfasis en el aparato gravimétrico en el que se realizó la totalidad de los experimentos cinéticos y de equilibrio de adsorción . Así mismo se describen las características generales de los procedimientos experimentales seguidos .

IV . 1 APARATO GRAVIMETRICO DE ADSORCION

Un esquema del sistema estático utilizado para las medidas de adsorción se da en la figura 14 . En esencia consta de un sistema productor de alto vacío , manómetros para la medida de presiones , un conjunto de llaves y balones para el almacenamiento y manejo de gases , y la célula de adsorción con una electrobalanza Cahn RG como elemento sensible a los cambios de peso de las muestras .

Un sistema parecido ha sido descrito con detalle por González Tejuca (44) . El conjunto ha sido fabricado en vidrio pyrex , con un enrejado metálico , movable sobre ruedas , sirviendo de soporte . El sistema de vacío lleva una bomba mecánica Edwards ED 50 y una bomba de difusión de mercurio ; una trampa sumergida en nitrógeno líquido elimina la difusión de mercurio hacia el aparato .

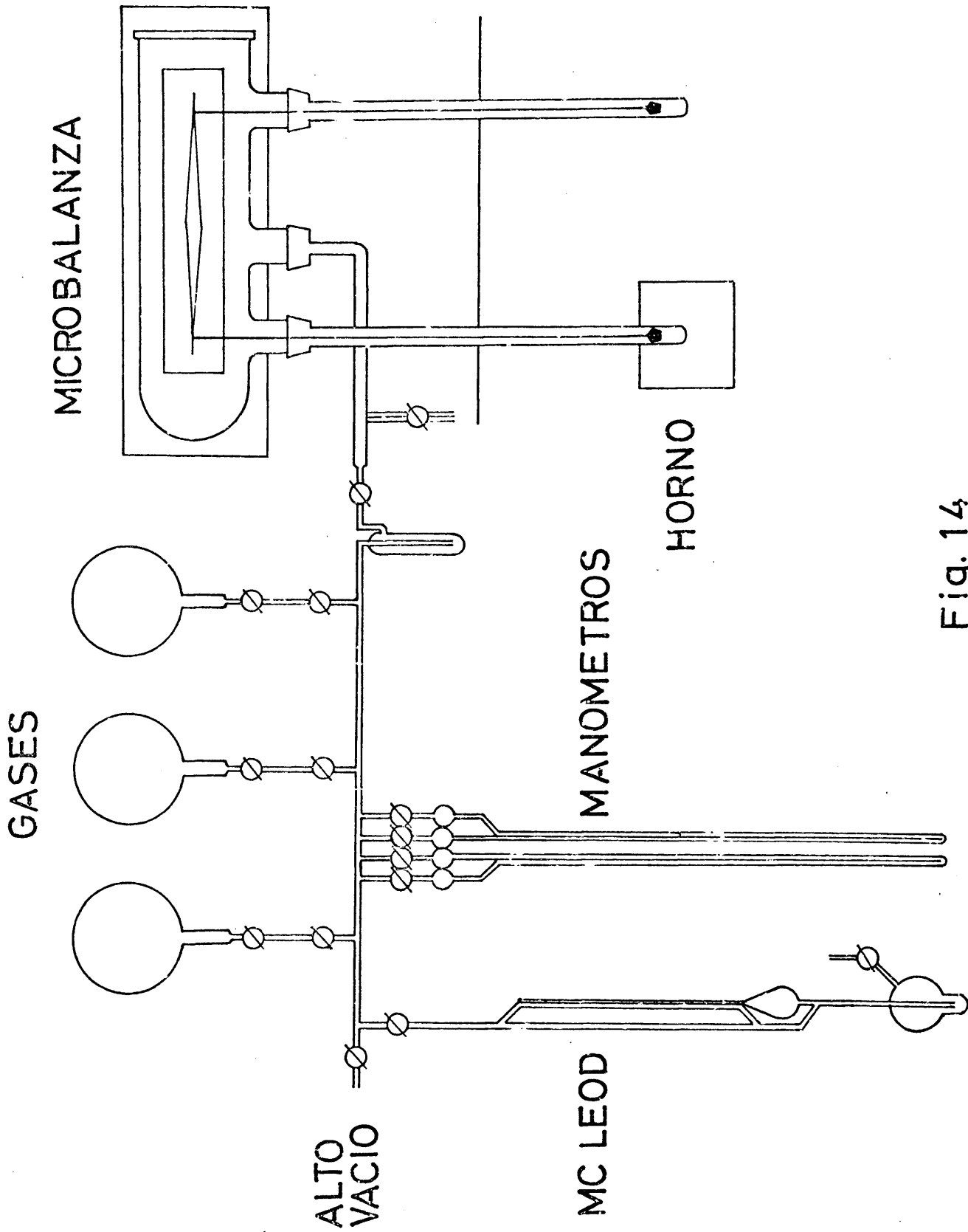


Fig. 14

Para medida de presiones se ha utilizado un conjunto de manómetros que cubren el intervalo 10^{-6} - 10^3 Torr: un manómetro McLeod, para el intervalo 10^{-6} - 1 Torr; un manómetro de ftalato de dibutilo y otro de mercurio que extienden el intervalo de medida de presiones hasta la presión normal.

El sistema de almacenamiento de gases utiliza unos balones de un volumen de 4 litros, con unos juegos de llaves de fraccionamiento. La entrada de gases se hace a través de un sistema de válvula de aguja-tubo de cobre-junta de cobre/vidrio seguido de una trampa.

El agua de refrigeración de la bomba de difusión y el sistema de calefacción van provistos de relés de seguridad apropiados. Para las llaves se utiliza grasa de silicona con una presión de vapor, a temperatura ambiente, inferior a 10^{-7} Torr.

IV . 2 ELECTROBALANZA CAHN RG

La electrobalanza Cahn RG está especialmente diseñada para registrar los cambios de peso de una muestra, operando en alto vacío, atmósferas controladas o aire y en márgenes amplios de temperatura. A tal efecto va colocada en el interior de una botella de vidrio pyrex con tres salidas, una central para su unión a la línea de alto vacío y dos laterales para unir a los tubos que encubren los brazos. La unidad de control se mantiene en conexión con

el mecanismo de pesada a través de una placa de aluminio lateral que hace presión sobre un anillo de vitón de 135 mm de diámetro perfectamente ajustado a la sección de la botella de pyrex .

El mecanismo de pesada permanece en posición vertical unido a una estructura fija de aluminio . La cruz es un tubo hueco, también de aluminio , diseñada en forma de rombo para poder asegurar la máxima resistencia y rigidez .

El conjunto va anclado sobre un enrejado metálico soportado por una mesa cargada con una tara de plomo de unos cuatrocientos kg , construida especialmente con el fin de eliminar las vibraciones externas . Los tubos laterales que rodean los brazos han sido fabricados en vidrio pyrex , de 50 cm de longitud y 22 mm de diámetro interno , que se unen a la botella a través de sendos conos esmerilados . El brazo izquierdo va acoplado a un horno giratorio , también suministrado por Cahn , que permite hacer tratamientos térmicos hasta 1000°C . Este horno se ha mantenido suficientemente alejado y separado por una placa metálica del sistema electrónico de pesada para evitar , en lo posible , oscilaciones en la temperatura ambiente .

La unidad de control , el derivador gráfico y el registro van colocados sobre una mesa próxima a la electrobalanza . El registro es un Perkin Elmer 196 de doble canal sobre el que se leen los cambios y las velocidades de cambio de peso .

IV . 2 . 1 Principio de operación

La operación de pesada está basada en el principio de la nulidad de peso . La más simple de las aproximaciones a esta operación automática está simulada en el uso de la balanza analítica por adicción manual de pesas hasta el preciso momento en que se restablece el equilibrio .

En esencia, si un cambio de peso opera sobre la muestra, el sistema desarrolla una fuerza restauradora que tiende a llevar la cruz a su posición de equilibrio, posición que es determinada por un mecanismo denominado detector de nulidad de peso (Figura 15).

En uno de los extremos la cruz lleva soldada una placa metálica interpuesta entre una lámpara inmóvil y una ventana a través de la que incide la luz sobre un fototubo . Si la muestra cambia de peso, la cruz se desvía de la posición de equilibrio y, por tanto, también la placa que cierra la ventana . Este desplazamiento provoca un cambio en la intensidad de la luz que incide sobre el fototubo y también en la corriente producida sobre él, que es amplificada y enviada a una bobina solidaria con la cruz, situada en el fulcro y colocada dentro de un campo magnético . Esta corriente ejerce una fuerza restauradora sobre la cruz, de tal manera que la lleva a una posición muy próxima a la original .

De esta forma, el cambio en la fuerza electro-

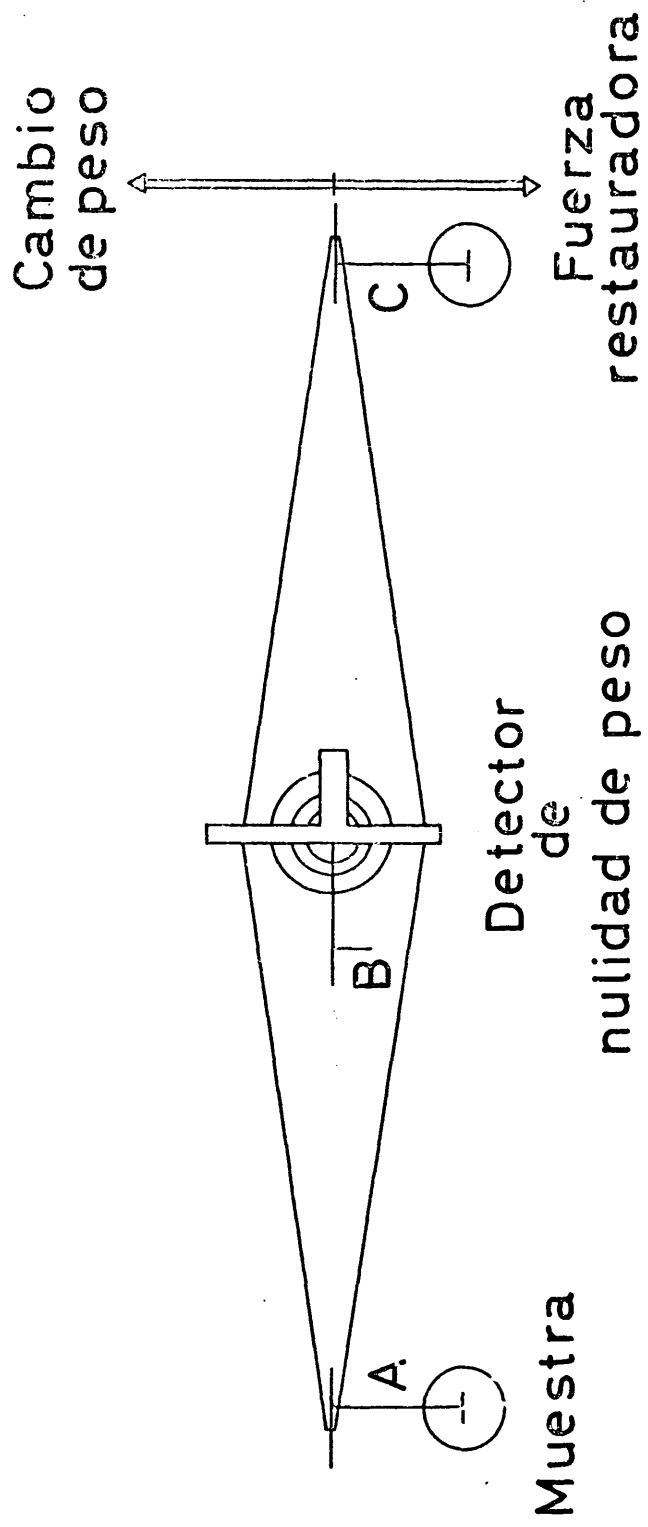


Fig. 15

magnética es igual al cambio de peso de la muestra . La cruz está siempre en equilibrio dinámico con la suma de momento igual a cero . Por la ley de Ampere , la fuerza restauradora electromagnética es exactamente proporcional a la corriente que la causa ; esta corriente y el voltaje que se desarrolla en la bobina y series de circuitos es extremadamente exacta .

Con ayuda de un potenciómetro muy preciso se toma una fracción del potencial existente entre los extremos de la bobina de forma que un dial de peso lee directamente el número de mg correspondientes al potencial sustraído . Por otra parte el potencial de la bobina se envía directamente al aparato registrador . Intercalando una serie de resistencias , conocidas con una exactitud de 0,025 %, se puede modificar el voltaje sobre el potenciómetro y , por tanto , hacer coincidir el número de miligramos con unidades de potencial .

IV . 2 . 2 Calibrados

La cruz lleva soldados en su lado izquierdo dos anillos A y B , el primero en el extremo y el segundo a la distancia $1/5$ de la anterior . La sensibilidad de la balanza viene condicionada por estas posiciones , en régimen normal de operación siendo utilizada la posición A . En su lado derecho lleva otro anillo C sobre el que se suspende el contrapeso .

Los brazos están constituídos por sendos hilos de nichrome de 50 cm de longitud y unos 30 mg de peso en cuyos extremos van colocadas las celdillas que soportan la muestra y el contrapeso respectivamente. Según el tipo de tratamiento térmico a que se sometan las muestras se han utilizado celdillas de aluminio o de cuarzo.

De acuerdo con las instrucciones de la casa constructora, con el fin de obtener una sensibilidad en la pesada de 10^{-6} g para una cantidad de muestra inferior a 1 gramo, se ha realizado el calibrado en la posición de 10 mg del dial de peso y el anillo A de suspensión.

La primera etapa del calibrado consiste esencialmente en encontrar un contrapeso con la sensibilidad de la balanza analítica para poder equilibrar los pesos de hilos de suspensión, soportes y celdillas en ambos lados, de forma que el contrapeso quedara siempre sobre el brazo derecho. La segunda etapa es el calibrado propiamente dicho. Para ello se utilizó una pesa de 5 mg perfectamente calibrada sobre la celdilla A y otra también de 5 mg pero de menor precisión sobre la celdilla C. Anotada la señal dada por el mecanismo de pesada sobre el registro gráfico, se sustituye el peso de la celdilla A por el dial de peso en la posición 5 mg y se lleva a cero el registro por medio de unas resistencias variables sobre la unidad de control.

Esta operación se repite sucesivamente hasta que no se observe ningún cambio en el peso dado por el dial de peso y el perfectamente calibrado. La extensión del registro completa se hace coincidir con 0,1 mg sobre el dial de peso de forma que sea posible medir con la sensibilidad de 10^{-6} g.

Una vez colocada la muestra sobre la celdilla A, la lectura del peso global se hace teniendo en cuenta:

$$\text{Peso} = \text{Contrapeso} + \text{Dial de peso} + \text{Ext. registro}$$

o también:

$$m(t) = m_0 + m_i(t) \quad \{ \text{IV} . 1 \}$$

m_0 , engloba el contrapeso y el dial de peso

$m_i(t)$, representa la variación de peso de la muestra sobre el registro en función del tiempo y

$m(t)$, el peso global de la muestra en cada instante.

En todo momento se puede conocer la velocidad de cambio de peso de la muestra por lectura de la velocidad de cambio de peso sobre el registro, como se deduce de la derivada con respecto al tiempo de la ecuación { IV . 1 }:

$$\left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{mues}} = \left(\frac{dm_i}{dt} \right)_{\text{reg}} \quad \{ \text{IV} . 2 \}$$

Los calibrados son operaciones bastante engorrosas, exigiendo bastante tiempo y mucha meticulosidad. Por repetición después de dos meses no se encuentran cambios sensibles de funcionamiento con respecto al calibrado anterior. Estas operaciones se realizaron para la sensibilidad de 1 microgramo, 10^{-6} g, sin tener en cuenta el límite de 10^{-7} g, mínimo conforme a la casa suministradora, puesto que las oscilaciones de la señal por efecto de las vibraciones y otros fenómenos de la dinámica de gases, no permiten medir con tanta exactitud el peso de las muestras.

IV . 3 CELULA DE ADSORCION

En los experimentos de adsorción se utilizaron cestas portamuestras cilíndricas de cuarzo, de 12 mm de diámetro y 9 mm de altura, con un anillo de hilo de nichrome de 0,05 mm de diámetro suspendido de un hilo similar que cuelga del brazo derecho de la electrobalanza.

Sobre la célula portamuestras se coloca una lámina de aluminio muy fina, perforada de tal forma que aunque los gases puedan penetrar o salir con facilidad, no sea posible el arrastre de ninguna fracción de la muestra (Figura 16).

El conjunto va rodeado por el tubo de vidrio pyrex y el horno giratorio descrito en el apartado III . 1 . El tubo lleva en la parte inferior una vaina de 6 mm de diámetro cuyo extremo su-

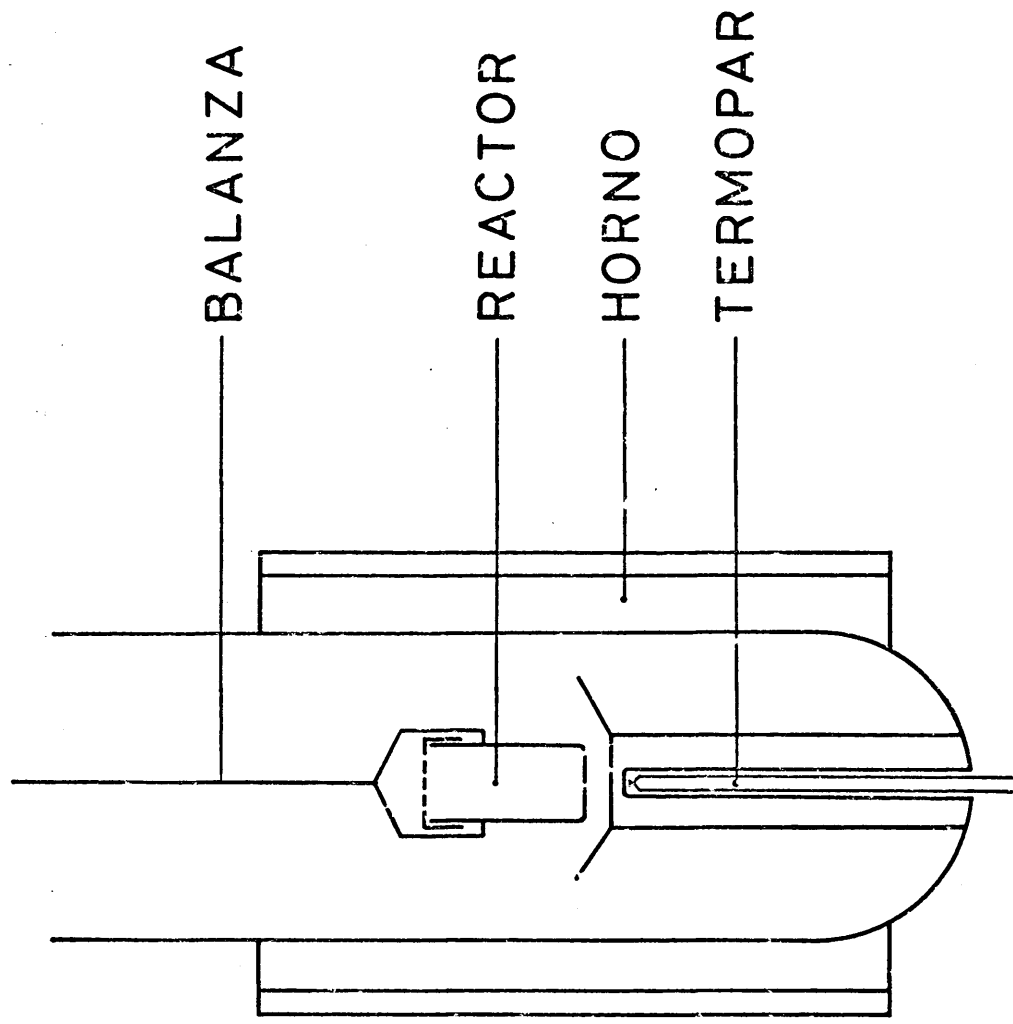


Fig. 16

perior está muy próximo a la célula de adsorción, donde se introduce un termopar de cromel-alumel para medir las temperaturas. El potencial se midió con un potenciómetro Tinsley 3387 B, pudiendo hacerse continuamente su lectura sobre un voltímetro digital Weston 1230, con una tolerancia equivalente de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

IV . 4 CORRECCIONES

IV . 4 . 1 Flujo termomolecular

El efecto termomolecular, también conocido como transpiración térmica, es un problema importante cuando se realizan experimentos de adsorción a presiones inferiores a 1 Torr y la célula de medida está a temperatura diferente de la cabeza medidora. En estas condiciones, cuando el recorrido libre medio de las moléculas gaseosas, λ , es comparable al diámetro del reactor, d , la presión leída en la cabeza manométrica no corresponde a la presión real en el recinto en que se efectúa la adsorción.

Teóricamente el efecto ha sido estudiado por Maxwell (45) y Knudsen (46) que establecen un factor de corrección límite :

$$R = P_1/P_2 = (T_1/T_2)^{1/2} \quad \{ \text{IV . 3} \}$$

cuando $\lambda \gg d$, o sea para presiones muy bajas. Para la región de presiones intermedias en que λ y d tienen dimensiones compara-

bles, es necesario determinar la corrección a realizar, bien experimentalmente o bien utilizando distintos métodos teóricos. La corrección depende de la presión y naturaleza del gas, de las temperaturas del reactor y de la cabeza manométrica, del diámetro del tubo de conexión reactor-cabeza manométrica y de la naturaleza de su pared interna.

La posibilidad de tener que realizar correcciones determinó el estudio del efecto termomolecular del CO_2 a temperaturas altas, hasta 550°C , desde un punto de vista experimental y teórico. Los resultados obtenidos han sido objeto de dos publicaciones (47, 48). Paralelamente se han determinado los cambios de peso que el flujo termomolecular determina sobre el peso de las muestras, lo que se analiza en el apartado IV.1.2.

El recorrido libre medio, λ , de las moléculas de un gas viene dado por la teoría cinética clásica:

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \Pi \cdot \sigma^2 \cdot P} \quad \{ \text{IV} . 4 \}$$

o bien,

$$d / \lambda = \frac{\sqrt{2} \cdot \Pi \cdot \sigma^2 \cdot P \cdot d}{k \cdot T} \quad \{ \text{IV} . 5 \}$$

En la figura 17 se da la relación de estos parámetros con la presión en el intervalo de temperaturas 323-818 K, así como la delimitación de las regiones hidrodinámica y Knudsen. De a-

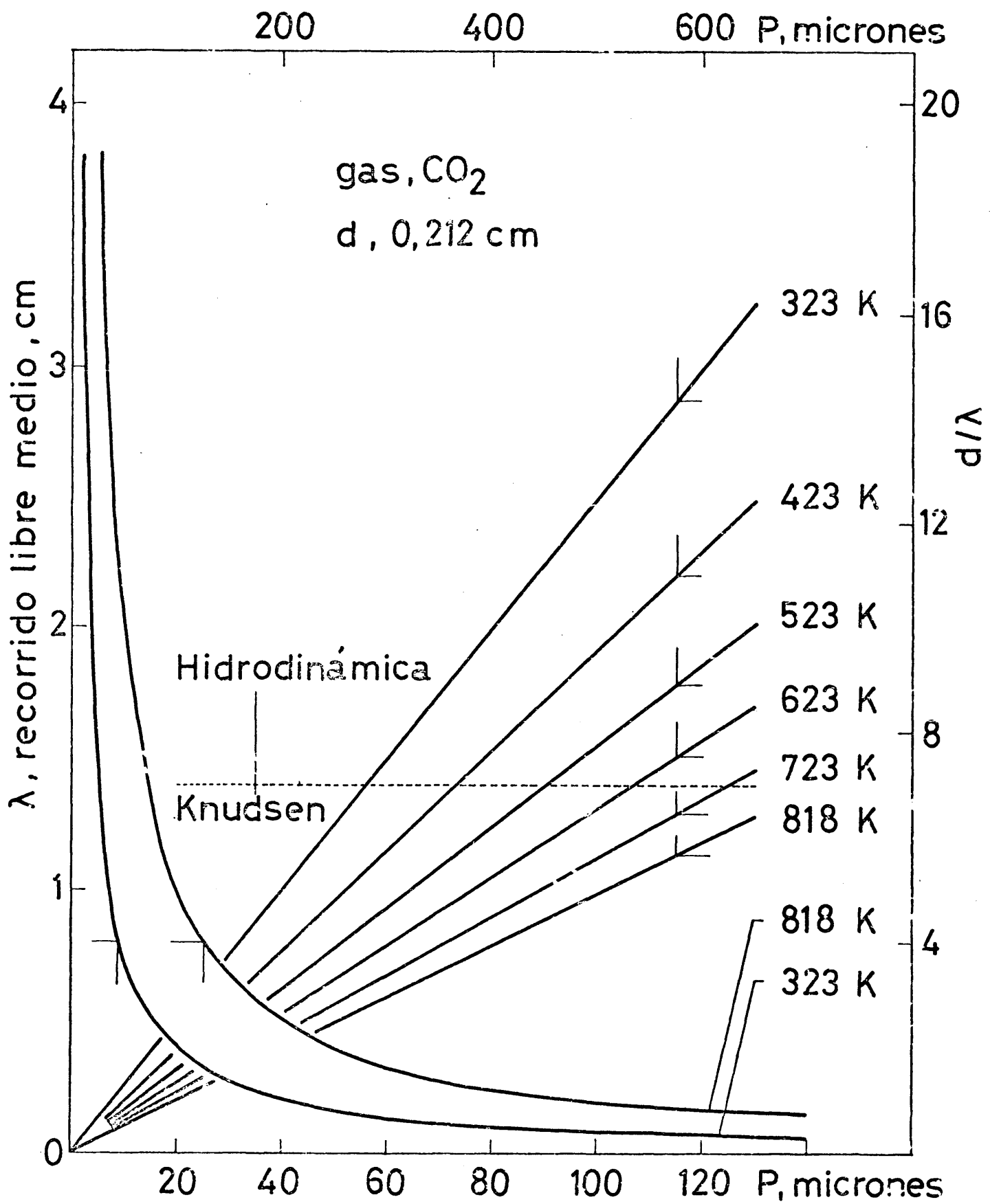


Fig. 17

cuerdo con la ecuación { IV . 5 }, la representación de d/λ frente a P proporciona líneas rectas a temperatura constante . Se observa que a 723 K la corrección a 600 micrones es análoga a la realizada a 323 K cuando la presión solamente es de 230 micrones . Para presiones superiores a los 120 micrones , la variación de λ es pequeña a lo largo de todo el intervalo de temperaturas , 323-818 K , mientras que para presiones inferiores a 60 micrones se hace importante . En el siguiente apartado se aprecia claramente la influencia de P sobre el factor de transpiración , R , cuando las presiones son inferiores a 100 micrones .

IV . 4 . 1 . 1 Determinación del efecto termomolecular del CO_2 a temperaturas elevadas conforme al método relativo

Se realizaron medidas del flujo termomolecular del dióxido de carbono en el intervalo de presiones $2 - 10^{-2}$ Torr entre las temperaturas $50 - 545$ °C , utilizando el método relativo (49 , 50) con tubos de vidrio pyrex de 50 y 2,12 mm de diámetro interno . El aparato y procedimiento experimental han sido descritos con detalle (51) .

En las figuras 18 y 19 se dan los resultados experimentales obtenidos de acuerdo con la notación de Adámec , Kubelková y Ponec (52 , 53) , tomando como abscisas la presión , P_2 ,

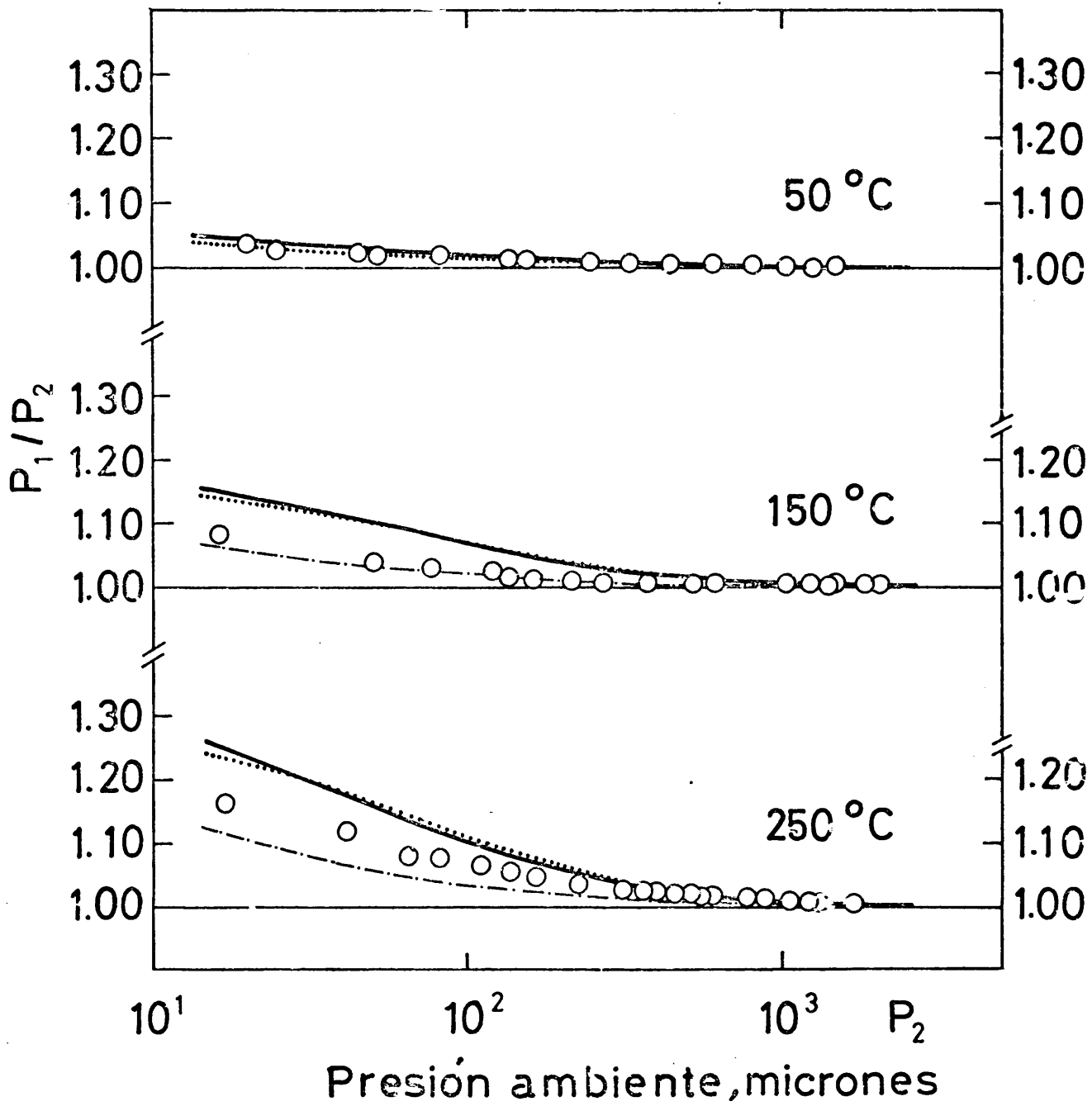


Fig. 18

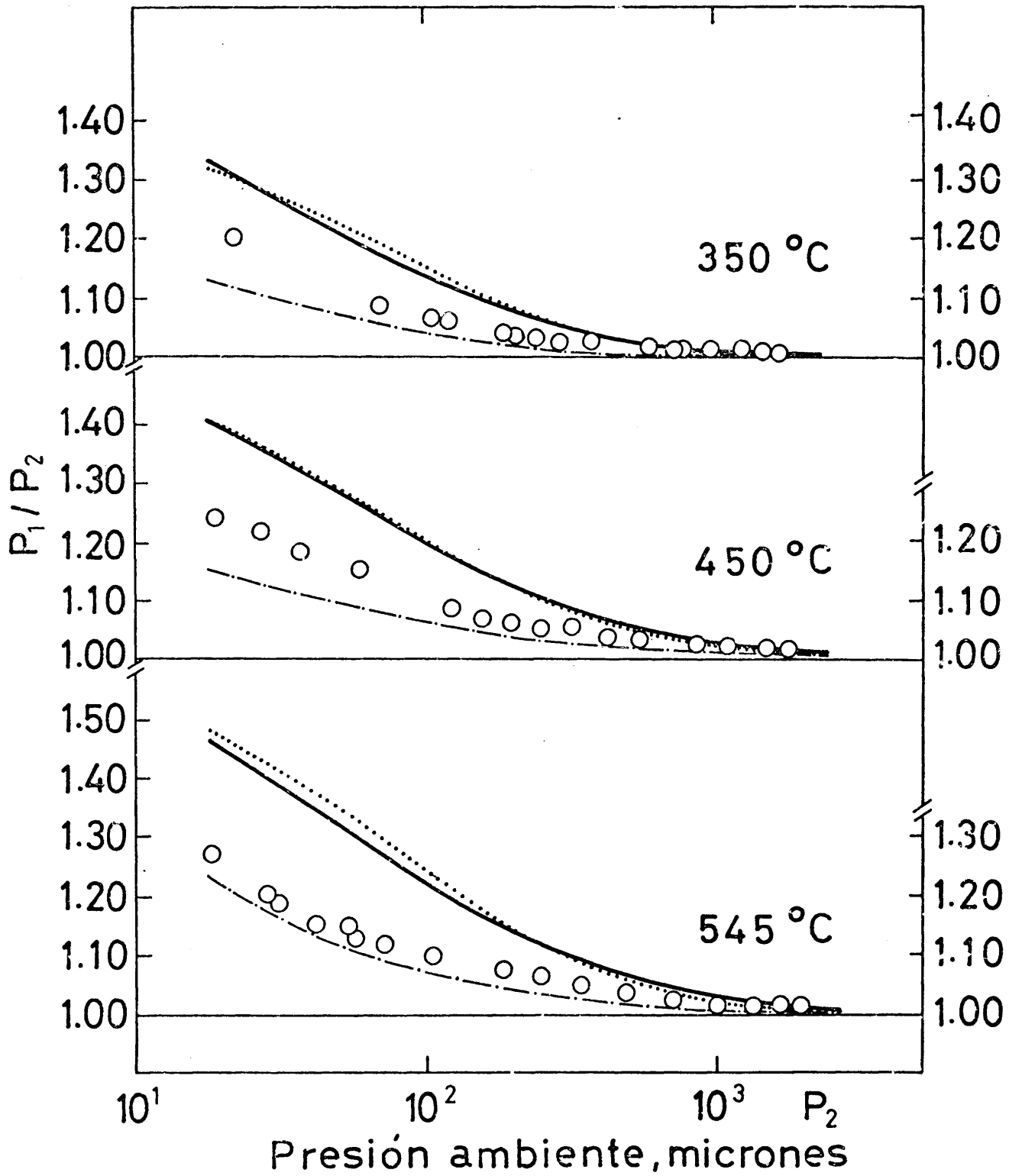


Fig. 19

medida a temperatura ambiente y en ordenadas la relación P_1/P_2 , mayor que la unidad. Se puede apreciar como, para diferencias de temperaturas de 500°C , las correcciones son importantes (30 % para presiones de 15 micrones).

En las mismas figuras se representan las curvas obtenidas conforme al método teórico de Liang (54), Miller (55) y Kavtaradze (56). A temperaturas bajas la ecuación de Liang describe bastante bien el efecto termomolecular del CO_2 , mientras que a temperaturas elevadas las discrepancias con los resultados experimentales llegan a ser importantes. Con resultados muy parecidos la ecuación generalizada de Miller describe solo cualitativamente el fenómeno en el intervalo de temperaturas estudiado. Los mejores resultados se obtienen a partir de la ecuación de Kavtaradze que ajusta bastante bien las correcciones en todo el intervalo de temperaturas. Esta ecuación poco utilizada, parece particularmente interesante para el empleo en correcciones para aquellos gases como el N_2 y el CO_2 que muestran un efecto termomolecular poco acusado (57).

IV . 4 . 1 . 2 Cambios de peso

Cuando la electrobalanza opera en la región de presiones de Knudsen refleja cambios de peso importantes, originados por el flujo termomolecular. Para su determinación experimental se colocaron pesos similares en ambos brazos de la balanza, se

mantuvo el brazo derecho a la temperatura ambiente y se registraron las variaciones de peso para las temperaturas de la célula de -78 y 300°C por cambios de presión.

En la figura 20 aparecen los resultados obtenidos para presiones de dióxido de carbono entre $3 \cdot 10^{-2}$ Torr. Mientras que a la temperatura más baja de -78°C el cambio máximo de peso en la región intermedia es de 30 microgramos, a 300°C y una presión de 10^{-1} Torr, el cambio máximo de peso es de 285 microgramos, decreciendo posteriormente a medida que la presión disminuye.

Estos resultados están completamente de acuerdo con los obtenidos por Williams (58) operando a la temperatura del nitrógeno líquido con los gases kriptón y oxígeno donde aparece el máximo cambio de peso a una presión de $5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

Este problema debido a los cambios de peso a temperaturas bastante alejadas de la ambiente se eliminó operando a presiones de la masa gaseosa superiores a los 3 Torr, por encima de cuya presión son muy pequeños los cambios de peso debidos a este efecto.

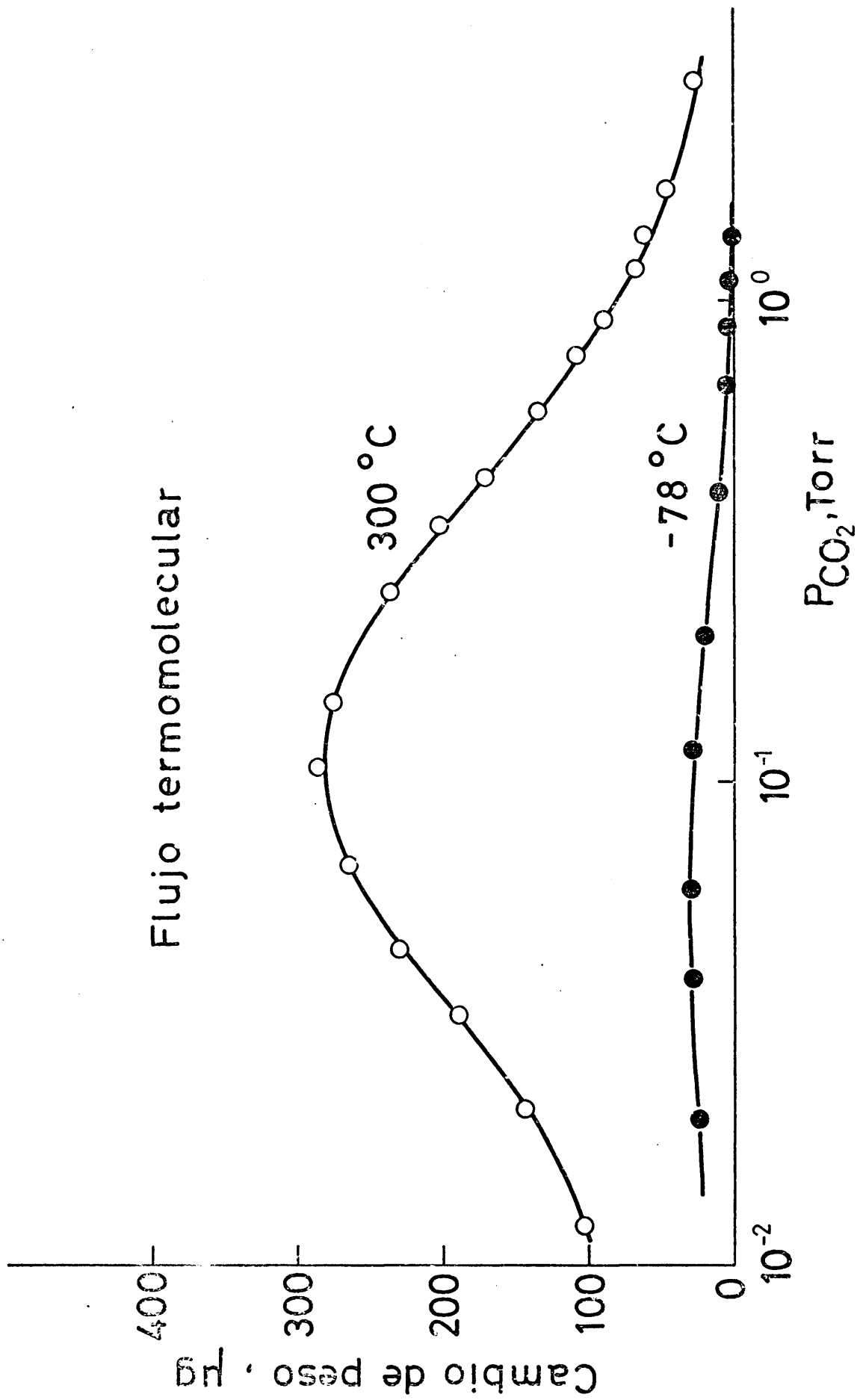


Fig. 20

IV . 4 . 2 Corrientes de convección

La existencia de una diferencia de temperatura entre el platillo donde tiene lugar la adsorción y el exterior provoca un desplazamiento de la masa gaseosa que a su vez arrastra el platillo portamuestra modificando el peso leído con respecto al que tiene cuando el sistema está en equilibrio a la temperatura ambiente.

La magnitud de los cambios de peso es una función de la presión de la masa gaseosa y de la temperatura del reactor. Su estudio se realizó utilizando un platillo sin muestra, solamente con contrapesos, en atmósfera de dióxido de carbono. En la figura 21 se han recogido estos dos efectos en los intervalos 100 - 400 °C de temperatura y de 0 - 300 Torr de presión.

Se observa que a presiones bajas, inferiores a 15 Torr, hay un descenso de peso tanto más acusado cuanto mayor es la temperatura. A pesar de estar alejados ya del régimen de Knudsen, aún puede desempeñar un papel importante el flujo termomolecular en la primera parte de las curvas. A presiones más elevadas desaparece totalmente el fenómeno anterior siendo las corrientes de convección las responsables del arrastre y su magnitud muy importante para presiones superiores a 10^2 Torr.

Un comportamiento similar se obtiene con la temperatura, los cambios de peso siendo mayores conforme la temperatura del reactor aumenta. No obstante para las temperaturas de 100

Corrientes de convección

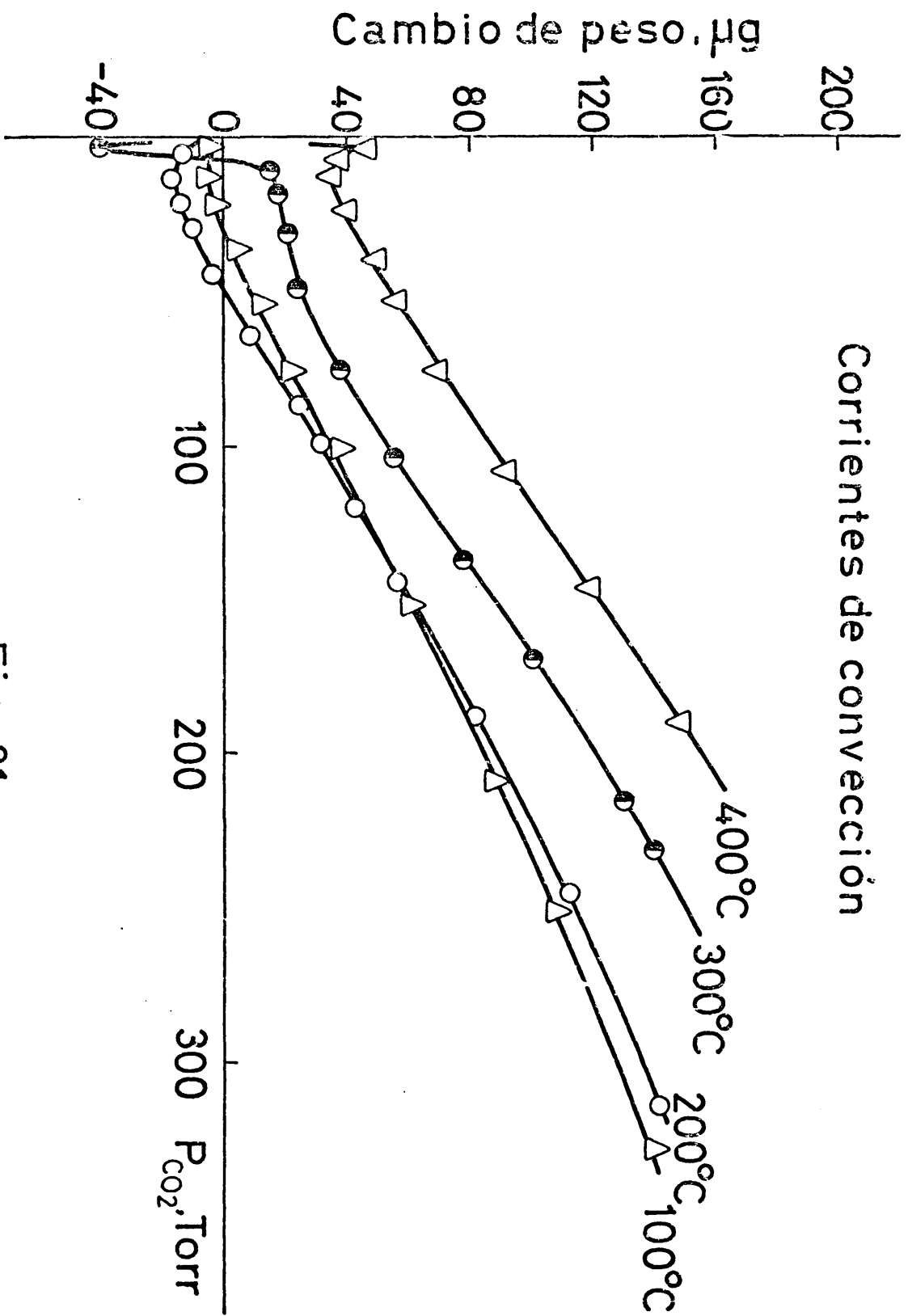


Fig. 21

y 200 °C y presiones del dióxido de carbono inferiores a 140 Torr la dependencia anterior presenta anomalías que se justifican en razón de la asimetría del sistema, analizada con más amplitud en el apartado IV . 4 . 3 .

IV . 4 . 3 Asimetría

En los estudios de quimisorción con una termobalanza, el brazo portador de la célula de adsorción normalmente opera a temperatura superior a la ambiente. La introducción de un gas al sistema provoca un arrastre, y por tanto una pérdida de peso, sobre la célula, por efecto de las corrientes de convección, lo que se puede corregir en buena parte por incorporación de un segundo horno sobre el brazo del contrapeso, operando a la misma temperatura.

Este ha sido el mecanismo seguido para anular las corrientes de convección; sin embargo a medida que aumenta la presión del gas la balanza acusa cambios de peso relativamente importantes - Figura 22 - debido a la asimetría del sistema.

A presiones inferiores a 30 Torr hay un descenso de peso más acusado a temperaturas bajas, alcanzando una pérdida de 80 microgramos a 200 °C y de 62 microgramos a 100 °C. Al aumentar la presión, también lo hace el peso pasando por valores nulos para presiones tanto mayores cuanto menor es la temperatura de los brazos de la termobalanza.

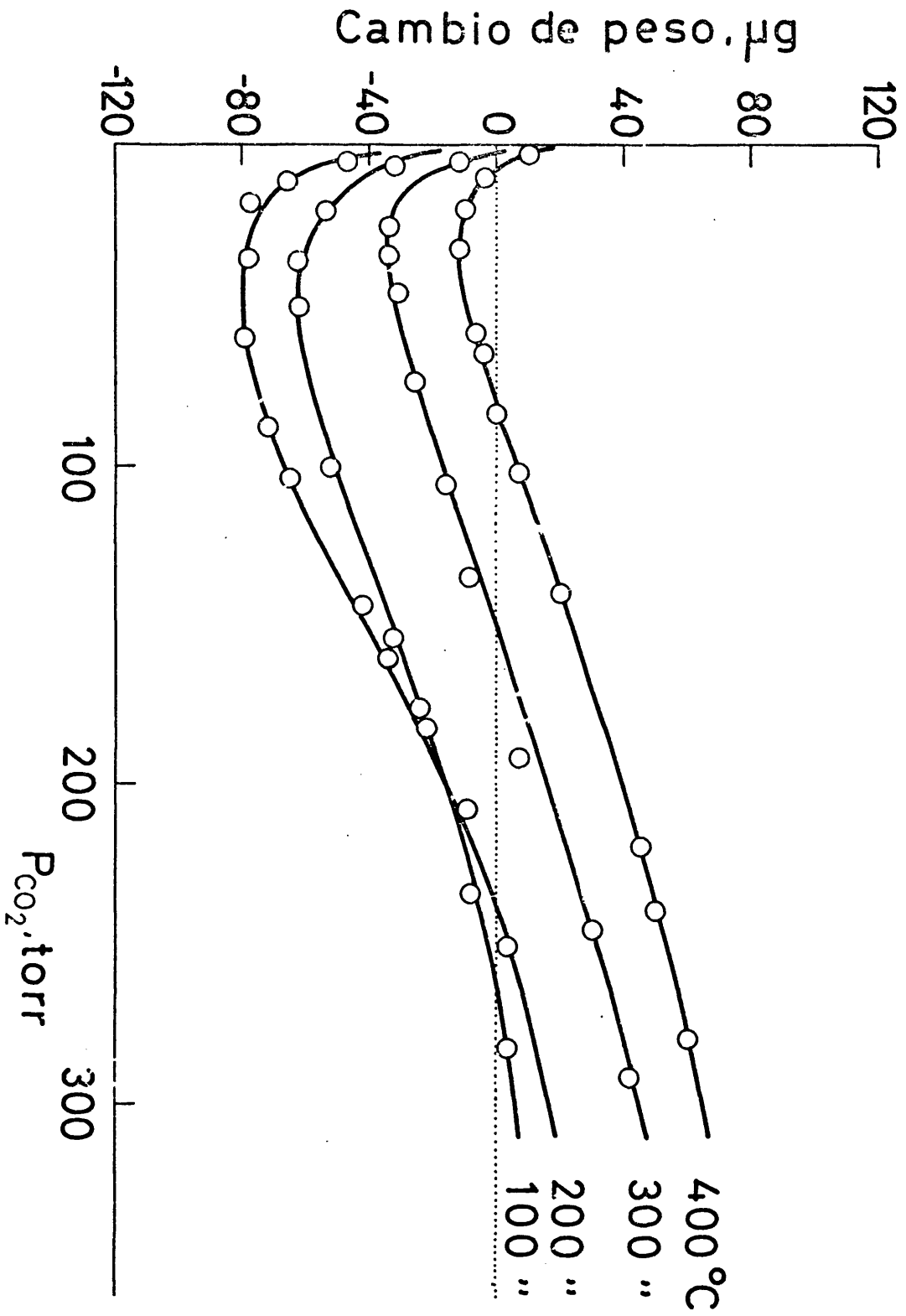


Fig. 22

La explicación de este fenómeno se debe a la falta de simetría completa en la sección tubo-celdilla del reactor y tubo-celdilla contrapeso. Las mismas corrientes de ascenso producen efectos mayores sobre la celda que ofrece menor sección al desplazamiento vertical de la masa gaseosa. En consecuencia se procuró operar con los mismos tubos y hornos con una simetría similar.

IV . 4 . 4 Vibraciones

Un problema importante que afecta claramente la lectura nítida de los datos de tipo cinético son las vibraciones.

Se han tomado precauciones previas para anular la mayor parte del ruido ambiente durante la operación de pesada de la electrobalanza, por utilización de una mesa de gran masa, construída especialmente para este fin, y por aumento del tiempo de respuesta del registro.

En los primeros momentos de un experimento de adsorción, para tiempos inferiores a 30 segundos y presiones gaseosas inferiores a 20 Torr, la anchura de la señal de peso determinada por las vibraciones pico-pico llega a alcanzar 10 microgramos; sin embargo a medida que avanza el proceso de adsorción disminuye considerablemente hasta 1-2 microgramos.

En todas las lecturas $\Delta m-t$, se adoptó el criterio de altura de pico medio para el peso de todas las muestras a lo

largo de la curva cinética completa . Aunque estas vibraciones no afectan cuantitativamente la pesada real , suponen una molestia clara en la lectura del registro y no ha sido posible la eliminación de una forma total .

IV . 4 . 5 Otros efectos

Algunos otros efectos espúreos que se deben tener en cuenta a la hora de realizar una medida con la electrobalanza , p. ej. , son los siguientes :

a) Flotación de la muestra . El empuje ascensional estático sobre el brazo del reactor se ha eliminado por la disposición prácticamente simétrica del brazo portador del contrapeso y por ocupar éste un volumen similar al de la célula de adsorción .

b) Cargas eléctricas . Las cargas eléctricas provocan desplazamiento de la célula hacia la pared interna del tubo , enmascarando los cambios de peso que experimenta el adsorbente . Se eliminaron mediante una caja de aluminio conectada a tierra , envolviendo el mecanismo de pesada , que actúa como jaula de Faraday y aplicando una disolución iónica en forma de "spray" sobre los tubos de vidrio pyrex (reactor y contrapeso) , previamente al registro de los cambios de peso . En algunos casos , se colocó en las proximidades del sistema de pesada una fuente radiactiva de ^{90}Sr .

c) Corrientes de fototubo . Las radiaciones externas pueden llegar

a la fotocélula originando una corriente superior, sobre el fototubo, al valor real y, por tanto, un cambio de peso por exceso. Se han eliminado rodeando la botella que contiene el mecanismo de pesada con un paño negro.

d) Adsorción de gases por las partes móviles. Este efecto es insignificante si se tiene en cuenta que la superficie expuesta de los brazos a la adsorción de gases es prácticamente la geométrica. Al igual que la flotación, se ha eliminado por la disposición simétrica de los brazos de la electrobalanza.

IV . 5 ESPECTROSCOPIA IR DE LAS ESPECIES ADSORBIDAS

La identificación de las especies adsorbidas sobre las diferentes muestras de óxido de escandio se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopía infrarroja. Todos los espectros se registraron con un espectrómetro Perkin-Elmer 125 de doble rayo y provisto de red de difracción.

La preparación de pastillas de Sc_2O_3 por prensado exige la utilización de cantidades apreciables de muestra debido a la pequeña cohesión interparticular, lo que se traduce en un espesor relativamente grande y una gran opacidad a la radiación. Como consecuencia es preciso trabajar con atenuaciones elevadas sobre el rayo paralelo, la señal del detector resultando pequeña y la escala de transmisión excesivamente ampliada. En todo caso ésto no representa un ma-

por inconveniente en el tipo de trabajo cualitativo desarrollado.

Las células utilizadas fueron diseñadas para operar a temperatura ambiente.

Fundamentalmente se estudiaron dos regiones de frecuencias en el infrarrojo: una entre $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos superficiales y la banda de $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ donde aparecen las vibraciones de tensión de los grupos $\text{C} = \text{O}$ y $\text{C} - \text{O}$.

IV . 5 . 1 Células IR

Para la realización de los espectros IR se han preparado dos células diseñadas para operación en vacío y provistas de cierres sin grasa. Una célula construída en vidrio pyrex, permite realizar tratamientos térmicos hasta 550°C , mientras que otra construída en cuarzo permitir subir hasta temperaturas próximas a los 1000°C .

Un esquema de las células se puede ver en la figura 23. La muestra colocada entre dos láminas de platino, se puede tratar térmicamente mediante un horno concéntrico. Los desplazamientos verticales se consiguen por medio de un imán exterior que desplaza otro más pequeño, colocado en el interior de la celda sobre un brazo lateral y unido a la muestra por una fina cadena de oro.

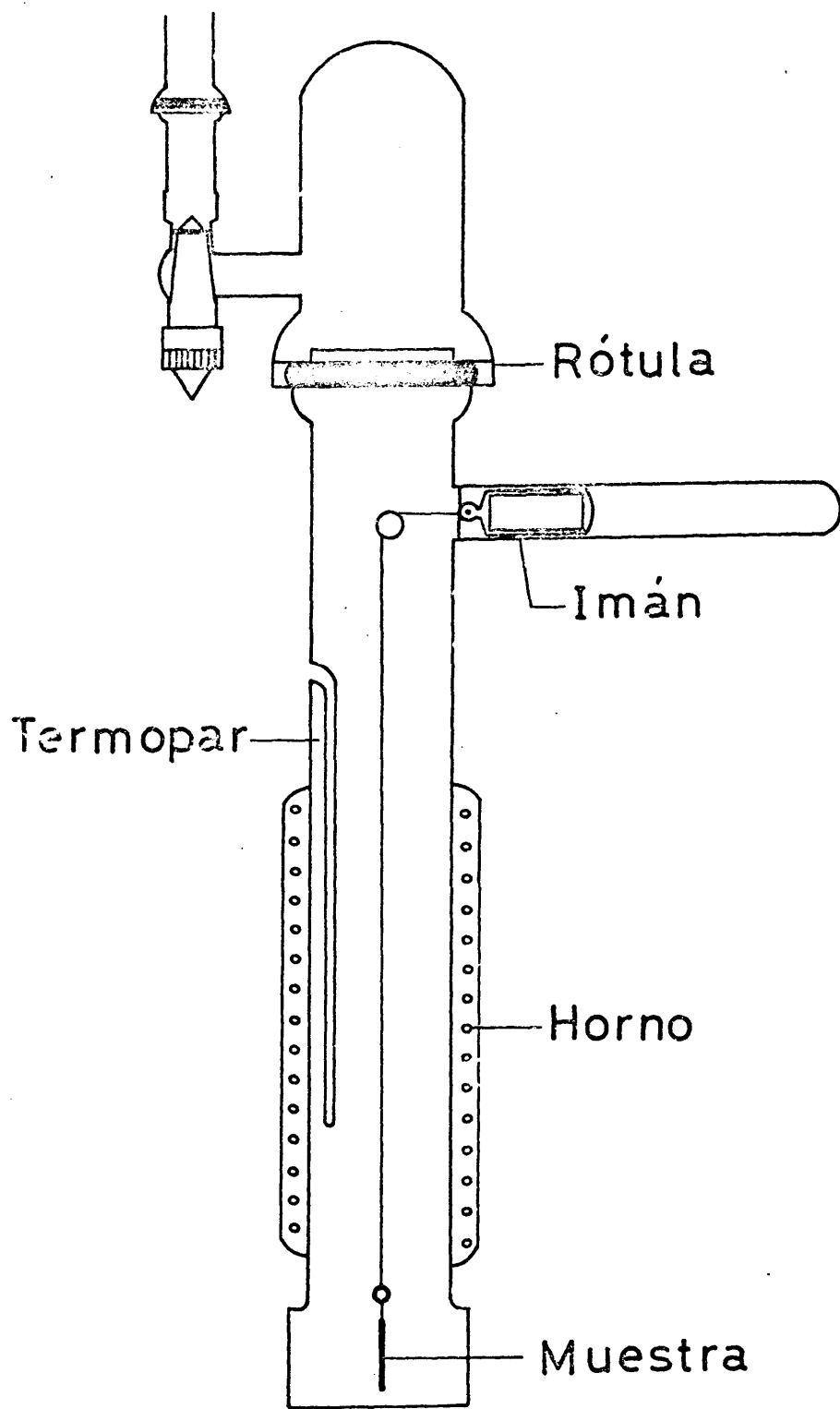


Fig. 23

Las temperaturas se miden con un termopar hierro-constantan que se coloca en el interior de una vaina cerrada por un extremo muy próxima a la muestra .

El cierre superior de la celdilla se hace por una rótula provista de un anillo de vitón con salida lateral para la línea de alto vacío . El aislamiento de la celda se consigue mediante una llave sin grasa colocada inmediatamente después de la rótula .

En la parte inferior la celdilla lleva soldados dos anillos separados 3 mm para evitar una inclinación excesiva de la muestra de forma que el rayo encuentre , en cada experimento , espesores muy similares .

Se utilizaron ventanas de NaCl y KBr , soldadas con resinas orgánicas al epóxido . Las propiedades ópticas de los dos tipos de materiales de acuerdo con Hair (43) , aparecen resumidas en la Tabla IV .

TABLA IV

<u>Material óptico</u>	<u>Intervalo, cm^{-1}</u>	<u>Ind. refracción (0,54 μ)</u>
NaCl	500	1,54
KBr	310	1,53

IV . 6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

IV . 6 . 1 Datos de equilibrio

Previamente a la realización de cada una de las isotermas de adsorción, se trató la muestra a una presión de dióxido de carbono de 160 Torr a la temperatura de 550 °C durante 24 horas. Posteriormente se desgasificó durante 24 horas a la misma temperatura, bajando después ésta a la correspondiente a la de la isoterma a realizar.

Para la medida de presiones se utilizaron los manómetros de mercurio y de ftalato de dibutilo, el primero cubriendo el intervalo de presiones entre 1 Torr y la presión atmosférica y el segundo entre 0,1 y 10 Torr. Como punto de equilibrio se ha seguido el criterio de Gandhi y Shelef (59), para este tipo de trabajo, tomando aquel peso de muestra que corresponde a un cambio de peso inferior al 0,2% de la cantidad adsorbida durante una hora.

Se han tenido en cuenta las correcciones debidas a las corrientes de convección y asimetría cuando las presiones gaseosas eran elevadas. Por supuesto que se tomaron todas las precauciones derivadas del capítulo de correcciones. Se trabajó siempre a presiones por encima de 1 Torr por lo que no fué necesario realizar las correcciones debidas al efecto de transpiración térmica.

IV . 6 . 2 Datos cinéticos

El tratamiento previo del óxido de escandio es análogo al seguido en la obtención de los datos de equilibrio . Se desgasifica la muestra a 550°C durante 24 horas a la presión de 10^{-6} Torr , y se baja la temperatura a la correspondiente a cada uno de los experimentos a realizar . Una vez que el reactor opera en régimen isotérmico y el peso registrado es constante , se introduce el dióxido de carbono al sistema medidor .

En las primeras etapas de la adsorción el cambio de peso es brusco e inmediato , siendo preciso ajustar rápidamente la unidad de control exterior para leer sobre el registro los cambios de peso comprendidos entre 10^{-6} - 10^{-4} g .

El efecto de la presión del gas y la expansión contra vacío provocan un movimiento oscilatorio de los brazos que se traduce en una señal gravimétrica con una anchura pico-pico importante para el primero de los factores y débil para el segundo cuando la presión gaseosa es baja o moderada . En todos los casos se tomó como lectura final la correspondiente a la altura de pico medio .

Se operó siempre en una zona de presión entre 2 - 10 Torr , región en la que las corrientes debidas a las fuerzas aerodinámicas son despreciables .

En el ajuste de datos , es muy importante el peso del sistema adsorbato - sólido en el punto de equilibrio . Evidente -

mente por tratarse de un dato de equilibrio , el criterio seguido es el mismo que se ha discutido en el apartado anterior .

Además de los datos integrales registrados , se incorporó un sistema derivador al dispositivo de medida con la finalidad de obtener simultáneamente datos de velocidad de adsorción . En todos los casos se utilizó una posición de filtrado bajo para eliminar en lo posible el aumento del tiempo de respuesta sobre los resultados experimentales . En los primeros tiempos de adsorción se mantuvo una velocidad de registro de $60 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ para que las lecturas quedaran bien resueltas sobre el papel .

RESULTADOS Y DISCUSION

V . ENERGETICA DE LA ADSORCION DE
CO₂ SOBRE OXIDO DE ESCANDIO

V . ENERGETICA DE LA ADSORCION DE CO₂ SOBRE OXIDO DE ESCANDIO

V . I ISOTERMAS Y RECUBRIMIENTOS

El procedimiento seguido en la realización de una isoterma se describió en el apartado (IV. 6). Las correcciones debidas al efecto del flujo termomolecular no se han tenido en cuenta puesto que en la iniciación de cada isoterma se ha mantenido una atmósfera de helio a la presión parcial de 30 Torr .

El conjunto de las isotermas realizadas en el intervalo de temperaturas de -78 a 300°C hasta una presión máxima de 420 Torr se han resumido en las figuras 24 y 25 . Todas ellas pertenecen al tipo I de la clasificación de Brunauer (60), haciéndose bastante planas cuando la temperatura es superior a los 100°C . No ocurre lo mismo con la isoterma obtenida a -78°C , con pendiente bastante acusada , incluso en la zona de presiones medias . Para las isotermas realizadas a 0 y 23°C , la situación es intermedia .

Los tiempos de equilibrio son pequeños y las cantidades adsorbidas en equilibrio son grandes , un tiempo de ocho horas siendo suficiente para completar cada una de las isotermas . Una vez que se ha terminado la realización de una de éstas , se eleva la temperatura hasta 550°C y se desgasifica a vacío durante 24 horas , bajando la temperatura posteriormente hasta la correspondiente a la nueva iso-

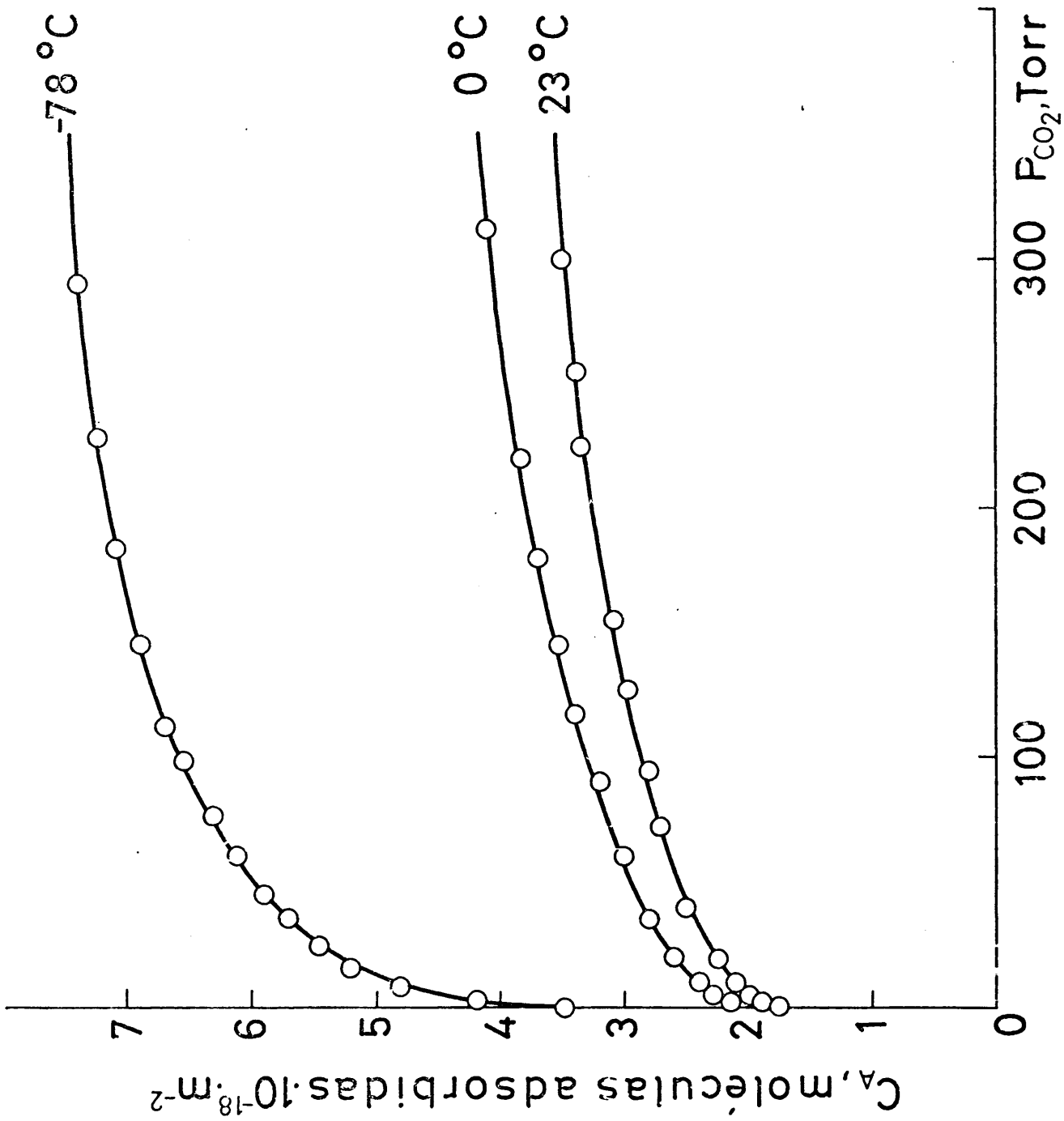


Fig. 24

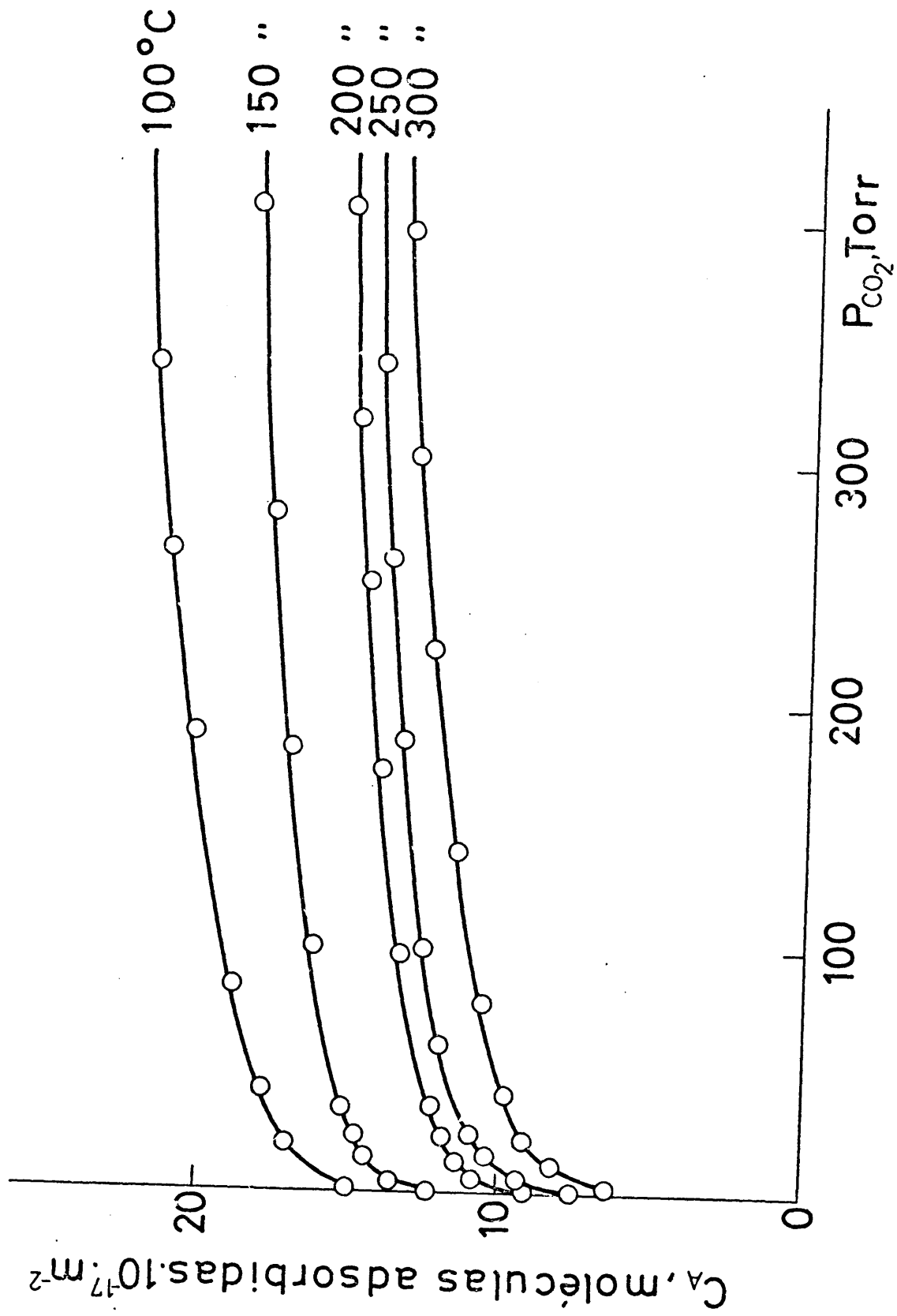


Fig. 25

terma a realizar .

El curso de las isotermas en el rango de temperaturas 100 - 300 °C es el mismo en el sentido ascendente y descendente . Este comportamiento hace posible el estudio del sistema desde el punto de vista de la termodinámica de los procesos reversibles , permitiendo la evaluación de los calores isostéricos y las entropías de adsorción .

En la Tabla V se dan los recubrimientos , Θ , por comparación de la superficie ocupada por las moléculas adsorbidas a las distintas temperaturas con la superficie específica BET y también en función del número de moléculas de dióxido de carbono adsorbidas por 100 Å² . Para el área de la molécula de CO₂ se tomó un valor de 17 Å² (60) , que a temperaturas elevadas está más de acuerdo con el valor real del área de la molécula (61) que el calculado para una monocapa saturada suponiendo un empaquetamiento bidimensional compacto (62) :

$$A = 0,96 (b/N)^{2/3} \quad \{ V . 1 \}$$

siendo \underline{N} el número de Avogadro y \underline{b} el volumen constante de van der Waals (42,67 cm³ . mol⁻¹ para el CO₂) . De acuerdo con esta ecuación se deduce un valor de 16,4 Å² para la sección transversal de la molécula adsorbida .

Sobre la isoterma realizada a la temperatura más baja, -78°C , a una presión de 100 Torr se observa que ya se alcanza un recubrimiento correspondiente a la monocapa; el máximo recubrimiento experimental alcanzado disminuye a medida que las isotermas se realizan a temperaturas más altas. La extensión del recubrimiento se ha descrito en términos de \underline{n} , densidad de población superficial de moléculas de adsorbato, con la peculiaridad de ser una propiedad intensiva que define el sistema para una presión y temperatura determinadas. Esta magnitud sigue por supuesto la misma ley del recubrimiento con un valor máximo de $6,67 \text{ moléculas} / 100 \text{ \AA}^2$ a -78°C y de $1,1 \text{ moléculas} / 100 \text{ \AA}^2$ a 300°C .

V . 2 ISOBARAS DE ADSORCION

En la figura 26 se han recogido las isóbaras de adsorción correspondientes a las presiones 4,6 , 25 , 100 y 300 Torr de dióxido de carbono. Las tres últimas se determinaron a partir de datos de las isotermas, mientras que la correspondiente a la presión más baja se obtuvo directamente.

Las isóbaras deducidas a partir de datos de isotermas presentan un ligero hombreamiento, aproximadamente a unos 200°C , posiblemente asociado con la existencia de dos tipos de especies superficiales muy similares. Larson y Hall (63) y Rosynek (64)

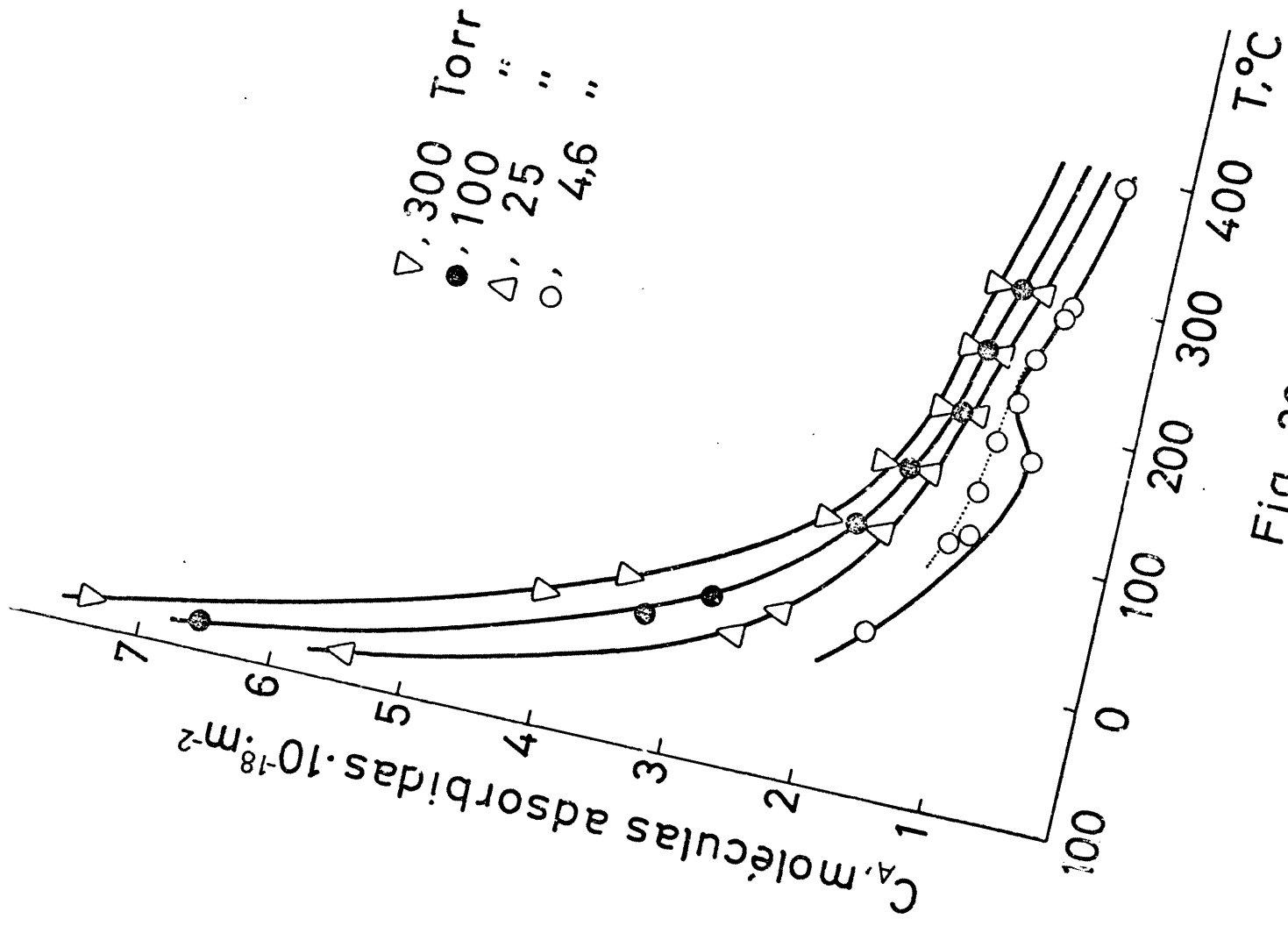


Fig. 26

observan un comportamiento parecido para el sistema dióxido de carbono - alúmina . La isóbara obtenida directamente a la presión de 4,6 Torr tiene la misma forma con el hombreamiento más acusado . Las isóbaras siguen la tónica de las realizadas a presiones más bajas conforme al método volumétrico en un trabajo anterior (14) .

Una vez obtenida la rama ascendente de esta última isóbara , y alcanzando el equilibrio de adsorción a 390°C , se bajó la temperatura hasta 110°C en una serie de etapas , registrando en cada una de ellas la cantidad adsorbida en equilibrio . La adsorción es completamente reversible en el intervalo de temperaturas $390 - 220^{\circ}\text{C}$, pero por debajo de esta última temperatura , los valores de las ramas ascendentes y descendentes se separan , las cantidades adsorbidas en equilibrio siendo mayores cuando se recorre la curva en el sentido de temperaturas que en sentido contrario .

A partir de esta temperatura de 220°C se puede asignar la existencia de un proceso de quimisorción bien definido, mientras que a temperatura inferior puede coexistir algún otro proceso . A temperaturas por debajo de 100°C , como ya se vió en (14) domina claramente la adsorción física .

V . 3 IDENTIFICACION POR ESPECTROSCOPIA IR

El espectro de fondo del óxido de escandio en la región de frecuencias bajas ($700 - 200 \text{ cm}^{-1}$) ha sido realizado por Mc Devitt y Baun (65). Esta zona correspondiente a las vibraciones torsionales de los átomos en la superficie, no ofrece un interés particular en este trabajo.

Las muestras del Sc_2O_3 desgasificadas presentan una serie de bandas a 905 , 960 , 1030 , 1115 y 1230 cm^{-1} , de difícil interpretación, aparte de las correspondientes a los hidroxilos superficiales. La introducción de dióxido de carbono a 300°C determina la aparición de tres bandas correspondientes a las frecuencias de 1220 , 1440 y 1635 cm^{-1} (Figura 27); la banda encontrada a 1440 cm^{-1} es la mas intensa. En la zona correspondiente a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos no se ha observado ningún cambio apreciable.

La asignación de estas bandas no ha presentado una particular dificultad. La adsorción de CO_2 ha sido relativamente estudiada por espectroscopía IR y un resumen de los resultados obtenidos sobre diferentes adsorbentes puede verse en la Tabla VI. Frecuencias de vibración de enlaces $\text{C} - \text{O}$ para algunos complejos carbonatados de Co^{3+} se dan en la Tabla VII.

Evidentemente la banda de 1440 cm^{-1} corresponde a la formación de un complejo carbonatado superficial simétrico.

TABLA VI

Adsorbente	Adsorbato	Frecuencia (cm ⁻¹)	Vibración	Estructura
NiO	CO ₂	1640	Asim.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$
		1390	Sim.	
ZnO	CO ₂	1620	Asim.	$\begin{array}{c} \text{"2-"} \\ \text{CO}_3 \end{array}$
		1430	Sim.	
TiO ₂	CO ₂	1575	Asim.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$
		1330	Sim.	
BeO	CO ₂	1630	Asim.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$
		1440	Sim.	
Al ₂ O ₃	CO ₂	3605	Tensión	O - H
		1640	Asim.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$
		1480	Sim.	
		1233	Flexión	C - O - H
Sc ₂ O ₃	CO ₂	1635	Asim.	$\begin{array}{c} \text{O-M} \\ \diagdown \\ \text{O} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{O-M} \end{array}$
		1440	Sim.	
		1220	Sim.	

TABLA VII

Complejo	Enlace	ν_1 $\nu(\text{C-OII})$ + $\nu(\text{C-OI})$	ν_5 $\nu(\text{C-OI})$
$\text{K}_3 [\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Unidentado	1330	1527
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{CO}_3] \cdot \text{Br}$	"	1373	1453
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{CO}_3] \cdot \text{Cl}$	"	1297	1493
		$\nu(\text{C-O}_{\text{II}})$	$\nu(\text{C-OI})$ + $\nu(\text{O}_{\text{I}}-\text{C-O}_{\text{II}})$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{CO}_3] \cdot \text{Cl}$	Bidentado	1593	1265
$[\text{Co en}_2 \text{CO}_3] \cdot \text{Cl}$	"	1635	1268
		1607	1268

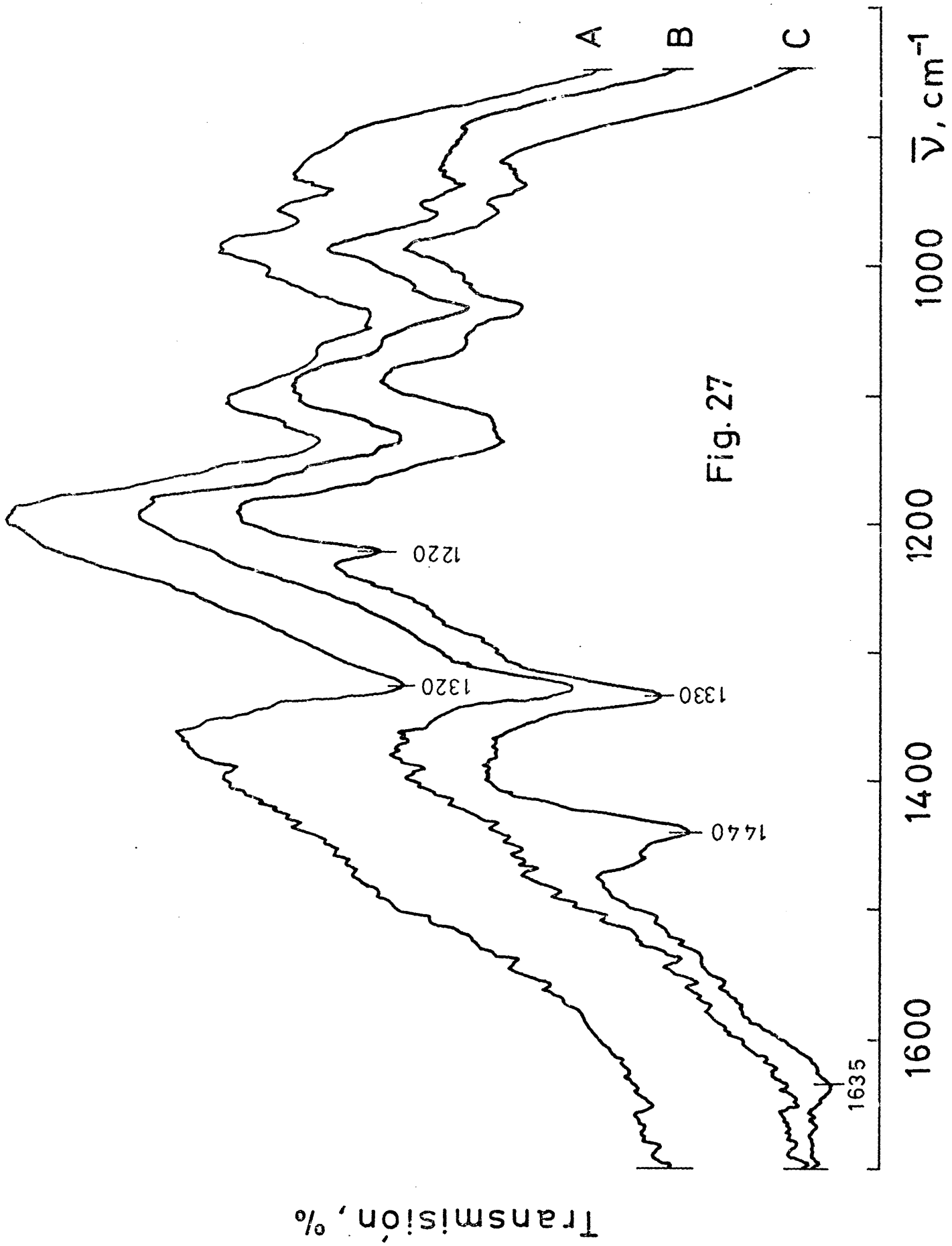


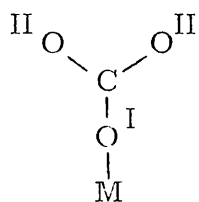
Fig. 27

Transmission, %

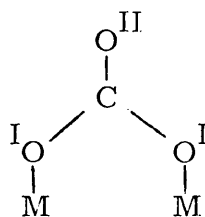
$\bar{\nu}$, cm^{-1}

co (66, 69). Una banda similar encuentran, p. ej., Peri y Parkins en la adsorción de CO_2 sobre Al_2O_3 a 25°C . Por comparación con el espectro del bicarbonato potásico cristalino, Parkins (69), en un excelente trabajo espectroscópico, asigna las bandas 3605 cm^{-1} al $\text{O} - \text{H}$, 1440 cm^{-1} al enlace $\text{C} - \text{O}$ simétrico y 1233 cm^{-1} a la flexión $\text{C} - \text{O} - \text{H}$ correspondiente a una especie bicarbonatada formada por interacción de las moléculas de CO_2 con grupos hidroxilos superficiales.

La aparición de bandas a 1635 y 1220 cm^{-1} está completamente de acuerdo con el desdoblamiento de la banda de 1440 cm^{-1} por formación de una segunda especie química correspondiente a un carbonato superficial bidentado. La simetría que se introduce en la estructura CO_3 , por formación de un ligando mono o bidentado, origina la vibración ν_1 a 1080 cm^{-1} , visible en el Raman y la doble degenerada ν_3 a 1440 cm^{-1} , desdoblada en sus dos componentes. El grado de separación depende del carácter covalente del enlace $\text{C} - \text{O}$, siendo menor para el monodentado comparado con el bidentado y la diferencia de las constantes de fuerza $\text{C}-\text{O}_\text{I}$ y $\text{C}-\text{O}_\text{II}$

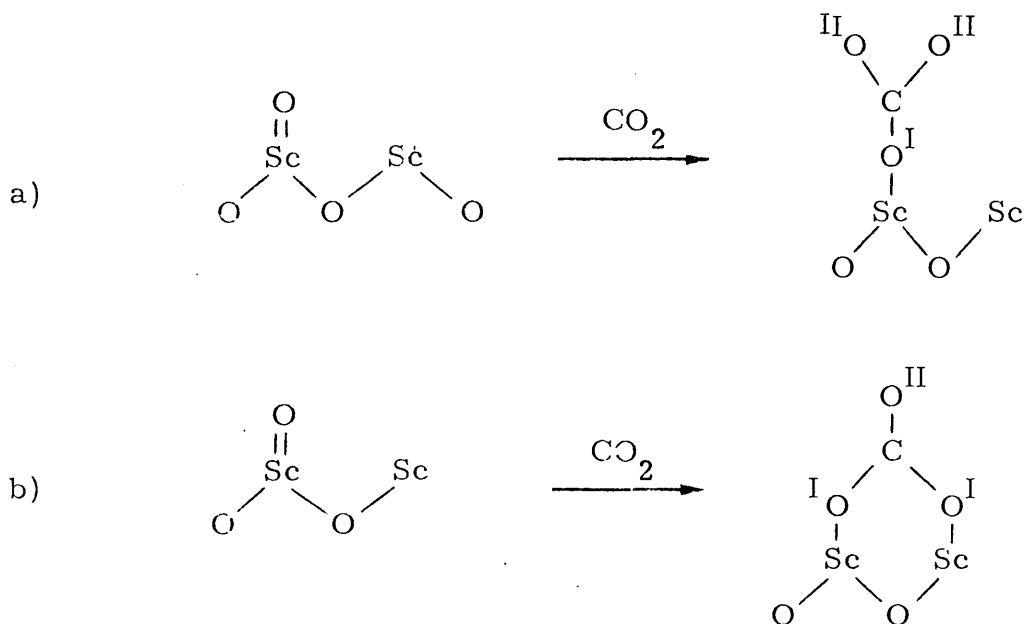


Carbonato
monodentado



Carbonato
bidentado

más grande en el complejo bidentado que en el monodentado. De estas dos posibilidades de formación de carbonatos superficiales es a la



especie b) a la que corresponden estas bandas, la formación de un carbonato monodentado exigiendo un desdoblamiento menor (Tabla VII). La respuesta nula que a la interacción con CO_2 presenta la banda correspondiente a los hidroxilos, descarta la presencia de una especie química bicarbonatada cuando el Sc_2O_3 se encuentra en estas condiciones de deshidroxilación.

Se intentó separar los dos tipos de carbonatos superficiales por desgasificación, no siendo posible en un primer intento, dada la labilidad de ambos; una desgasificación a temperatura ambiente durante una hora es suficiente para eliminar las bandas de 1635 , 1440 y 1220 cm^{-1} . En la zona de frecuencias bajas sobre el

espectro de fondo del óxido de escandio, la adsorción de CO_2 provoca un desplazamiento de la banda de 1320 a 1330 cm^{-1} y otro similar en la banda de 1115 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas; cuando se desgasifica de nuevo, a la temperatura ambiente, las bandas recobran la posición original. Estos desplazamientos probablemente se originan por las variaciones opuestas de las constantes de fuerza de dos tipos de oxígeno ligados a un mismo Sc^{3+} cuando se adsorbe el dióxido de carbono.

V . 4 ISOSTERAS Y CALORES DE ADSORCION

En los márgenes de presión y de temperatura de las isothermas donde existe comportamiento reversible se puede aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron :

$$\left[\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{\Theta} = \frac{H_g - \bar{H}_s}{R} = - q_{is} / R \quad \{ V . 2 \}$$

siendo H_g la entalpía molar de la fase gaseosa y \bar{H}_s la entalpía diferencial de la fase adsorbida (70).

La representación del logaritmo de la presión de equilibrio frente al recíproco de la temperatura absoluta para un grado de recubrimiento de la superficie constante -isósteras de adsorción- permite calcular el calor isostérico de adsorción. En la figura 28 se re-

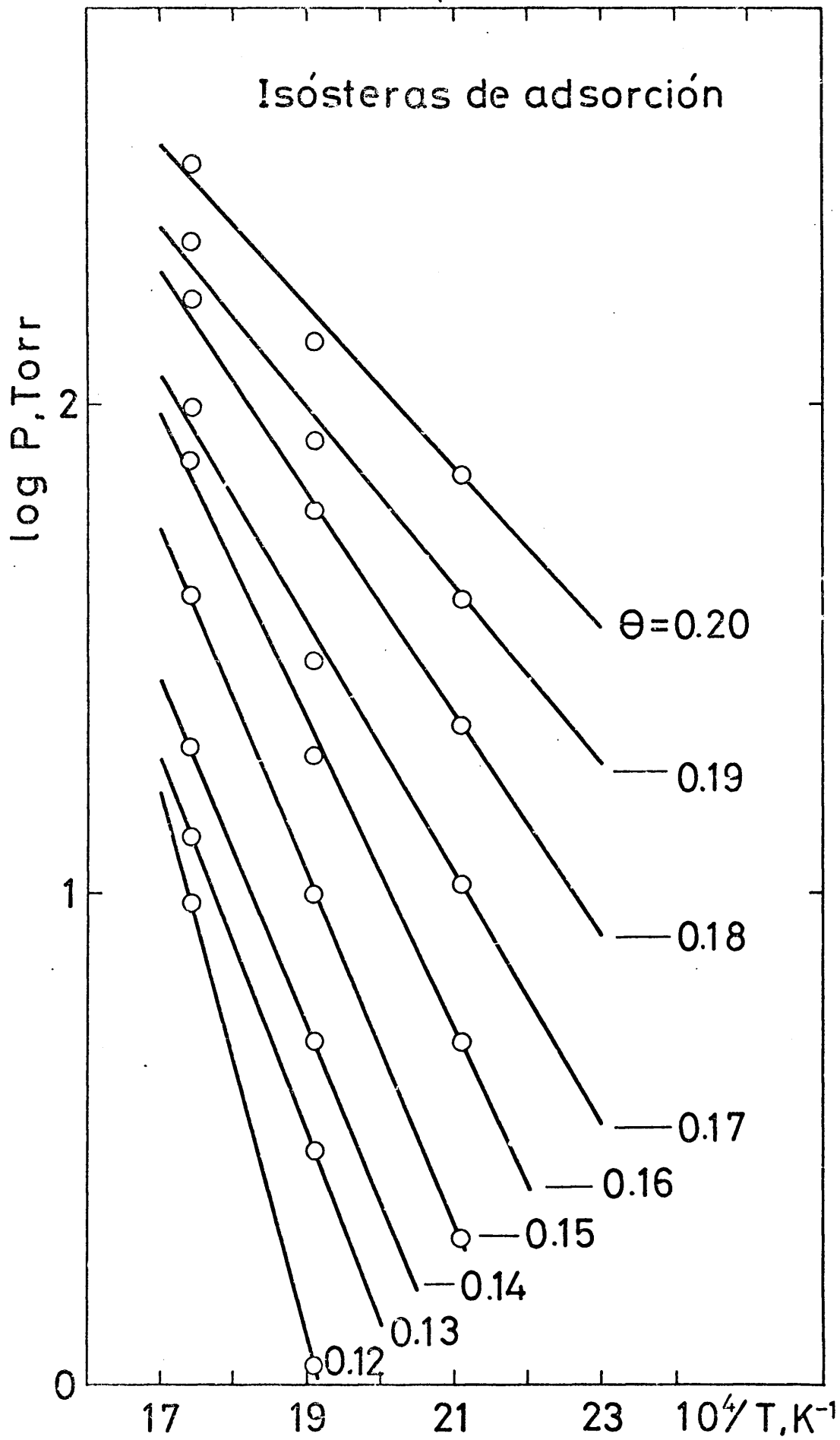


Fig. 28

presenta la familia de isósteras para el sistema $\text{CO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$ en la zona de recubrimientos 0,12 - 0,20. El intervalo de recubrimientos queda bastante restringido porque en la zona de presiones bajas de las isotermas las lecturas de las presiones están sujetas a errores importantes disponiendo de pocos resultados experimentales fiables; por otra parte en la zona de presiones elevadas las isotermas tienen una forma aplanada siendo difícil encontrar puntos de lectura de presión para una cantidad adsorbida constante.

A partir de la ecuación {V. 2} se pueden determinar gráficamente los calores isostéricos de adsorción, así como su evolución con el grado de recubrimiento de la superficie. Una representación gráfica se puede ver en la figura 29.

En el intervalo estudiado se observa una variación importante en los calores isostéricos : 25,8 - 7,7 kcal . mol⁻¹, lo que hace suponer una distribución no uniforme de centros de adsorción. Para las isotermas realizadas a 0 y 23 °C, con los valores extremos de 0,35 y 0,60 para el recubrimiento máximo experimental obtenido, los calores isostéricos correspondientes toman los valores 13 y 5,5 kcal . mol⁻¹ respectivamente.

La dependencia del calor isostérico de adsorción con el recubrimiento en esta zona de temperaturas más bajas se puede ver en la figura 30. En ambas figuras se observa un cambio muy brus-

Fig. 29

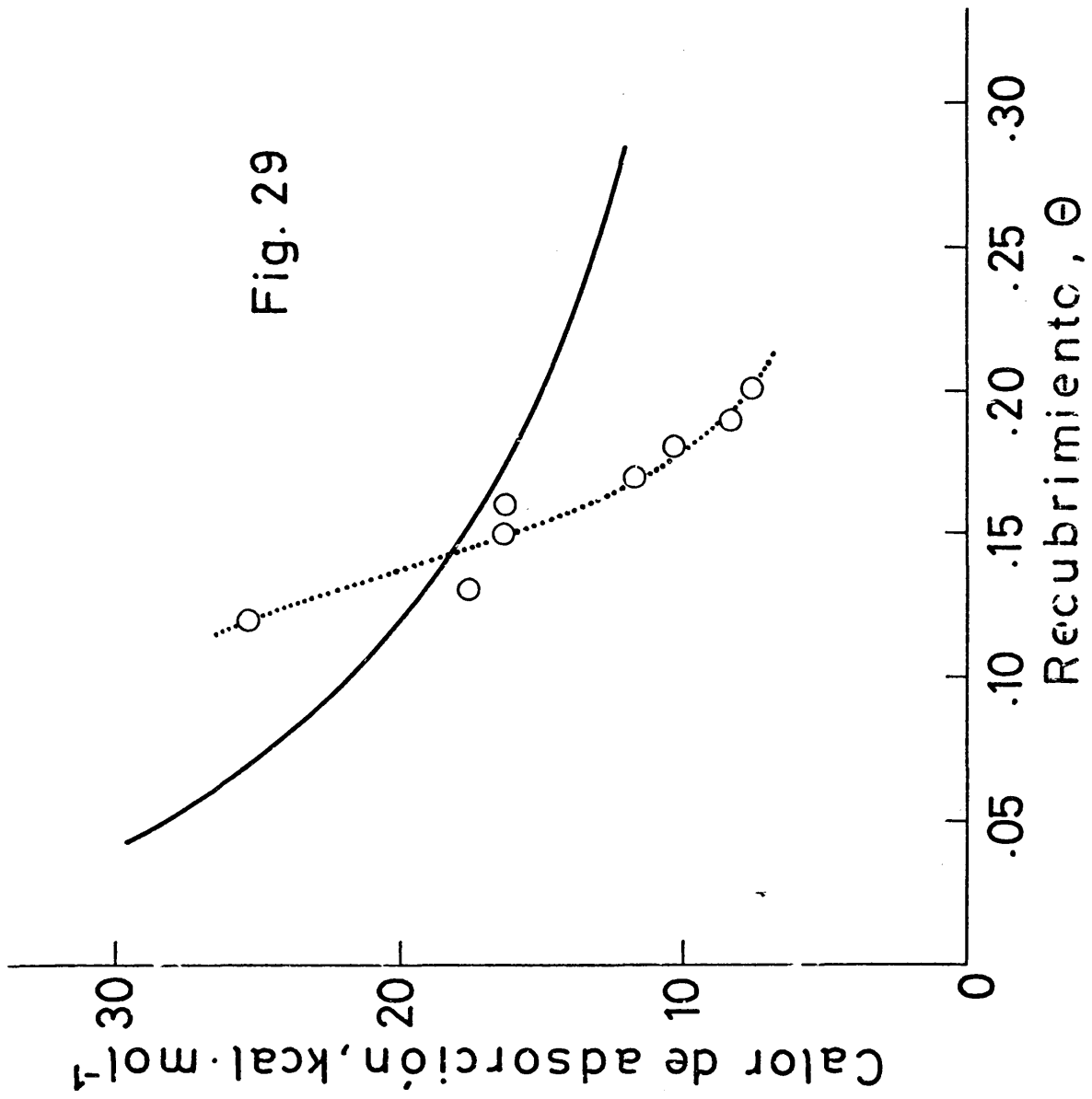
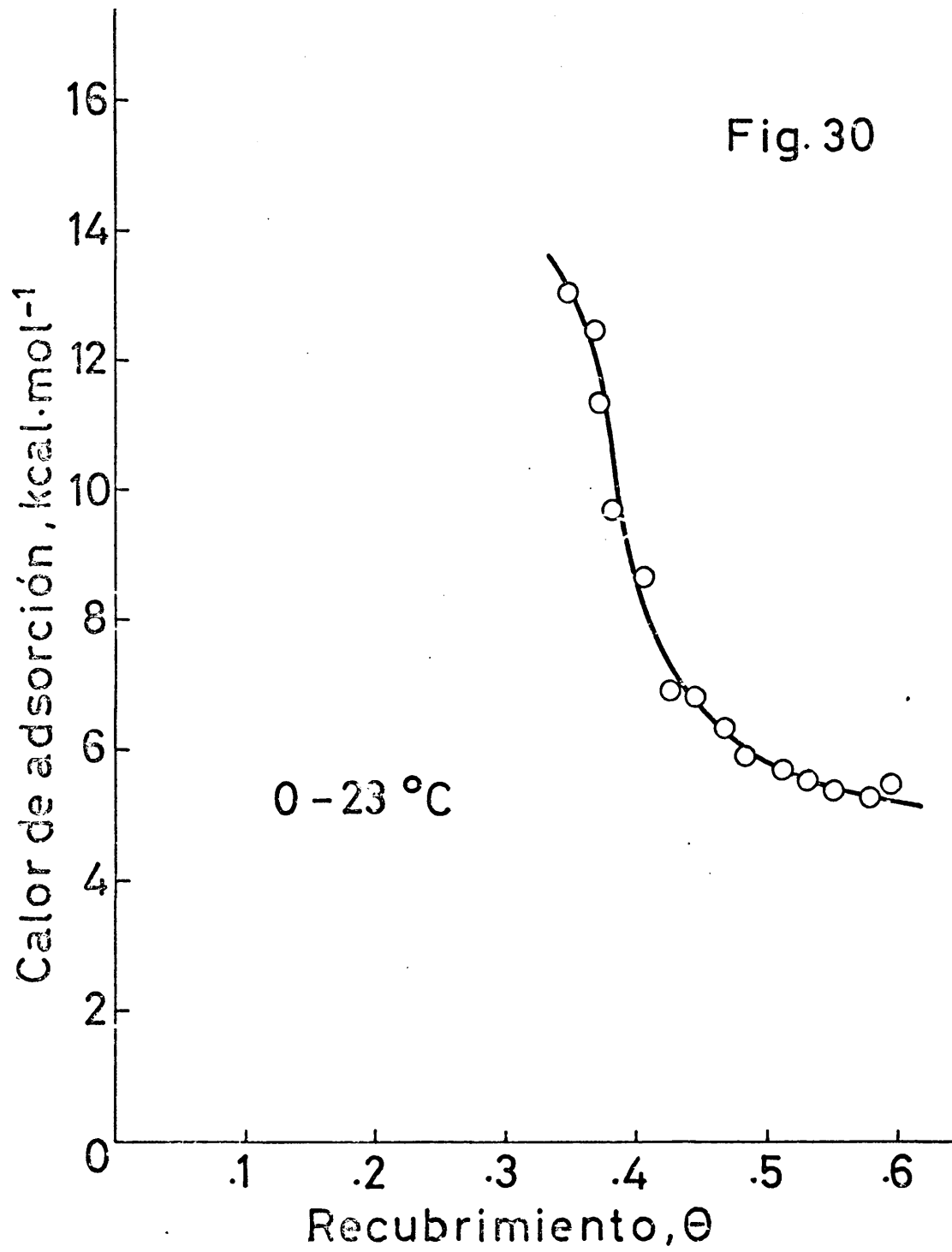


Fig. 30



co en el primer tramo de la curva , correspondiente a presiones de equilibrio bajas ; para recubrimientos más altos la caída del calor de adsorción es más suave , siguiendo una ley aproximadamente exponencial .

V . 5 ENTROPIAS DE ADSORCION

La entropía de adsorción es quizás la magnitud termodinámica que mejor refleja la naturaleza de la fase adsorbida . La entropía diferencial molar de adsorción:

$$\overline{S}_a = \overline{S}_s - S_g \quad \{ V . 3 \}$$

correspondiente a una concentración determinada en la superficie , es igual al cambio de entropía por mol transferido , cuando una cantidad infinitesimal de materia es transferida de la fase de gas al sólido . Puesto que esta definición es la que corresponde a los calores diferenciales molares o isostéricos , de la ecuación de Clausius-Clapeyron se pueden calcular entropías diferenciales molares experimentales .

De acuerdo con Clark (71) la entropía diferencial molar , \overline{S}_a , de las especies químicas adsorbidas a la temperatura T y presión de equilibrio P viene dada por :

$$\overline{\Delta S}_a(\Theta) = S_g^0 - R \ln (P/P^0) + \frac{\Delta H(\Theta)}{T} \quad \{ V . 4 \}$$

siendo S_g^0 la entropía total de la fase de gas a la presión standard P^0 (760 Torr) .

El cálculo exige conocer con exactitud el valor del calor de adsorción, $-\Delta H(\Theta) = q_{is}$, a la presión de equilibrio \underline{P} y a la temperatura \underline{T} . A partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron se pueden calcular los calores medios de adsorción entre parejas próximas de isothermas, e interpolando los resultados para cada temperatura (64), sustituyendo el calor isotérico de adsorción en la ecuación { V . 4 } .

Aplicando directamente la ecuación de Clausius-Clapeyron, se obtiene:

$$-\Delta S(\Theta) = R \cdot \frac{T_2 \cdot \ln P_2/P^0 - T_1 \cdot \ln P_1/P^0}{T_1 - T_2} \quad \{ V . 5 \}$$

T_1 y T_2 son las temperaturas de realización de dos isothermas próximas y P_1 y P_2 las presiones de equilibrio correspondientes para el mismo grado de recubrimiento (72). Este segundo procedimiento se ha seguido para calcular las entropías experimentales de adsorción. Paralelamente con el fin de obtener información por comparación, se han calculado los valores teóricos de la entropía de la fase adsorbida a partir de consideraciones de termodinámica estadística para los dos casos extremos de especies totalmente móviles sobre la superficie y totalmente ligadas, conforme se describe a continuación.

V . 5 . 1 Modelo móvil

Una situación molecular sencilla es aquella en la que la adsorción tiene lugar sobre una superficie carente de estructura, las moléculas adsorbidas estando limitadas a moverse en un plano paralelo a la superficie. En principio se puede suponer que el movimiento de las moléculas en un plano perpendicular a la superficie queda completamente restringido.

Las moléculas forman entonces un gas bidimensional cuyo comportamiento puede ser representado por una ecuación de estado apropiada. Conservan todos los grados de libertad rotacionales y vibracionales y solamente dos grados de libertad de traslación; el tercer grado se convierte en una vibración perpendicular a la superficie del adsorbente.

Si se supone que las funciones de partición de las moléculas adsorbidas son separables, la entropía diferencial molar de las especies adsorbidas es la suma de las contribuciones :

$$\overline{S}_a = \overline{S}_{at} + \overline{S}_r + \overline{S}_v \quad \{ V . 6 \}$$

siendo \overline{S}_{at} la contribución traslacional bidimensional y \overline{S}_r y \overline{S}_v las contribuciones rotacional y vibracional respectivamente. El único término que depende del grado de recubrimiento de la superficie es la entropía traslacional que se puede evaluar, de acuerdo con Clark (71),

$$\overline{S}_{at} = R \cdot \ln (M \cdot T \cdot A / \Theta) + 63,8 \text{ u. e.} \quad \{ V . 7 \}$$

donde M es el peso molecular del adsorbato y A el área ocupada por una molécula expresada en cm^2 .

Las contribuciones rotacional y vibracional, \overline{S}_r y \overline{S}_v , esencialmente independientes del grado de recubrimiento, se han evaluado de acuerdo con las ecuaciones "standard" de termodinámica estadística (73):

$$\overline{S}_r = R \cdot \ln \left[\frac{1}{\Pi \sigma} \left[8 \Pi^3 \cdot e \cdot k \cdot T \left(\prod I_i \right)^{1/n} / h^2 \right]^{n/2} \right] \quad \{ V . 8 \}$$

y

$$\overline{S}_v = R \sum \left[\frac{h\nu_i/kT}{\exp(h\nu_i/kT)-1} - \ln \left[1 - \exp(h\nu_i/kT) \right] \right] \quad \{ V . 9 \}$$

Para el dióxido de carbono, los momentos de inercia son $I_1 = I_2 = 7,32 \cdot 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$, el factor de simetría, $\sigma = 2$, y las cuatro frecuencias de vibración son $6,97$, $3,92$, $1,98$ y $1,98 \cdot 10^{13} \text{ seg}^{-1}$, respectivamente; h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzman y T la temperatura en K.

En las Tablas VIII, IX, X y XI se dan las entropías diferenciales molares de traslación, rotación, vibración y totales respectivamente, evaluadas conforme a los modelos descritos. Se trabajó exclusivamente sobre un modelo de gas bidimensional completamente móvil, dejando de lado aquellos modelos con movilidad restringida,

T A B L A V I I I

T, K	$\log M.A. \frac{T}{\Theta}$	$\overline{2 S_{at}}$, u. e.
373	- 9,253	21,40
373	- 9,553	20,08
373	- 9,730	19,27
373	- 9,855	18,70
373	- 9,950	18,27
573	- 9,067	22,31
573	- 9,368	20,93
573	- 9,544	20,13
573	- 9,669	19,55
573	- 9,766	11,11

T A B L A IX

T, K	ln A . T	\overline{S}_r , u.e.
373	9, 099	18, 08
423	9, 225	18, 33
473	9, 335	18, 55
523	9, 436	18, 75
573	9, 527	18, 93

T A B L A X

T, K	$\Sigma v_i(\text{total})$	$\overline{S}_v, \text{ u. e.}$
373	0, 6387	1, 27
423	0, 8265	1, 64
473	1, 0176	2, 02
523	1, 1942	2, 37
573	1, 3876	2, 76

T A B L A X I

<u>T, K</u>	<u>Θ</u>	<u>S_a, u. e.</u>
373	0,05	40,7
373	0,10	39,4
373	0,15	38,6
373	0,20	38,0
373	0,25	37,6
573	0,05	44,0
573	0,10	42,6
573	0,15	41,8
573	0,20	41,2
573	0,25	40,2

p. ej., pérdida de uno o más grados de libertad de rotación, como los estudiados por Scholten (72).

V . 5 . 2 Modelo inmóvil

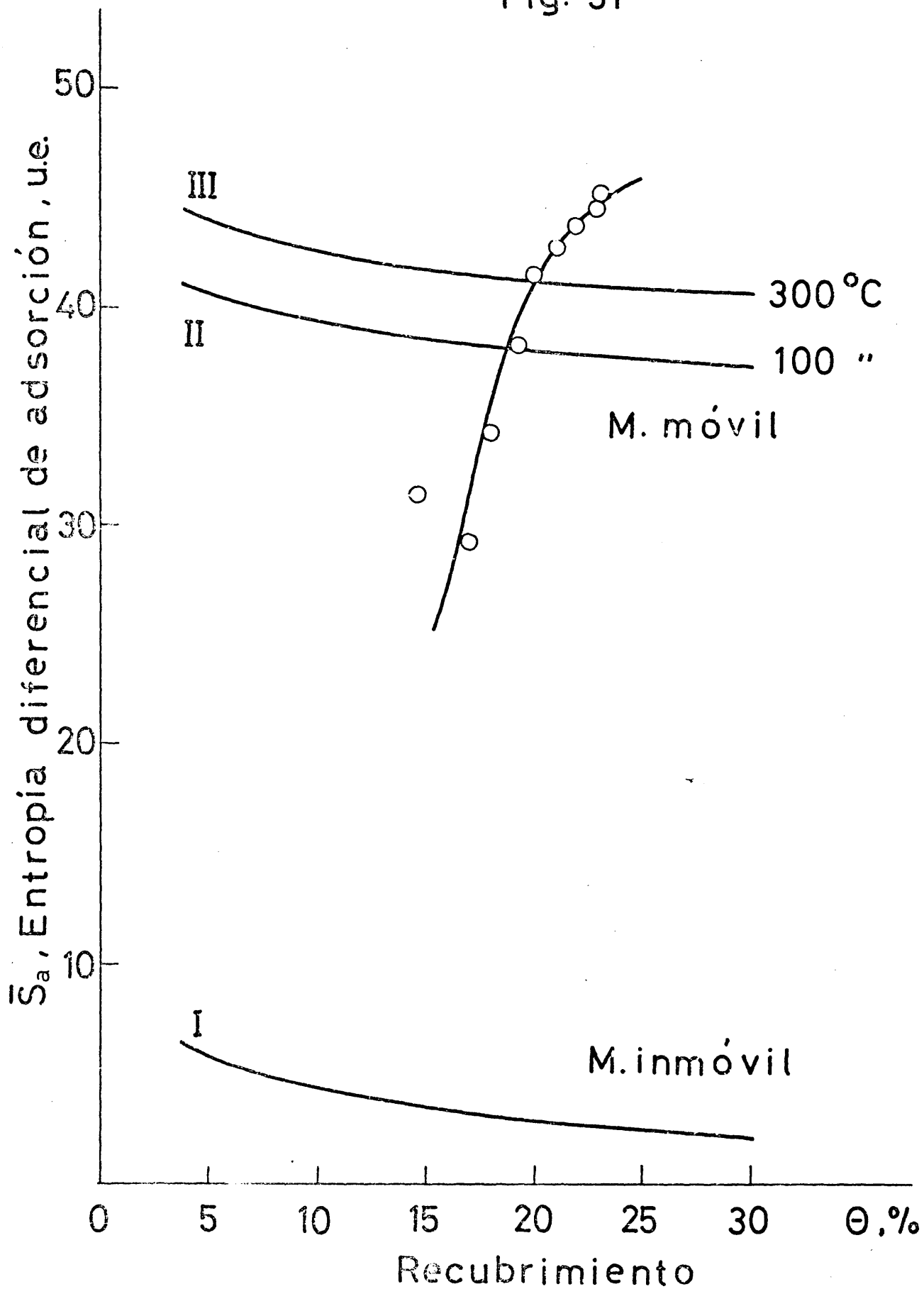
Otro modelo extremo supone que las especies químicas superficiales son completamente inmóviles. En este caso de adsorción localizada, las moléculas de adsorbato han perdido todos los grados de libertad de traslación y tal vez los de rotación, ganando, sin embargo, energía vibracional. La única contribución entrópica significativa es la denominada entropía configuracional o de localización:

$$\overline{S}_{ae} = -R \cdot \ln(\Theta/1-\Theta) \quad \{V . 10\}$$

que corresponde a la distribución de N moléculas distribuidas sobre N_0 centros de adsorción. En la Tabla XII se han recogido los resultados predichos por este modelo en el intervalo de recubrimientos 0,25 a 0,05.

En la figura 31 se han recogido los valores para las entropías determinadas experimentalmente conforme a la ecuación {V . 5} para la temperatura de 250 °C -Tabla XIII- y los calculados

Fig. 31



T A B L A XII

Θ	$\frac{\Theta}{1-\Theta}$	$\overline{S_{ae}}$, u.e.
0,05	0,05263	5,83
0,10	0,11111	4,35
0,15	0,17647	3,43
0,20	0,25000	2,74
0,25	0,33333	2,17

TABLA XIII

T, 200 - 250 °C

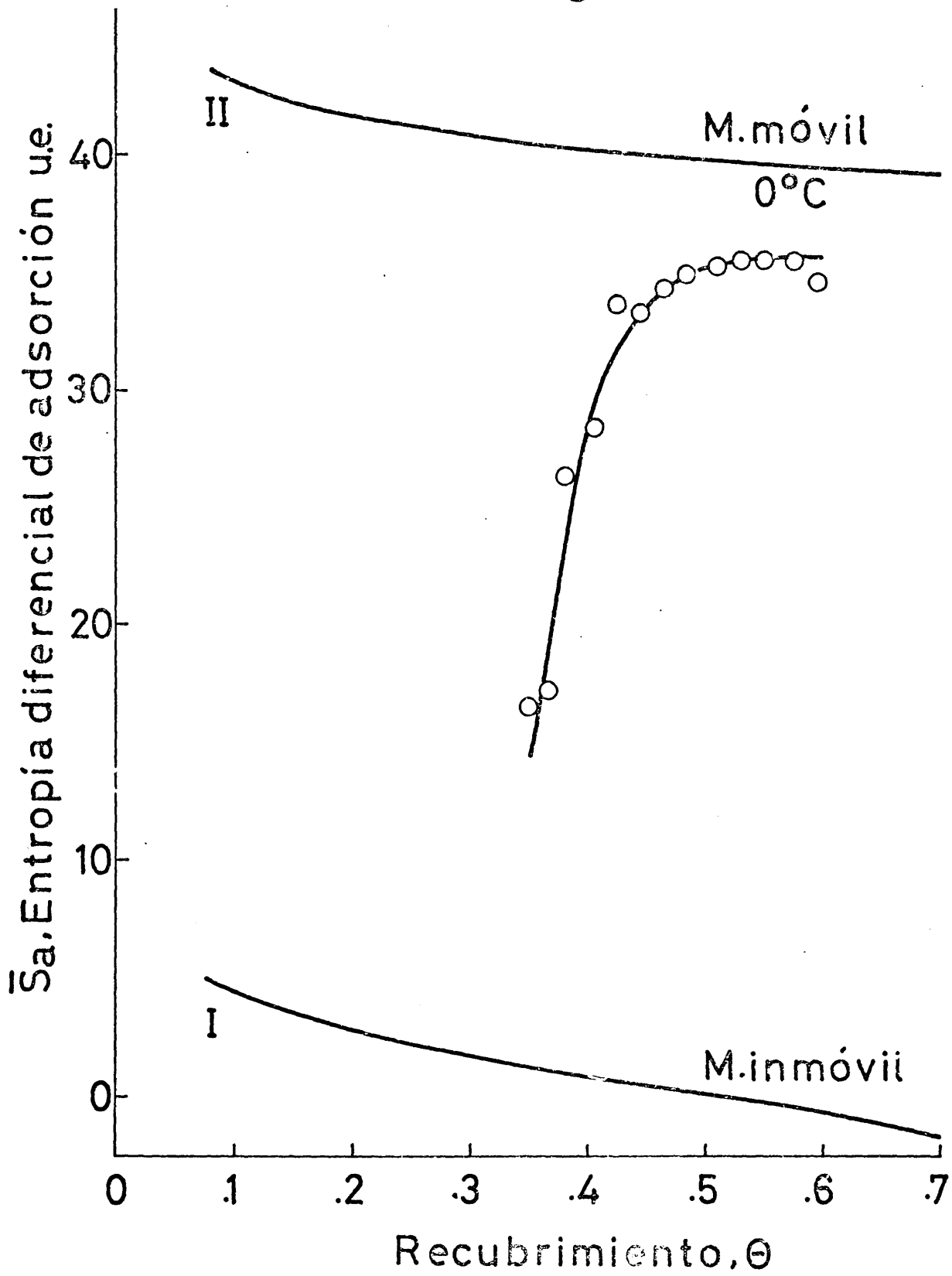
θ	P_1 , Torr	$\ln P_1/P^\circ$	$-\Delta S_a$, u.e.	S_a , u.e.
0,147	3,4	-5,4095	19,78	31,28
0,169	15,0	-3,9253	21,83	29,23
0,179	26,0	-3,3675	16,82	34,24
0,192	52,5	-2,6725	12,83	38,23
0,202	86,0	-2,1790	9,59	41,47
0,218	185,0	-1,4130	7,39	43,67
0,228	270,0	-1,0849	6,64	44,42
0,231	320,0	-0,8650	5,76	45,30

teóricamente según los modelos móvil e inmóvil. Mientras que para recubrimientos bajos las entropías experimentales se mantienen en un valor bajo, correspondiente a un cambio energético considerable y una situación superficial bastante fija, para recubrimientos más altos la entropía diferencial experimental supera a la predicha por el modelo móvil en unas 5 u. e. Este exceso corresponde a un estado "supermóvil" lógicamente atribuido a una vibración de baja frecuencia del enlace $\text{CO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ (74). Cálculos realizados sobre la entropía de vibración muestran que la frecuencia de tal enlace es del orden de $2,0 - 2,5 \cdot 10^{12} \text{ seg}^{-1}$, suficiente para compensar la separación del modelo móvil. Las vibraciones internas de las moléculas adsorbidas dan una contribución pequeña a la entropía global y son poco alteradas en el curso de la adsorción (71).

A recubrimientos más bajos la situación es intermedia entre el modelo móvil y el inmóvil. En las primeras etapas de la adsorción las moléculas quedan totalmente localizadas por pérdida de grados de libertad rotacionales y traslacionales, a medida que se hace más densa la población superficial siendo más fácil la conservación de algunos grados de libertad cuya contribución empieza a ser importante a la entropía global.

También se calcularon las entropías diferenciales de adsorción sobre la pareja de isothermas 0 y 23°C para el intervalo de recubrimientos $0,35 - 0,60$ (Figura 32). La dependencia

Fig. 32



$\overline{S}_a - \Theta$ es del mismo tipo que la encontrada en el intervalo 200 - 250 °C, con la peculiaridad de presentar valores de entropías más bajos, todos los resultados cayendo dentro de los dos modelos extremos de adsorción, móvil y localizada (Tabla XIV). Para un grado de recubrimiento superior a 0,45 la variación de \overline{S}_a es muy pequeña, unas 4 u. e. por debajo del valor correspondiente al modelo completamente móvil, lo que se puede interpretar considerando que las interacciones laterales de las moléculas sobre la superficie son importantes, de forma que algún tipo de vibración queda restringido y por tanto, hay una contribución menor a la entropía global. La posibilidad de que uno de los dos grados de libertad de rotación quede prohibido queda descartado puesto que cálculos efectuados señalan en este caso una diferencia mayor, quedando la curva teórica significativamente separada por debajo de los valores experimentales obtenidos.

V . 6 AJUSTE A MODELOS DE ADSORCION

Los resultados experimentales obtenidos para las isothermas se trataron de ajustar conforme a los modelos de adsorción de Temkin y Freundlich. La ecuación de Langmuir fué desechada de base puesto que al exigir un calor de adsorción constante está en completa contradicción con los datos experimentales obtenidos sobre la variación de los calores de adsorción con el recubrimiento.

TABLA XIV

T, 0 - 23 °C

θ	P_1 , Torr	$\ln P_1/P^\circ$	$-\overline{\Delta S}_a$, u.e.	\overline{S}_a , u.e.
0,348	6,5	-4,7615	34,68	16,38
0,366	12,5	-4,1076	33,91	17,15
0,380	18,2	-3,7319	25,02	26,04
0,405	29,2	-3,2591	22,63	28,63
0,425	40,4	-2,9345	17,37	33,69
0,445	59,9	-2,5473	17,87	33,19
0,465	80,0	-2,2513	16,77	34,29
0,510	99,6	-2,0321	16,05	35,01
0,530	121,0	-1,7581	15,72	35,34
0,550	160,0	-1,5581	15,54	35,52
0,576	195,0	-1,3603	15,48	34,47
0,595	294,0	-0,9497	16,59	34,47

El ajuste a la ecuación de Temkin no es demasiado satisfactorio puesto que la representación gráfica de las transformadas lineales - cantidad adsorbida frente a logaritmo de la presión de equilibrio- da una familia de líneas con una curvatura bastante acusada. Realmente la zona de presiones estudiada es demasiado baja para estar de acuerdo con los presupuestos de este modelo, que supone una interacción lateral entre las moléculas adsorbidas, y exige recubrimientos relativamente grandes, por encima de 0,5. La variación del calor de adsorción con el recubrimiento, lineal para este modelo, se podría justificar, pues hasta un recubrimiento $\Theta = 0,16$ los resultados experimentales se podrían ajustar relativamente bien a una recta.

El modelo de Freundlich explica muy bien el conjunto de resultados experimentales como se describe en el apartado siguiente.

V . 6 . 1 Modelo de Freundlich

El ajuste de los datos de equilibrio de adsorción a una ecuación de tipo potencial:

$$q = c \cdot P^{1/n} \quad \{ V . 11 \}$$

donde q es el número de moléculas adsorbidas por unidad de área de adsorbente y n , mayor que la unidad, y c son constantes para cada temperatura. Esta ecuación fué introducida por Freundlich en 1909. En principio los parámetros n y c no tuvieron ningún significado

físico .

Una deducción teórica fué realizada inicialmente por Zeldovitch (75) y posteriormente por Temkin-Levitch (76), Halsey y Taylor (77) y Halsey (78), sobre la base de una distribución exponencial de centros de adsorción con respecto a los calores de adsorción para una superficie heterogénea, conforme a la ecuación,

$$N(Q) = a \cdot e^{-Q/Q_m} \quad \{ V . 12 \}$$

siendo a y Q_m constantes .

Esta distribución ha sido utilizada por Fowler (79) para describir la adsorción no cooperativa sobre una superficie heterogénea . Si existen n_Q centros de adsorción con un calor de adsorción Q , dentro de una zona de recubrimiento θ_Q , se puede obtener el recubrimiento global por :

$$\theta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} n_Q \cdot \theta_Q \cdot dQ}{\int_{-\infty}^{+\infty} n_Q \cdot dQ} \quad \{ V . 13 \}$$

Los límites de integración $-\infty$ a $+\infty$ han sido objeto de críticas (80), especialmente el más bajo, pues no parece muy lógico el encontrar un número de centros con energías repulsivas, por lo que se deben tomar estos límites como artificio matemático para hacer factible la integración,

Considerando que para cada región de superficie con un calor de adsorción Q se cumple la relación de Langmuir entre

Θ_Q y P , y sustituyendo en la ecuación { V . 13 }, se llega a la ecuación de Freundlich, con un valor para \underline{n} :

$$n = Q_m/RT \quad \{ V . 14 \}$$

siendo Q_m el valor del calor de adsorción para un recubrimiento correspondiente a $\Theta = 0,37$.

En la figura 33 se dan las transformadas lineales de la ecuación { V . 11 } para las isothermas obtenidas en el intervalo de temperaturas 150 - 300 °C; el ajuste es muy bueno para las temperaturas por encima de 200 °C, la correspondiente a 150 °C presentando una cierta curvatura para presiones de equilibrio elevadas. Los valores de \underline{n} y $\underline{Q_m}$ calculados de las pendientes de los tramos lineales se dan en la Tabla XV. En la misma tabla se dan los valores calculados para \underline{c} , número de moléculas adsorbidas por unidad de superficie del adsorbente cuando la presión de equilibrio es la unidad.

Análisis de una serie de sistemas que se ajustan relativamente bien al modelo de Freundlich reveló que los valores de Q_m calculados a partir de los valores de n para diferentes temperaturas no se mantenían constantes en algunos casos, sino que sufrían una disminución marcada para las temperaturas más altas. Este inconveniente ha sido superado por el tratamiento de Halsey y Taylor (77) que introducen una constante de ajuste \underline{r} , determinando el calor de adsorción Q_m a partir de las pendientes de las transformadas lineales con-

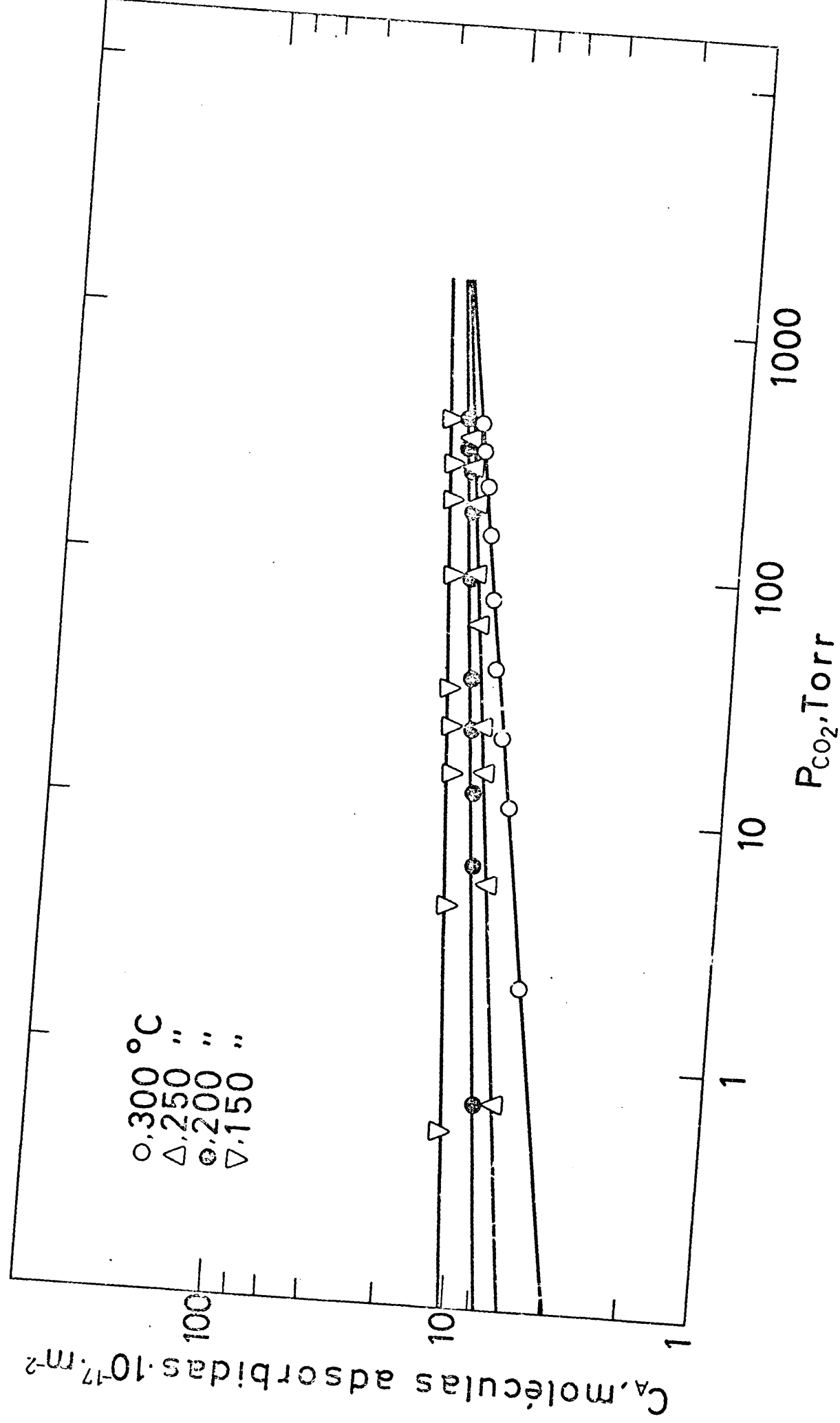


Fig. 33

TABLA XV

T K	n	$Q_m = nRT$ cal. mol ⁻¹	$c \cdot 10^{-17}$ molec. m ⁻²
423	14,37	12077	11,85
473	11,96	11241	9,22
523	9,61	9987	7,82
573	7,12	8107	5,83

forme a la ecuación :

$$n = \frac{Q_m}{1 - r \cdot T} \quad \{ V . 15 \}$$

Q_m y n tienen el mismo significado que en la ecuación { V . 14 }

Los valores del calor medio Q_m calculados a partir de los valores de n obtenidos de las pendientes de las curvas experimentales para el sistema CO_2/Sc_2O_3 disminuyen para las temperaturas más altas. Aplicación de la modificación de Halsey y Taylor a las curvas obtenidas por encima de $200^\circ C$, zona reversible de la isóbara, determinó el cálculo de un calor de adsorción medio para $\Theta = 0,37$, relativamente elevado, por encima del que se encuentra por extrapolación de la curva $Q - \Theta$. En consecuencia se optó por la utilización del modelo de Freundlich sin modificar, tomando para Q_m el valor medio de los obtenidos de las isothermas a las tres temperaturas más altas. La curva teórica obtenida considerando la función,

$$\Theta = e^{-Q/Q_m} \quad \{ V . 16 \}$$

a partir de este valor, es la correspondiente a la línea continua de la figura 29. Como se ve el ajuste de los datos experimentales a la teoría es relativamente satisfactorio.

Tanto los valores de n como los de c , disminuyen para temperaturas más altas. Se debe tener en cuenta que el margen de temperaturas elegido es demasiado amplio y que no se suponen interacciones laterales entre las moléculas sobre la superficie, factor

de importancia en la variación de los calores de adsorción cuando los recubrimientos son relativamente altos .

La ligera curvatura que aparece en las isotermas realizadas a temperaturas más bajas , ya en la región de presiones medias , ha hecho reconsiderar recientemente los límites de integración , criticados por Sips (80) . Rudnitsky y Alexeyev (82) han elaborado una ecuación completa y segura que describe perfectamente esta irregularidad , aunque resulta difícil de manejar por su complejidad matemática . En cualquier caso nuestro interés en esta zona de la isóbara , de reversibilidad dudosa , es muy limitado .

Por extrapolación de las rectas -ajustes de las isotermas- de la figura 33 se ha encontrado un valor de la monocapa , correspondiente al punto de corte , de $2 \cdot 10^{18}$ moléculas $\cdot m^{-2}$ frente a $5,8 \cdot 10^{18}$ moléculas $\cdot m^{-2}$ que tendría la monocapa prevista considerando un área $S_{CO_2} = 17 \text{ \AA}^2$ por molécula de CO_2 adsorbida . La disminución se podría explicar considerando que no toda la superficie es capaz de acomodar las moléculas de CO_2 a estas temperaturas , lo que es muy posible . Rudnitsky y Alexeyev lo explican por fallo del modelo matemático , demasiado simple , que determina una cierta convexidad hacia el eje de ordenadas cuando las presiones de equilibrio del adsorbato se hacen suficientemente elevadas y próximas al valor exigido para completar la monocapa .

El conjunto de resultados de calor de adsorción, entropías y cantidades adsorbidas, unido a los derivados del capítulo III, sobre caracterización, muestran el $\text{CO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$ como un sistema de adsorción típicamente heterogéneo, que a temperaturas por encima de 200°C presenta un calor de adsorción característico de una quimisorción poco fuerte, con formación de carbonatos superficiales, relativamente móviles, el conjunto de resultados ajustándose bien a un modelo de adsorción de tipo de Freundlich.

VI. CINÉTICA DE LA QUIMISORCIÓN DEL CO₂ SOBRE Sc₂O₃

En el presente capítulo se dan los resultados experimentales obtenidos sobre la cinética de adsorción de CO₂ sobre óxido de escandio y se hace un análisis detallado de los mismos. Se ha puesto más énfasis en los experimentos realizados en aquella zona de temperaturas por encima de 200^oC, rama alta descendente de la isóbara, donde la adsorción de CO₂ sobre óxido de escandio es un fenómeno reversible experimentalmente comprobado, por lo que el estudio se refiere realmente a la cinética de quimisorción de CO₂, aunque una serie de experimentos han sido realizados en una zona de temperaturas más baja.

Al poner en contacto una superficie sólida con un gas, las moléculas se desplazan de la fase gaseosa hacia la interfase sólido-gas con una velocidad que depende fundamentalmente del tipo de gas y de la naturaleza del adsorbente. El proceso tiene lugar a una velocidad finita, su valor máximo correspondiendo al número de colisiones predicho por la teoría cinética de los gases, en el caso de que todos los choques fuesen eficaces. Este número viene dado por la expresión:

$$Z = P / (2 \pi m \cdot k \cdot T)^{1/2} \quad \{VI. 1\}$$

\underline{Z} es el número de colisiones por unidad de área y tiempo, \underline{T} es la temperatura de la masa gaseosa, \underline{P} su presión y \underline{m} la masa de una molécula.

A presiones bajas el número de colisiones es más reducido, razón determinante de la elección de una presión de trabajo suficientemente pequeña para que el sistema sea accesible a medida. Sin embargo, no todas las moléculas que alcanzan la superficie quedan retenidas sobre ella; solamente una fracción pequeña lo consigue, las demás siendo nuevamente reflejadas hacia la masa gaseosa. Una molécula es capaz de adsorberse solamente cuando permanece en contacto con los iones de la red del sólido por un tiempo mayor que el correspondiente a las vibraciones atómicas, siguiendo normalmente un mecanismo desconocido.

En cualquier estado de avance del proceso de adsorción, un balance de materia aplicado al reactor y su entorno establece :

$$- dq (g) dt = v_a - v_d \quad \text{VI . 2}$$

donde $\underline{q} (g)$ es el número de moléculas que desaparecen de la fase de gas y \underline{q} el número de moléculas adsorbidas. Cuando el proceso se encuentra en las primeras etapas de desarrollo, la velocidad de desorción, \underline{v}_d , se puede considerar prácticamente nula con lo que la expresi-

sión {VI. 2 } representa la velocidad de adsorción, v_a . Las variables que afectan su valor se pueden resumir en la expresión:

$$dq/dt = f(P, T, t) \quad \text{\{VI. 3 \}}$$

o también en la función integral:

$$q = f(P, T, t) \quad \text{\{VI. 4\}}$$

si se opera con la cantidad total de gas adsorbido, q . Una descripción detallada de la cinética de adsorción debe proporcionar información sobre la variación diferencial o integral de la cantidad de gas adsorbido con el tiempo, la dependencia de las variables externas de presión y temperatura y algunos otros efectos, como p. ej., la influencia de la forma física en que se presenta el adsorbente, la naturaleza de la superficie del adsorbente, etc.

Otros efectos, no inherentes a la adsorción, que pueden ejercer un límite sobre la velocidad de desarrollo de la misma son la velocidad de transferencia de masa desde el gas a la superficie (difusión externa), la velocidad de transferencia de materia dentro de los poros (difusión interna), la velocidad de migración superficial hacia los centros de adsorción, la velocidad de transferencia de calor hacia el exterior y finalmente problemas relacionados con cambios en la

influencia sobre la cantidad adsorbida del propio sistema de medida.

En los siguientes apartados se ha seguido el orden de una vez soslayados estos últimos factores y estudiado el régimen para la obtención de datos cinéticos, estudiar en primer lugar el efecto de la presión y temperatura sobre la velocidad de adsorción sin presuponer ninguna función especial, como la ley cinética de Elovich, tan extendida en este tipo de trabajo. A continuación se ha estudiado el tipo de función, ley cinética, que mejor ajusta el conjunto de resultados experimentales y se compara con las demás leyes, empíricas o con base teórica, más utilizadas en adsorción química. Finalmente se hace un cálculo de coeficientes de "sticking", y a partir de experimentos cinéticos se hace un estudio sobre el efecto del grado de hidroxilación de la superficie sobre las cantidades de CO_2 adsorbido en equilibrio.

VI. 1. TOMA DE DATOS CINÉTICOS

Un análisis previo determinó las condiciones de trabajo para el sistema descritas en el procedimiento experimental

IV.6 . En este estudio se trató de eliminar en lo posible aquellos factores, principalmente los relativos al transporte de masa, que pudiesen enmascarar la obtención de valores fiables para la velocidad de adsorción.

El pequeño valor para el tamaño de grano del polvo de Sc_2O_3 utilizado, unido a un tratamiento posterior de molienda y tamizado (tamiz 0,053 mm) no hace suponer que pueda tener importancia el fenómeno debido al transporte de gas hacia la superficie del adsorbente (difusión externa). Por otra parte, la superficie específica del polvo tratado a 700°C no es grande, $15,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y el volumen de poros es despreciable. Si se añade la pequeña masa de las muestras, 300-600 mg, unido al elevado volumen del espacio muerto del aparato y la utilización de presiones por encima de 1 Torr, se pueden considerar los problemas debidos a limitaciones por aporte de gas a la superficie prácticamente eliminados. Efectivamente, algunos experimentos realizados con muestras de diferentes pesos, entre 100 y 600 mg, dieron cantidades adsorbidas y velocidades iniciales proporcionales al peso de muestra utilizada.

El propio radio medio de los poros, menor de 75 \AA y la relativa limpieza que introduce el tratamiento previo a vacío a 550°C favorecen la eliminación de problemas debidos a difusión en el interior del adsorbente. Experimentos realizados sobre el material en polvo y sobre muestras en forma de pastillas cilíndricas, prensadas a mano, dieron velocidades de adsorción similares. Esta eliminación del posible efecto de la forma física en que se presenta la muestra es una buena prueba de la nula influencia de los efectos de

difusión en estas condiciones experimentales para el sistema sólido-gas estudiado. Precisamente esta falta de influencia aconsejó la elección del trabajo utilizando el sólido en forma de pastilla para eliminar errores por posibles arrastres del polvo fino por la corriente gaseosa.

La eliminación del calor desprendido en la adsorción que puede ser un problema en la adsorción de oxígeno sobre metales con formación de óxidos y calores de adsorción superiores a 200 kcal. mol⁻¹ (81), no es problema en el sistema CO₂/Sc₂O₃ como se deduce del calor isostérico de quimisorción obtenido en el estudio de la Energética (Q < 10 kcal. mol⁻¹ para recubrimientos superiores $\Theta = 0, 15$). El valor elevado de la entropía de la fase adsorbida como se señaló en V. 5 indica una elevada movilidad para estas especies, poco compatible con problemas derivados de dificultad de migración superficial.

En la toma de datos cinéticos se han registrado simultáneamente los datos integrales, referentes a la evolución con el tiempo de la cantidad de CO₂ adsorbido, y datos diferenciales de velocidad de adsorción. Para cantidades adsorbidas apreciables, las velocidades de adsorción para presiones superiores a 10 Torr, se hacen demasiado elevadas; además, por encima de esta presión aumentan los problemas experimentales debido a la introducción de vibraciones y a que comienza a hacerse sensibles las corrientes de convección. Como consecuencia se optó por tomar esta presión como límite supe-

rior de operación en este trabajo. Por otra parte, como a presiones por debajo de 1,5 Torr se hace patente el efecto de flujo termomolecular IV. 4. 1 para evitar la introducción de correcciones debidas a este efecto, se tomó la presión de 2 Torr como límite inferior de trabajo.

Los datos cinéticos integrales son muy cómodos de tomar y de manejar, las cantidades adsorbidas leyéndose directamente sobre el registro y quedando eliminados en los resultados finales los errores acumulados en las etapas intermedias. La información que proporcionan es muy valiosa en cuanto que permiten el estudio de la variación de las cantidades de gas adsorbido con el tiempo, que conducen al cálculo de la constante de adsorción, así como la obtención de los potenciales de avance de la adsorción VI. 7 . A partir de los registros cantidad adsorbida-tiempo, por un procedimiento gráfico, también se pueden calcular las velocidades de adsorción.

Los datos cinéticos diferenciales proporcionan información directa acerca de las velocidades de adsorción. Su registro, sin embargo, presenta problemas debido al retraso que en la señal introducen los filtros exigidos por la operación del sistema de pesada, modificando el tiempo de respuesta del circuito. En consecuencia las velocidades iniciales de adsorción aparecen con un cierto retraso sobre el registro, que en el caso más desfavorable, pueden ser del

orden de unos dos segundos. Las diferentes posiciones de filtrado introducen retrasos diferentes y, por tanto, exigen calibrados diferentes, por lo que es difícil unificar un método general de corrección. Por esta razón en el tratamiento de datos se procuró operar con los datos integrales, que no presentan este problema, utilizando los datos diferenciales principalmente en el cálculo de las velocidades iniciales y como comparación con las obtenidas a partir de los datos integrales.

En la figura 34 se da un ejemplo de los tipos de datos registrados simultáneamente. La cinética se realizó a la temperatura de 225°C y a la presión de 2,8 Torr, siendo la velocidad de registro de 60 mm. min^{-1} . Las cantidades de gas adsorbidas, q_A , aumentan rápidamente con el tiempo; después de un minuto de iniciada la adsorción, el proceso se hace muy lento alcanzando el valor máximo en el equilibrio. La cantidad q_A , es una magnitud importante y puede medirse con suficiente exactitud; no ocurre lo mismo con la velocidad inicial de adsorción, dq/dt , que toma el valor máximo a los 3 segundos y a continuación decae rápidamente, después de un minuto haciéndose muy pequeña y su determinación bastante imprecisa. Se ha tomado el criterio de considerar la lectura correspondiente al máximo como velocidad inicial de adsorción.

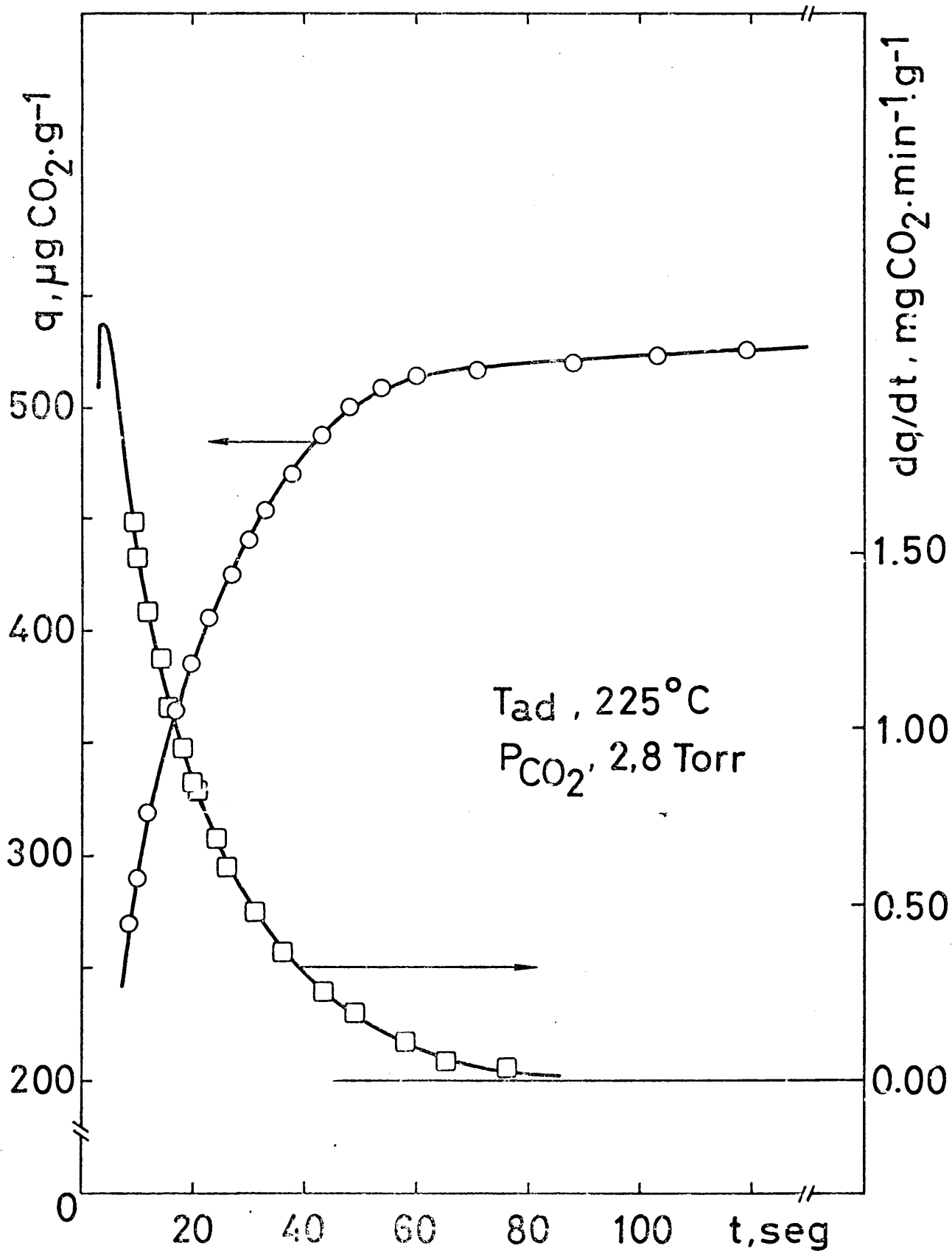


Fig. 34

VI. 2. EFFECTOS DE LA PRESION

El efecto de la presión sobre la velocidad de adsorción está muy poco estudiado. Quizás esté, incluso poco valorado, por haberse partido de la base errónea de suponer que la presión entra en la expresión para la velocidad como una función potencial sencilla. Low (83) complica la situación considerando efectos debidos a dos tipos de presiones: la presión inicial del experimento cinético y la presión de equilibrio, correspondiente a la fase final. Esta división está justificada puesto que hasta la fecha de aparición de su revisión, 1959, la mayor parte de los experimentos cinéticos fueron realizados en sistemas de volumen constante, por medida del cambio de presión del gas en contacto con el adsorbente (84). En los experimentos cinéticos descritos en esta Memoria, determinando la velocidad de adsorción por cambio de peso, el gran volumen muerto del aparato amortigua estos cambios de presión, siendo la presión inicial y la ambiental prácticamente iguales a lo largo de los experimentos, esta división quedando eliminada.

Burwell y Taylor (85) utilizan en el estudio del efecto de la presión la expresión para la velocidad de adsorción:

$$v_a = k_a \cdot f(P) \cdot f'(T) \cdot f''(S) \quad \{VI. 5\}$$

donde se introduce la intervención de la superficie, $f''(S)$. En el caso

más sencillo correspondiente a un mecanismo langmuiriano, la superficie entra como un factor $1 - \theta$, correspondiente a la parte del sólido no cambiante. Evidentemente este factor es muy próximo a 1 cuando se trabaja con velocidades iniciales o muy próximas a éstas.

A pesar de la evidencia con que, por similitud con la velocidad de una reacción homogénea, debieran aparecer los factores potenciales correspondientes a la presión y superficie, su influencia se desconoce por la mayor parte de los autores. Low, p. ej., en el artículo citado, ignora completamente el efecto de la presión considerado de una manera general, limitándose a, una vez aceptada la generalización de la ley de Elovich a cualquier cinética de adsorción heterogénea, estudiar el efecto de la presión sobre los parámetros \underline{a} y \underline{b} de la citada ecuación. Evidentemente en cinéticas a temperatura constante y para velocidades iniciales la expresión general queda reducida a:

$$v_a = c \cdot f(P) \quad \{ \text{VI. 6} \}$$

siendo la función $p^{1/n}$ ($n > 1$), y la función langmuiriana $ap/(1+ap)$ algunas entre las pocas utilizadas en el análisis de resultados cinéticos.

VI. 2. 1. Influencia de la presión sobre las velocidades iniciales de adsorción

En las figuras 35, 36 y 37 se dan los resultados experimentales correspondientes a las velocidades iniciales de adsorción en función de la presión en el intervalo 1-10 Torr, a las temperaturas de 230, 250 y 300°C, respectivamente. Las tres curvas presentan, hasta una presión de 1,5 Torr un tramo inicial con una curvatura bastante acusada hacia el eje de abscisas; a partir de esta presión la dependencia entre las velocidades máximas de adsorción y la presión del adsorbato es lineal.

La extrapolación de estos tramos lineales a presión cero determinaría una velocidad inicial de adsorción significativa, puesto que las rectas no cortan el eje de ordenadas en el punto cero. Esta velocidad a presión cero equivale al término independiente de la relación $v_a - P$, hipótesis básica de los mecanismos langmuirianos. Por otra parte pudiera estar relacionada, en cierta medida, con la cantidad de gas adsorbido a tiempo cero, q_0 , característica de muchas curvas cinéticas de adsorción que siguen la relación de Elovich.

Para presiones bajas, por debajo de 1,5 Torr, la línea dq/dt con respecto a la presión se curva y tiende a pasar por el origen como sería de esperar para la ecuación equivalente correspondiente a una reacción homogénea. Esta curvatura complica extraor-

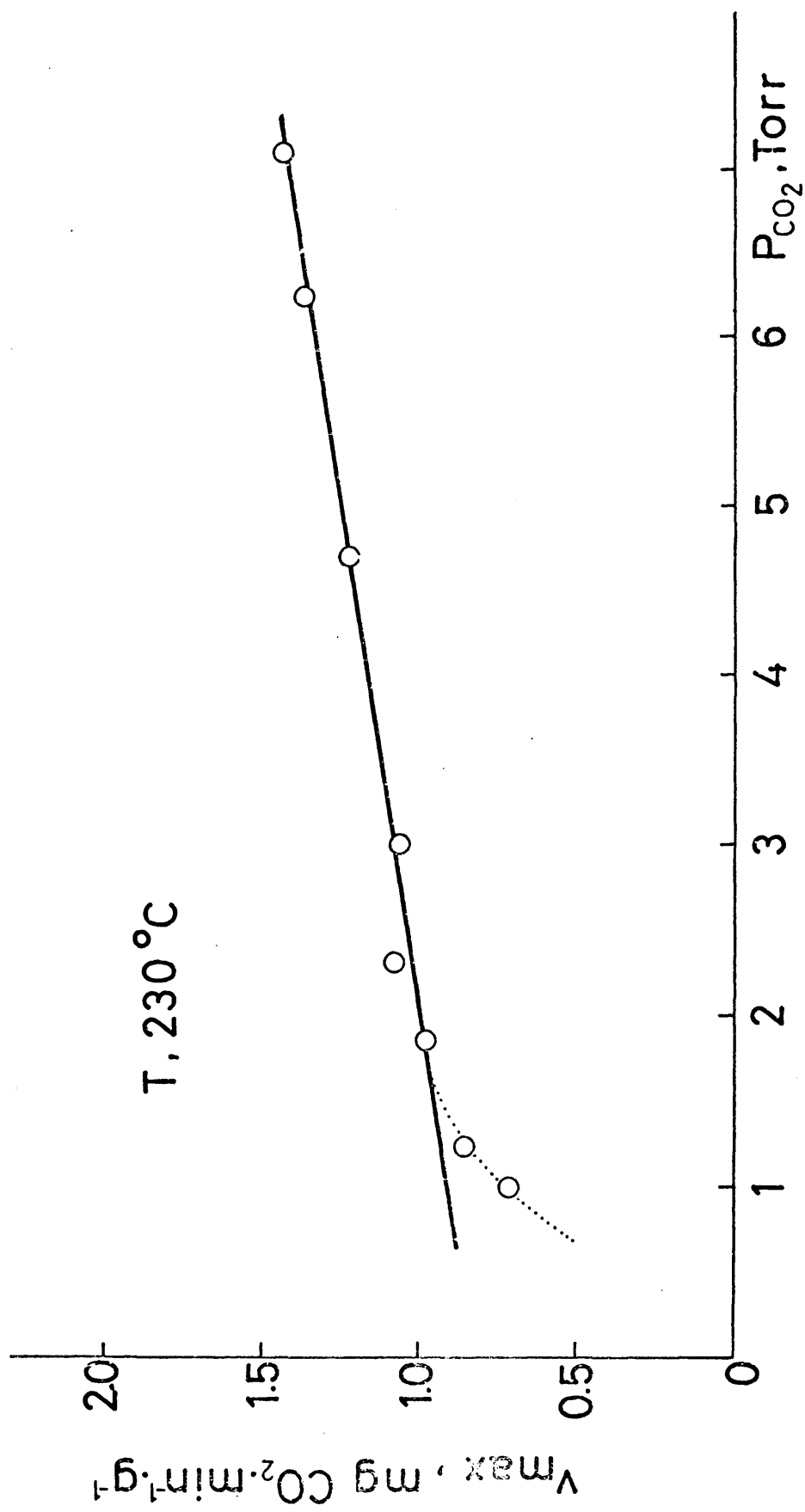


Fig. 35

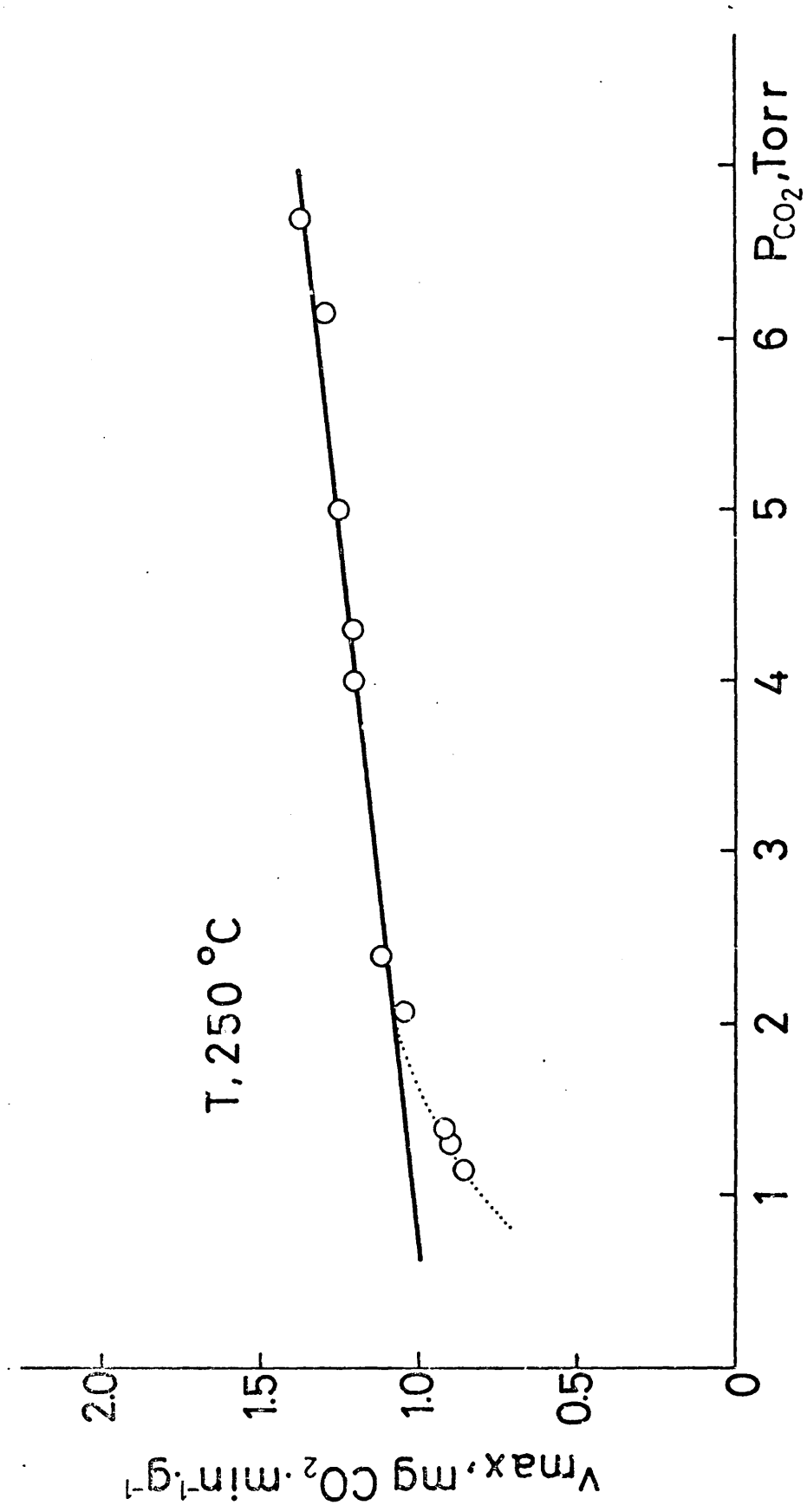


Fig. 36

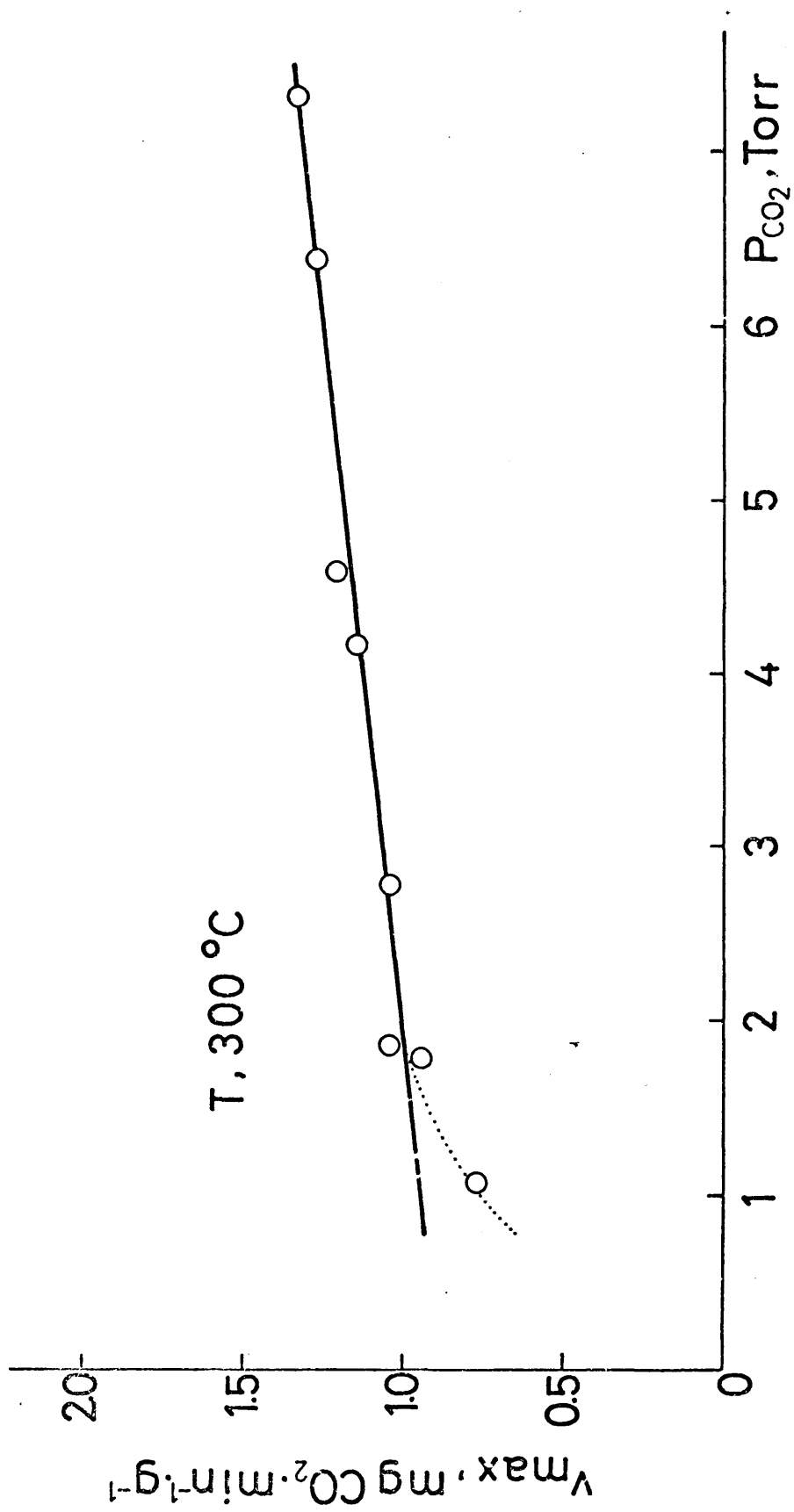


Fig. 37

dinariamente el análisis puesto que a estas presiones son de esperar efectos espúreos debidos a la intervención del flujo termomolecular y a limitaciones en el transporte de materia en la interfase gas-sólido.

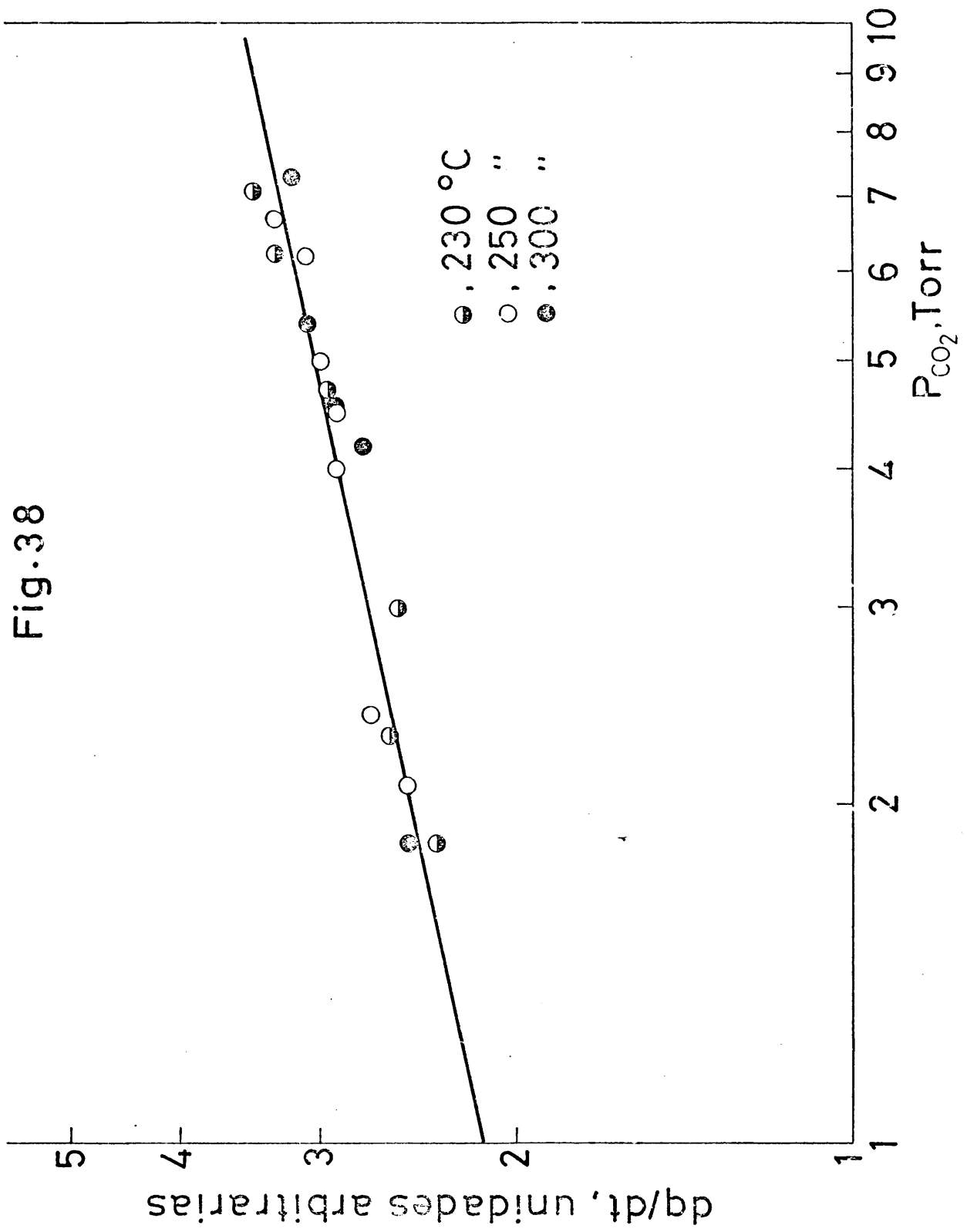
Un ataque matemático más razonable radica en la utilización de una función potencial. Tal es, p. ej. el criterio de Aharoni y Tompkins (86) que utilizan una ecuación potencial genérica, cuyo exponente calculan gráficamente a partir de la representación doble logarítmica de la velocidad de adsorción frente a la presión, ecuación {VI. 7}. En la figura 38 se han representado de esta forma los resultados obtenidos para la velocidad de adsorción frente a la presión correspondientes a las figuras 35-37. Para las tres curvas la dependencia es lineal con un valor para el exponente x ,

$$x = \frac{d \log (dq/dt)}{d \log P} \quad \{ \text{VI. 7} \}$$

$x = 0,215$, correspondiente a un valor para el parámetro \underline{n} de la ecuación de Freundlich, $n = 4,65$. El valor del parámetro x no varía con la temperatura a diferencia del n de la ecuación de Freundlich que, como se deduce de los resultados obtenidos en el estudio de la energética, cambia para el CO_2 sobre Sc_2O_3 , entre 230 y 300°C, de 9,61 a 7,12, respectivamente.

El margen de presiones utilizado en estos experimentos, que alcanza solamente un orden de 10 Torr, es demasiado

Fig.38



pequeño para sacar conclusiones acerca del efecto de la presión sobre la velocidad de adsorción. El ajuste a una ecuación potencial puede ser interesante y es el preconizado por aquellos autores, como Weller (87), que prefieren la utilización de leyes simples para la explicación de este tipo de fenómenos, mientras no se disponga de otro tipo de datos (p. ej., identificación de centros de adsorción y su determinación cuantitativa) para el esclarecimiento del mecanismo.

VI. 2. 2. Influencia de la presión sobre las cantidades adsorbidas en equilibrio

En la figura 39 se ha representado la cantidad de CO_2 adsorbida ($\mu\text{gCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$) sobre una muestra de Sc_2O_3 a 250°C partiendo de diferentes presiones de CO_2 (8,0, 4,9, 3,8 y 2,5 Torr). De acuerdo con la discusión del apartado anterior, en los primeros tramos de las curvas las velocidades de adsorción son más elevadas para las presiones más altas como se desprende de su trazado. Las cantidades adsorbidas para tiempos largos aumentan también con la presión.

Análisis de estos datos revela que las cantidades adsorbidas a estos tiempos largos corresponden bastante bien, siendo algo inferiores, a las que se obtienen de la isoterma a la misma temperatura. Esta consecuencia es hasta cierto punto interesan-

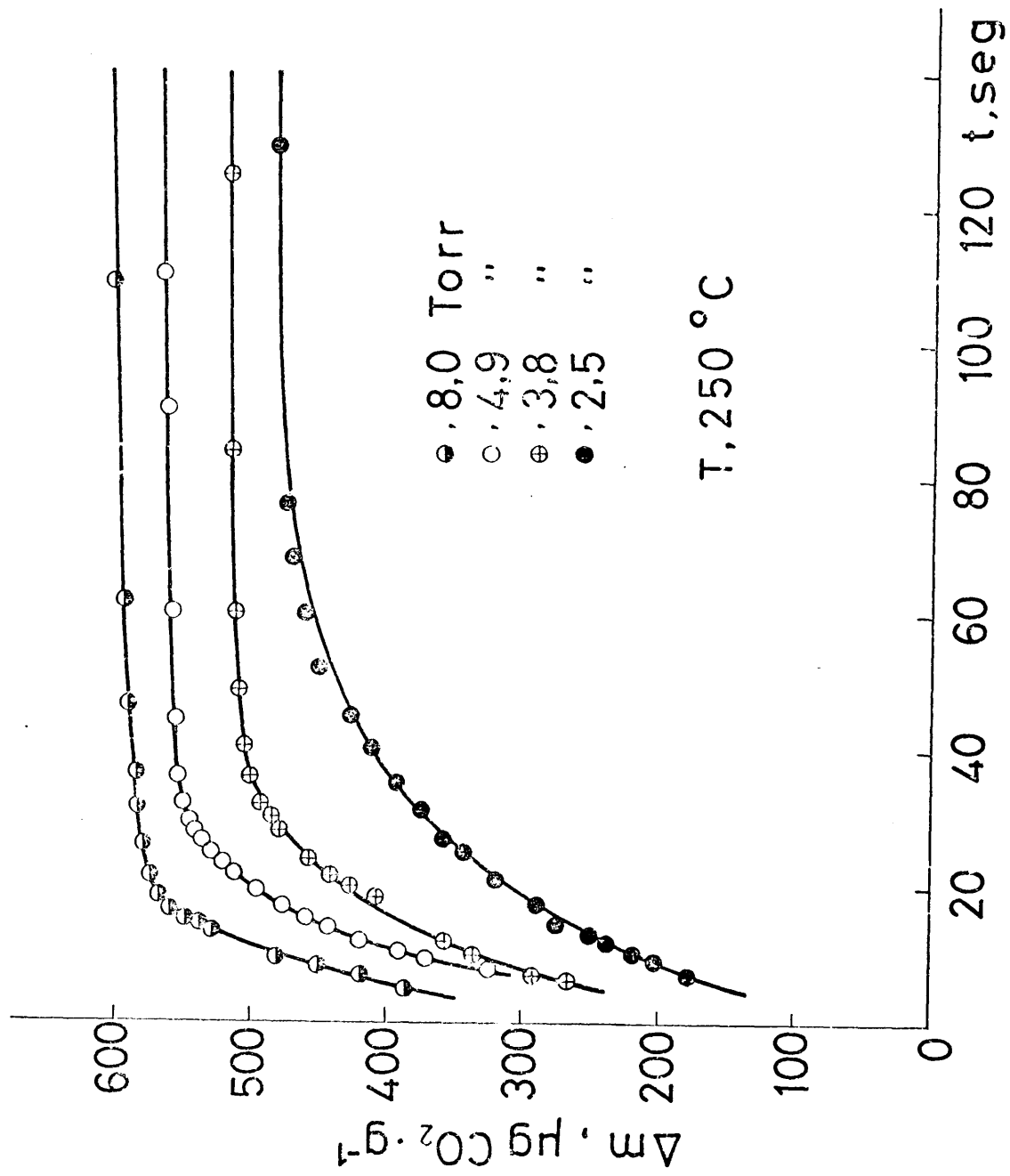


Fig. 39

te, pues experimentos realizados sobre algunos sistemas a volumen constante establecen solamente una relación entre cantidades adsorbidas y presión inicial pero no entre la cantidad adsorbida y la presión ambiente final, con lo que refutaban el concepto clásico de equilibrio de adsorción según Langmuir, que quedaba reservado exclusivamente para la adsorción física. Como se desprende de estos experimentos el equilibrio se conserva también en esta quimisorción.

VI. 3. COEFICIENTE DE "STICKING"

La velocidad de adsorción, dq/dt , determinada experimentalmente, permite calcular directamente el coeficiente de "sticking", \underline{s} , de acuerdo con la ecuación:

$$s = (dq / dt / Z \cdot A \quad \{ VI. 8 \}$$

\underline{A} es la superficie del adsorbente y \underline{Z} es el número de colisiones por unidad de tiempo, calculado, según la teoría cinética de los gases, a partir de la ecuación { VI. 1} . Puesto que \underline{Z} varía proporcionalmente con $P/T^{0,5}$, se puede determinar \underline{s} representado las velocidades de adsorción frente al factor $P/T^{0,5}$ (88).

En la figura 40 da esta representación para velocidades iniciales correspondientes a experimentos realizados a dis-

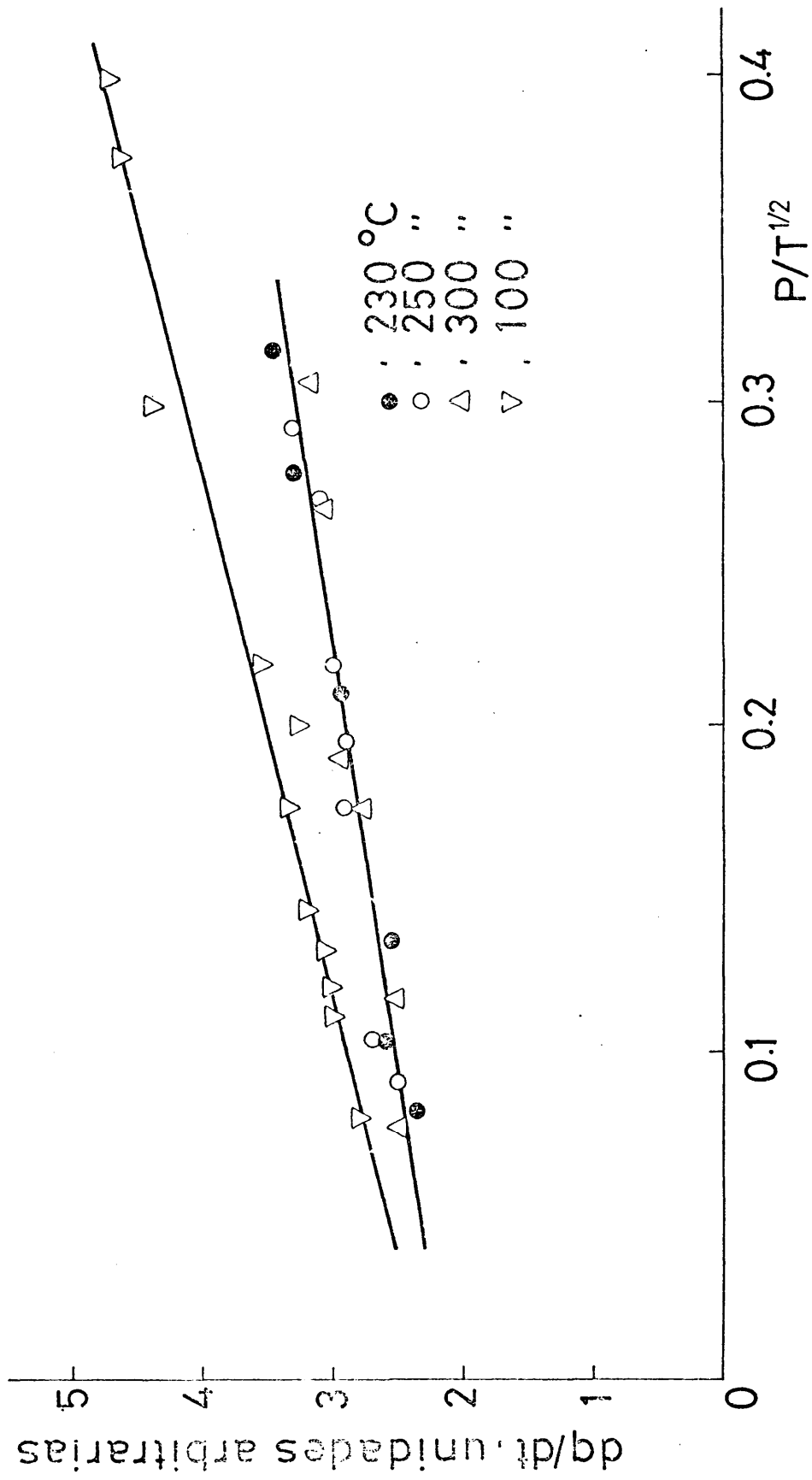


Fig. 40

tintas presiones a las temperaturas de 230, 250 y 300°C, correspondientes a la rama descendente de la isóbara por encima de 200°C, y a puntos obtenidos a 100°C, temperatura bien por debajo del máximo de la isóbara. Como se ve todos los valores obtenidos para \underline{s} , para la rama correspondiente a la zona de temperaturas en que la quimisorción presenta un comportamiento reversible, caen dentro de una misma línea, mientras que los calculados para la temperatura de 100°C presentan un comportamiento diferente. El coeficiente \underline{s} calculado a partir de datos experimentales para la zona de temperaturas más altas, toma un valor $s = 1,8 \cdot 10^{-8}$, muy bajo, para estas velocidades iniciales de adsorción, de un orden bastante típico para coeficientes de "sticking" calculados en adsorción sobre aisladores. A medida que la población superficial de moléculas de CO₂ se hace más densa, disminuye considerablemente el factor \underline{s} , tomando valores aún más bajos ($> 10^{-12}$) para tiempos superiores a cinco minutos después de iniciada la adsorción.

VI. 4. EFECTOS DE LA TEMPERATURA

Tampoco existe un criterio claro sobre el efecto de la temperatura sobre la velocidad de quimisorción. La mayor parte de la información disponible se ha tratado en virtud de la influencia de la temperatura sobre los parámetros \underline{a} y \underline{b} de la ecuación de

Elovich {VI. 6} , b y ln a siguen una dependencia lineal con $1/T$, los signos dependiendo del sistema en estudio, aunque generalmente ln a disminuye con valores de $1/T$ crecientes. En los sistemas que siguen la misma ecuación con tramos cinéticos múltiples también se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la aparición de los diferentes tramos.

Más importancia ha tenido el cálculo de energías de activación de quimisorción y variación con el recubrimiento. El concepto de energía de activación en adsorción fue introducido ya en 1934 por Taylor (89) y llevó a la acuñación del término adsorción activada y por ende, de la quimisorción. Sin embargo, el cálculo de estas energías de activación lleva implícito un defecto conceptual. El cálculo de las energías de activación a partir de la ecuación integrada de Arrhenius.

$$\ln k = - \frac{E}{R T} + \text{cte}$$

exige el conocimiento de las constantes específicas de velocidad, k . Pero en los cálculos usuales, no conociéndose esta constante por desconocimiento del mecanismo de adsorción, se utiliza normalmente $\ln v_a$, velocidad experimental de adsorción, o bien $\ln 1/t$, y siendo los recubrimientos diferentes a temperaturas diferentes, e incluso no sabiendo en este tipo de procesos, sobre un sólido fundamentalmente he-

terogéneo, hasta que punto la superficie disponible cambia con la temperatura de trabajo, llevan los cálculos un término de indeterminación, correspondiente a la superficie, difícil de eliminar. Como consecuencia las energías de activación así calculadas mejor se pudieran considerar como pseudoenergías o coeficientes de temperatura de la adsorción. Los valores encontrados van desde energías de activación prácticamente nulas para la mayor parte de la adsorción de gases sencillos sobre películas metálicas limpias (81) hasta valores de unas decenas de kcal. mol^{-1} para las adsorciones lentas sobre algunos óxidos metálicos semiconductores (71).

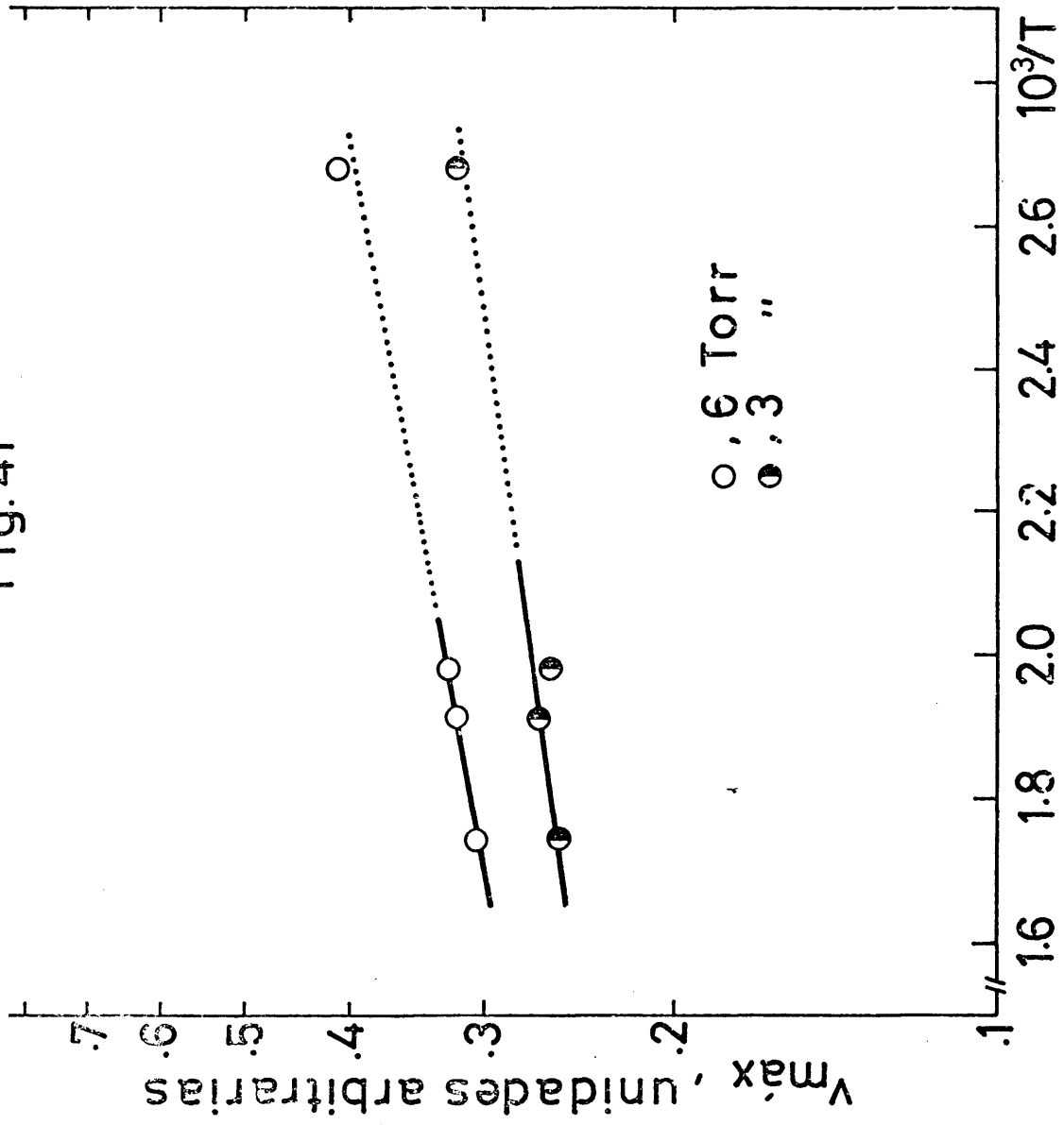
VI. 4. 1. Análisis de los resultados experimentales

Velocidades iniciales de adsorción frente a 10^3 /T para temperaturas entre 230 y 300°C, obtenidas a presión constante, 6 y 3 Torr, se dan en la figura 41. En la misma figura se dan los resultados correspondientes a experimentos cinéticos realizados a las mismas presiones a 100°C.

Cálculos de la energía de activación a partir de gráficas $\log V_m - 1/T$ dan valores para la energía de activación de -0,7 y -1,1 kcal. mol^{-1} para las curvas obtenidas a partir de las velocidades de adsorción determinada a 3 y 6 Torr respectivamente.

En consecuencia, la adsorción a estas tempera-

Fig. 41



turas, aún teniendo en cuenta la indeterminación debida a la superficie, reflejada probablemente en la inconsistencia que supone la obtención de una energía de activación negativa, es claramente un proceso no activado. La misma forma de la isóbara de adsorción hace prever que la energía de activación si existiese, tendría un valor muy pequeño.

Procesos de quimisorción no activada son típicos en adsorción sobre metales a temperaturas poco altas. Extensión de esta investigación a temperaturas por debajo de los 200°C se da en la figura 42 donde se recogen curvas integrales realizadas a temperaturas entre 105 y 293°C para una presión inicial con tante, $P = 2,8$ Torr.

A medida que la temperatura de la célula de adsorción se hace más elevada, los tramos planos de las curvas cinéticas se alcanzan para tiempos más pequeños.

De acuerdo con la isóbara las cantidades adsorbidas en el equilibrio aumentan para temperaturas más bajas. Las velocidades de adsorción que se infieren de las pendientes de dichas curvas indican, para la misma cantidad adsorbida, valores iguales o más altos de la velocidad de adsorción para las temperaturas más bajas, confirmando por consiguiente la naturaleza del proceso de adsorción no activado.

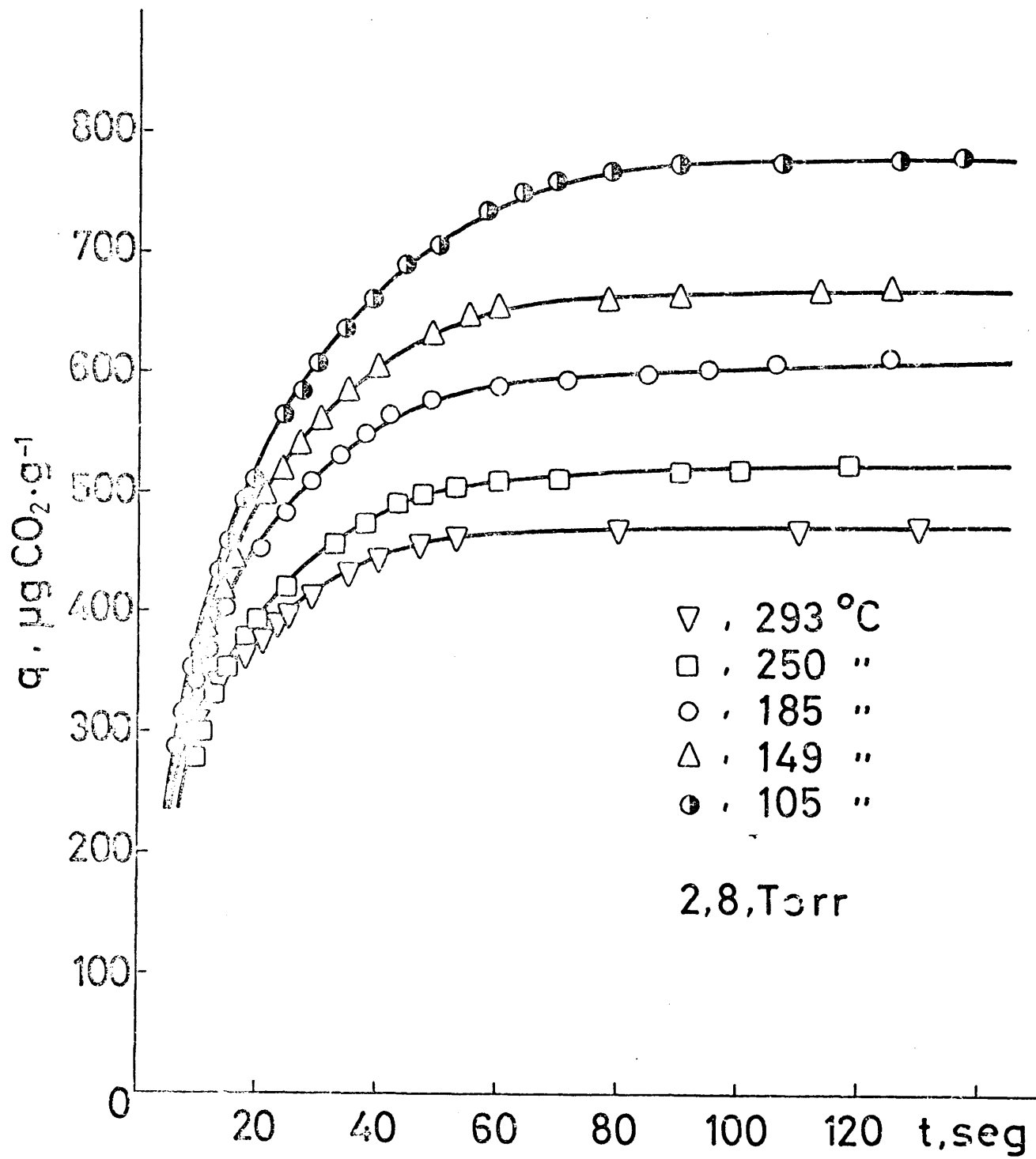


Fig. 42

VI. 5. INFLUENCIA DEL ESTADO DE HIDROXILACION SUPERFICIAL

Muy poco se conoce sobre el efecto del estado de la superficie sobre la velocidad de la adsorción. La mayor parte del trabajo experimental realizado estudia los efectos de gases previamente adsorbidos sobre los parámetros a y b de la ecuación de Elovich. Estudios sobre el envenenamiento de superficie siguiendo este método han sido realizados por Maxted (90).

Como se infiere de los experimentos realizados por espectroscopía IR, el CO_2 no reacciona con los hidroxilos superficiales del Sc_2O_3 , al menos mientras la población de hidroxilos no pase de concentraciones moderadas. Como, por otra parte, una deshidroxilación progresiva supone una adsorción de cantidades mayores de CO_2 (Figura 44) parece que los hidroxilos superficiales, aunque inertes respecto al CO_2 , compiten con éste eliminando centros de adsorción. Por consiguiente, el sistema Sc_2O_3 hidroxilado/ CO_2 parece interesante para estudiar el efecto de la diferente concentración de hidroxilos superficiales sobre la cinética de adsorción de CO_2 . En la figura 43 se dan datos integrales de las cinéticas de adsorción de CO_2 , realizadas a 23°C y una presión constante $P = 3,2$ Torr, sobre una muestra de Sc_2O_3 previamente desgasificada a 25 , 350 y 550°C durante 8 horas. Como se ve la cantidad adsorbida en equilibrio aumenta con la tempera-

Fig. 43

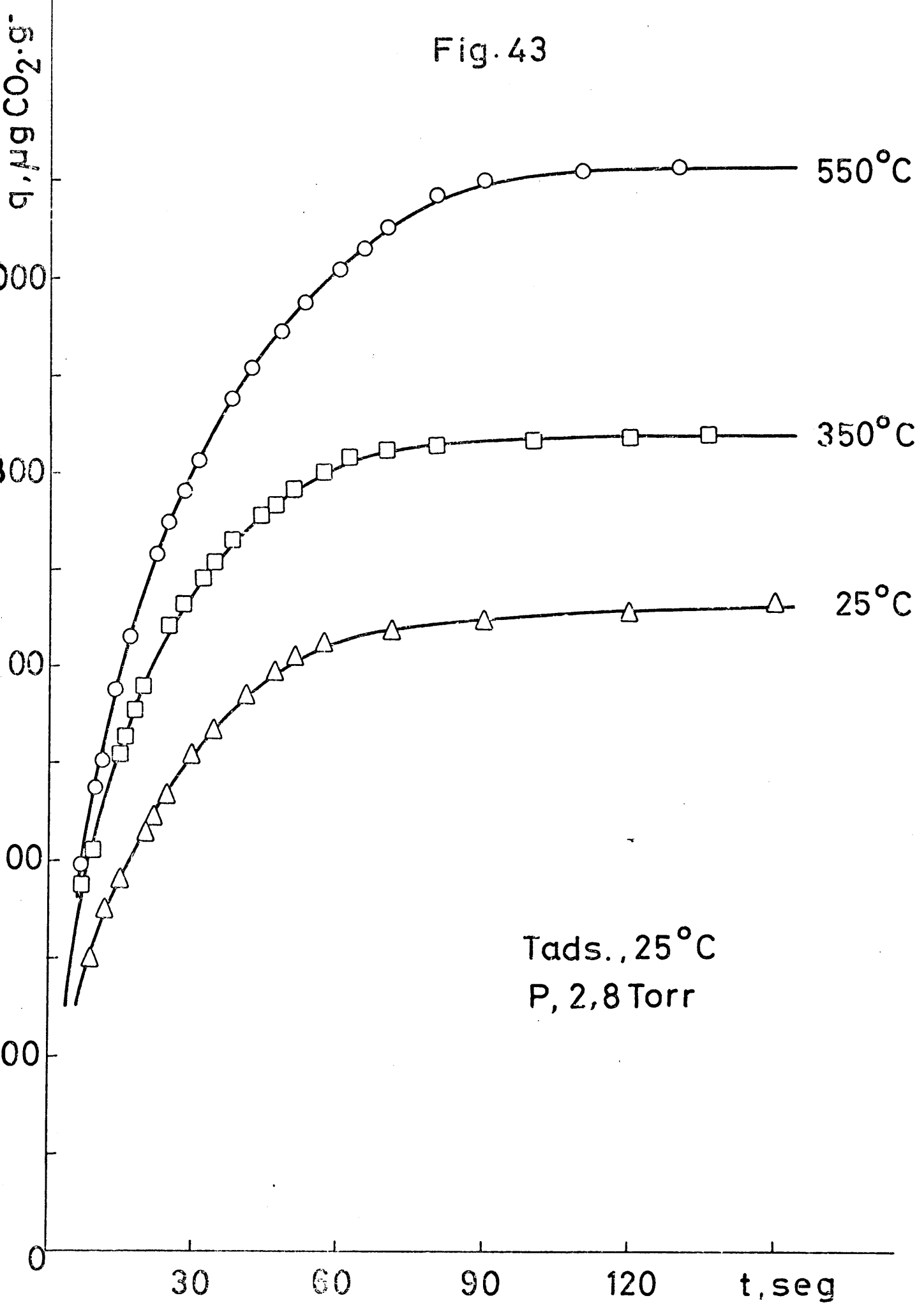
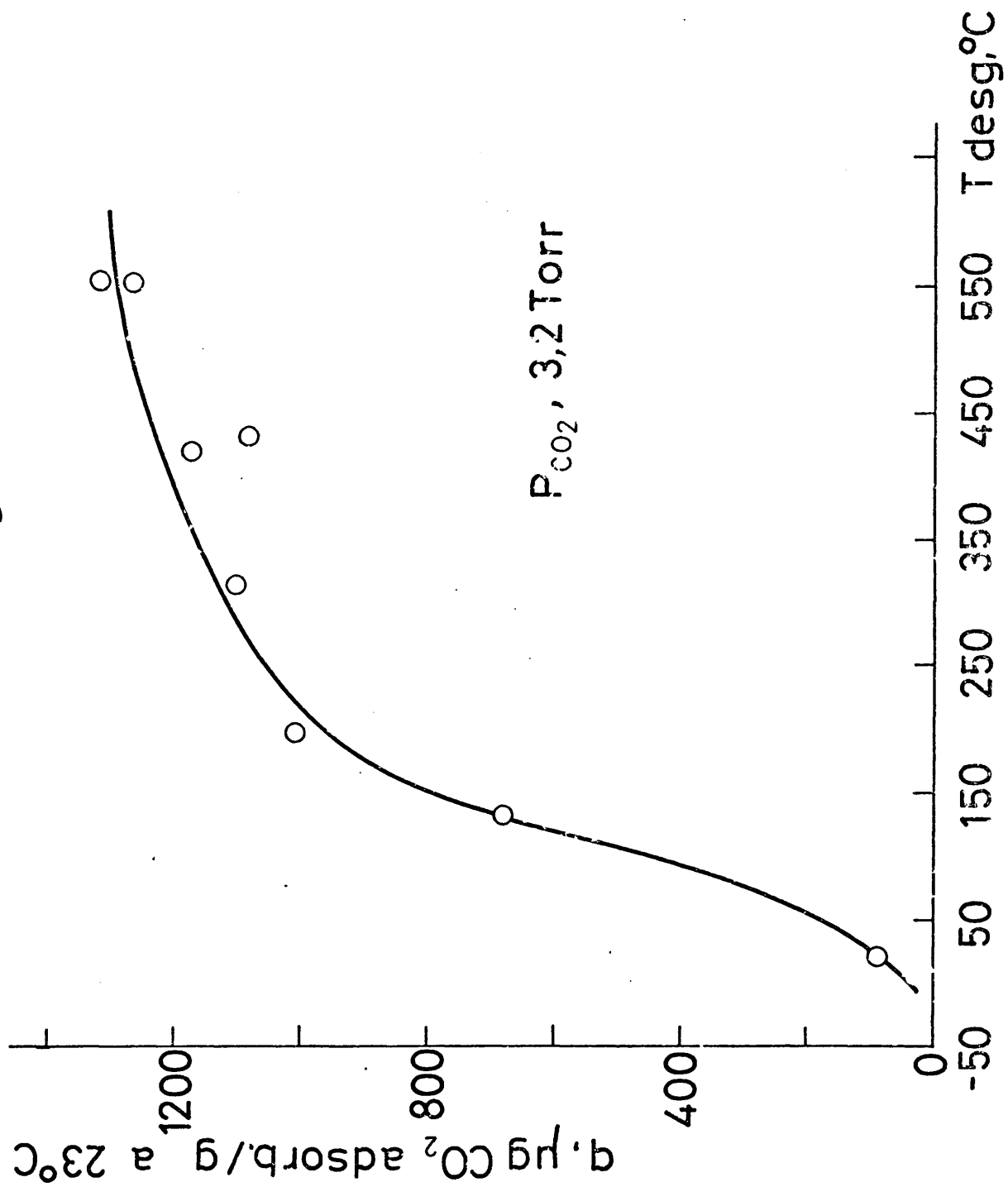


Fig. 44



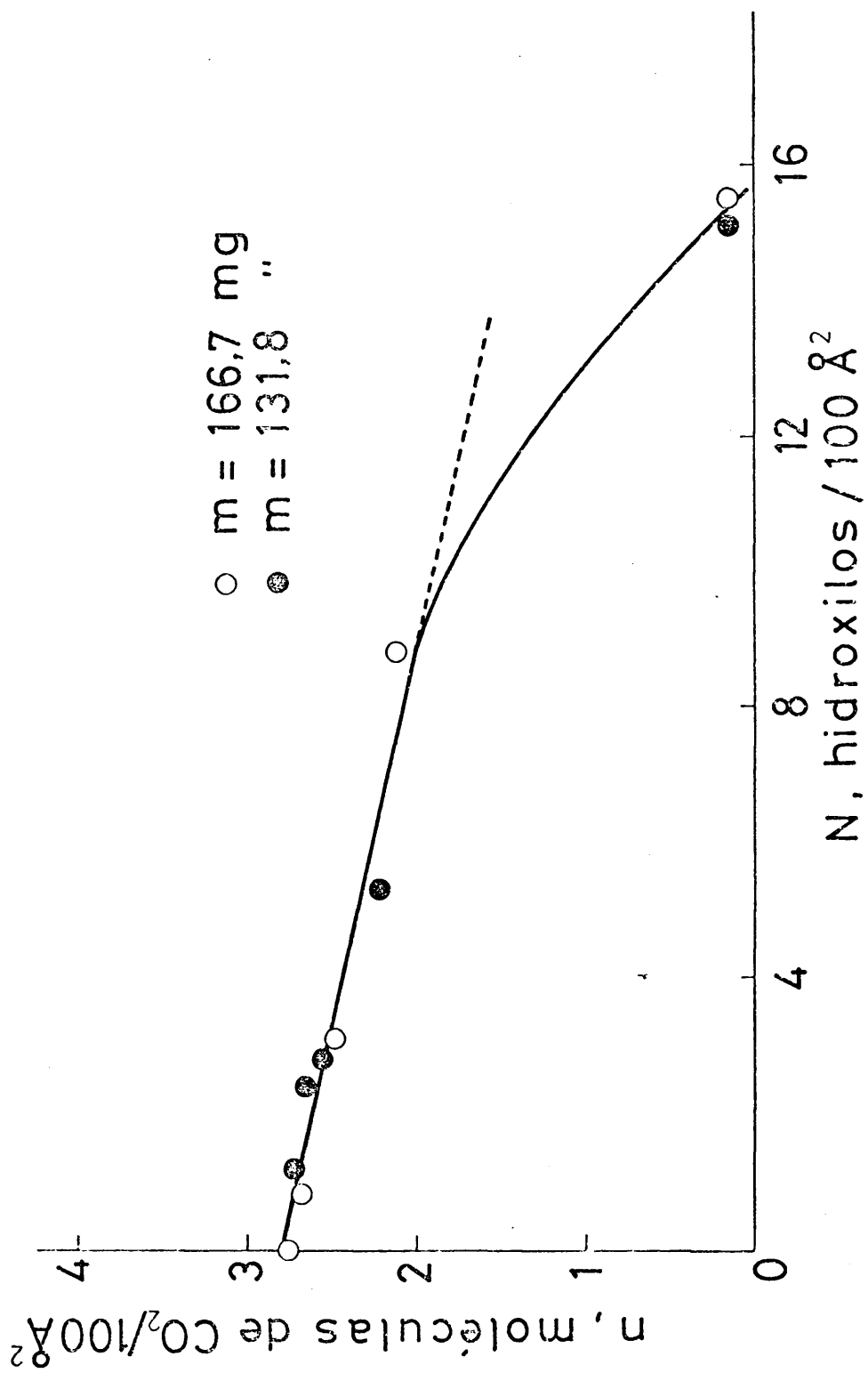


Fig. 45

tura de desgasificación. No se dan datos directos sobre las velocidades de adsorción por ser el tiempo de respuesta demasiado lento, hasta 10 segundos, por lo que las velocidades obtenidas para el máximo de la curva derivada no se pueden considerar como velocidades iniciales.

En la figura 44 se representan las cantidades adsorbidas en el equilibrio frente a la temperatura de desgasificación previa de la muestra tomadas de una serie de experimentos cinéticos efectuados en condiciones similares. Las cantidades adsorbidas, pequeñas para muestras sometidas a temperatura de desgasificación baja y por tanto muy hidroxiladas, tienden a tomar un valor asintótico para las muestras desgasificadas a 550°C , de acuerdo con lo que se podría esperar de la evolución de hidroxilos superficiales, discutido en III.9. Resultados bastante parecidos los encuentran Morimoto y Morishige (91) para el sistema CO_2/ZnO , que alcanza un máximo para la cantidad adsorbida en equilibrio para el óxido tratado a 400°C , temperatura límite de estabilidad para el óxido de zinc, que a temperatura superior pierde fácilmente oxígeno de la propia red.

La relación existente entre las poblaciones superficiales de CO_2 adsorbido e hidroxilos superficiales referidos a 100 \AA^2 como unidad de área, queda establecida en la figura 45. Para muestras desgasificadas por debajo de 8 grupos hidroxilos por 100 \AA^2 , que corresponden a una temperatura de desgasificación de unos 250°C ,

existe una dependencia prácticamente lineal entre las dos variables. Cuando el número de grupos -OH residuales es más elevado la población superficial de CO₂ es más pequeña.

VI. 6. ECUACIONES CINÉTICAS

No existe en la literatura científica una ecuación generalizada aplicable con éxito a la representación cinética de un número considerable de sistemas adsorbente-adsorbato. La más utilizada es la ecuación de Elovich (92), que, en su forma diferencial, viene dada por:

$$\frac{dq}{dt} = a \cdot e^{-b \cdot q} \quad \text{\{VI. 9\}}$$

indicando una disminución lineal del logaritmo de la velocidad de adsorción con la cantidad adsorbida. a y b son constantes y q es la cantidad de gas adsorbido en el tiempo t. La ecuación ha sido aplicada con relativo éxito a un buen número de sistemas, en especial, aquellos que presentan una energía de activación. En vista de su utilidad y comodidad de manejo, y a falta de otra expresión mejor, ha sido utilizada con profusión para comparar y contrastar los datos cinéticos dispersos en la literatura científica de las cinco últimas décadas.

Sin embargo, su utilización ha apoyado muy poco el conocimiento mecanístico del proceso de quimisorción. El rápido decaimiento en el número de centros de adsorción disponibles que exige parece compatible con la presencia de sistemas superficialmente heterogéneos, bien por una heterogeneidad intrínseca relativa a la distribución de centros o por una heterogeneidad superficial inducida. Diversos mecanismos conducen a la ley: formación inicial de un gran número de centros debido a la propia adsorción (93); por un mecanismo de generación y eliminación en cadena (94); por formación de una capa de empobrecimiento o enriquecimiento de portadores acompañada de una energía de adsorción variable (95 - 98), etc. Parravano y Boudart (99) la han criticado, señalando que la ley logarítmica de velocidad puede representar una serie de procesos muy diferentes, como la activación o desactivación de la superficie, quimisorción, difusión tri ó bidimensional, que impiden la explicación de la función en virtud de un mecanismo único. Una visión aún más pesimista sobre sus implicaciones mecanísticas es mantenida por Laidler (100).

La ecuación de Ward (101) que considera el proceso determinante de la velocidad como la difusión de gas desde la superficie hacia el interior, toma la forma:

$$q = 2 \cdot S \cdot A \cdot (D \cdot t / \pi)^{1/2} \quad \text{\{VI. 10\}}$$

siendo \underline{S} el área superficial, \underline{A} la concentración de gas en la interfase y \underline{D} el coeficiente de difusión. Una representación $q - t^{1/2}$ dió líneas rectas cuando Θ es pequeño para el sistema H_2/Cu ; para Θ mayores, las desviaciones son ya importantes. Este mecanismo está completamente desechado.

Más importancia tienen algunas ecuaciones derivadas del tratamiento cinético de Langmuir. Este considera la velocidad de desaparición de la fase gaseosa como la diferencia entre la propia velocidad de adsorción y la velocidad de desorción:

$$\frac{dq}{dt} = k_a \cdot P (1 - \Theta) - k_d \Theta \quad \{VI. 11\}$$

Para recubrimientos pequeños esta última es prácticamente nula quedando la expresión confundida con la velocidad de adsorción. Kobukowa (102) hace intervenir una fuerza impulsora, $(P - P_e)$ quedando la ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_a (P - P_e)$$

siendo P_e la presión de equilibrio. Su expresión integrada se convierte en:

$$\ln \frac{P - P_e}{P_1 - P_e} = k_a \cdot t \quad \{VI. 12\}$$

y se ha aplicado con éxito al sistema CH_4/Ni hasta una presión máxima de 1 Torr. Barrer (103) la ha utilizado en los sistemas $\text{H}_2/\text{grafito}$ e $\text{H}_2/\text{diamante}$. Kingman (104) utiliza para expresar la velocidad del sistema $\text{H}_2/\text{carbón activo}$ una ecuación parecida.

Ecuaciones potenciales de la forma:

$$q = k_1 \cdot t^{k_2} \quad \{\text{VI. 13}\}$$

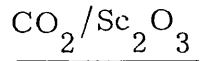
han sido utilizadas por Bangham y Burt (105) y por Bangham y Sever (106) para describir la adsorción de CO_2 y NH_3 sobre vidrio. Una ecuación modificada:

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q} = k \cdot t^n \quad \{\text{VI. 14}\}$$

ha sido utilizada por Maxted (90). Ecuaciones similares han sido utilizadas por Iijima (107) y sobre todo por Kwan (108) que estudió un buen número de sistemas.

Algunos otros ataques cinéticos han sido realizados principalmente por Taylor y colaboradores (109). En conjunto, ninguna de las ecuaciones, salvo la ecuación de Elovich, ha alcanzado una aplicabilidad general.

VI. 7. LEY CINETICA DE QUIMISORCION PARA EL SISTEMA



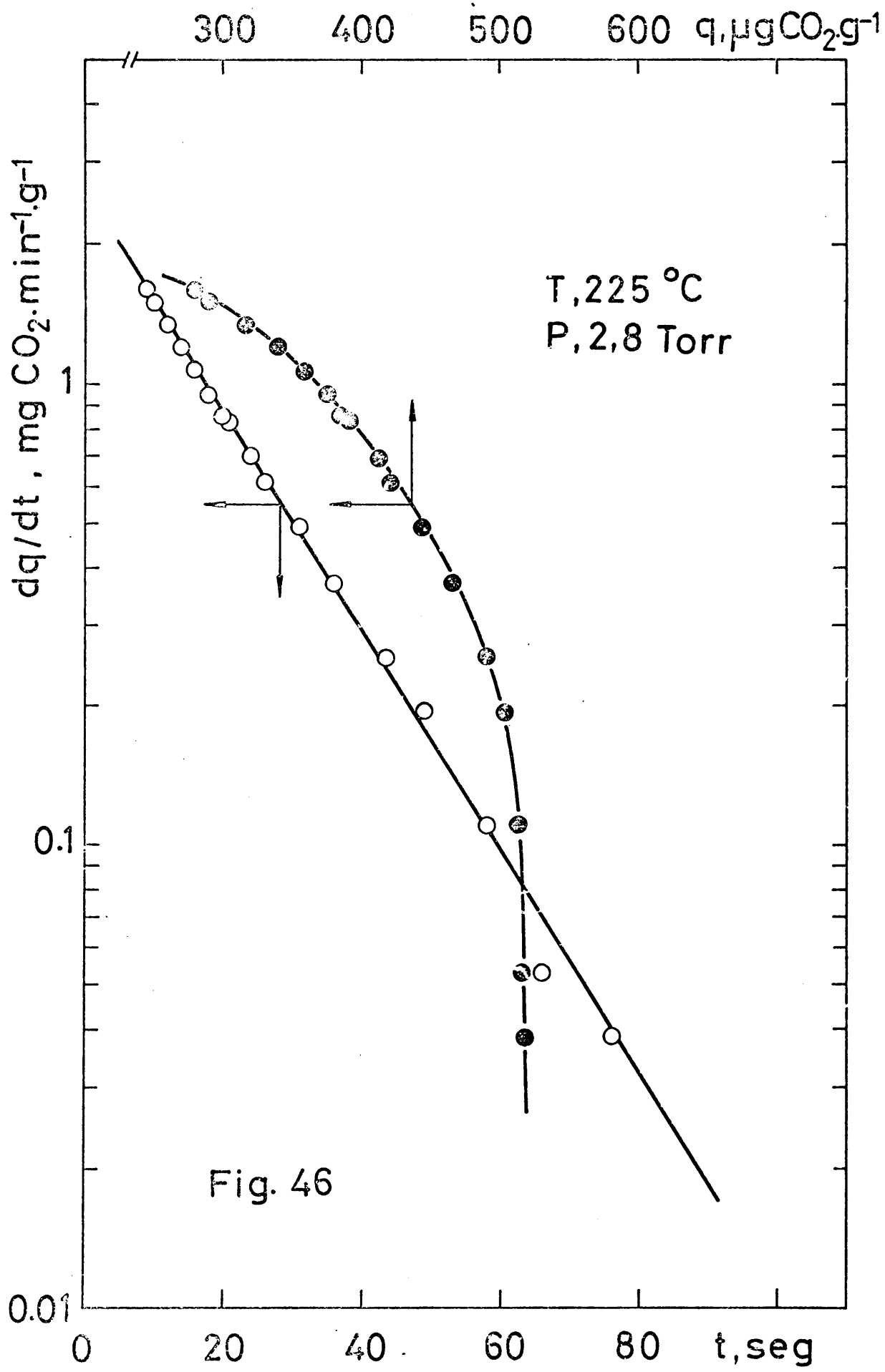
Como puntos de partida para la elaboración de una ley cinética se estudió el ajuste de los datos experimentales conforme a una serie de modelos, teniendo en cuenta los siguientes condicionamientos:

a) La heterogeneidad superficial del sistema.

Todos los datos de equilibrio, isothermas, calores y entropías de quimisorción estén de acuerdo con un modelo que atiende a una distribución heterogénea de centros de adsorción con calor de adsorción que disminuye con el recubrimiento. Matemáticamente la cantidad de CO_2 adsorbido en el equilibrio depende de la presión conforme a una función potencial, $q = C \cdot p^{1/n}$.

b) La no activación del proceso. Análogamente a muchos procesos de adsorción en metales no se ha encontrado en la adsorción de CO_2 sobre Sc_2O_3 energía de activación alguna, las cantidades adsorbidas disminuyendo con la temperatura creciente, pero la velocidad de adsorción manteniéndose prácticamente constante.

La ley de Elovich fue el primer modelo ensayado aunque se encuentra en franca contradicción con la no existencia de una energía de activación. En la figura 46, curva de círculos llenos,



se da un ajuste característico según esta ley de los datos experimentales obtenidos a 225^oC y 2,8 Tor de presión de dióxido de carbono. Los resultados no se ajustan en absoluto a una línea recta, descartando el uso de la ecuación que solamente es aplicable cuando se considera adsorbida una cantidad de CO₂ del orden de un 95% del total.

Ajustes francamente buenos se encuentran cuando se representan los resultados experimentales de acuerdo con la expresión :

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot p^{1/n} \cdot (q_e - q) - k' \cdot q \quad \text{VI . 15}$$

siendo q_e la cantidad adsorbida en equilibrio y teniendo k y k' los significados usuales en Cinética. Como se ve la ecuación trata la velocidad neta de aumento de peso de la muestra en virtud de una diferencia entre las velocidades de adsorción y desorción, siguiendo el criterio langmuiriano. La velocidad de desorción es independiente de la presión de la masa gaseosa. La velocidad de adsorción es una función de la presión de equilibrio y del denominado potencial de avance del proceso hacia el equilibrio, $(q_e - q)$; q_e es un dato isotérmico, siendo constante para una temperatura y presión definida; q , correspondiente a la cantidad de CO₂ adsorbido, siempre inferior a q_e , es función del tiempo. De acuerdo con las constantes de adsorción, calculadas para las velocidades iniciales (Tabla XVI) , la función lineal de la pre-

sión proporciona una dispersión de resultados pequeña mientras que la función potencial se observa una clara dependencia de los valores de k con la presión.

La expresión es más compleja que la aproximación sencilla de Kobukowa y difiere también de las ecuaciones de Langmuir y Kwan, principalmente por la sustitución del grado de recubrimiento de la superficie, Θ , ligado a un determinado número de centros de adsorción (83), por la propiedad medible potencial de avance, $(q_e - q)$.

Por integración de la ecuación {VI. 15} , se obtiene:

$$-\ln \left[k \cdot p^{1/n} \cdot q_e - (k \cdot p^{1/n} + k') \cdot q \right] + C = (k \cdot p^{1/n} + k') \cdot t \quad \{\text{VI. 16}\}$$

donde C es una constante de integración cuyo valor se calcula a partir de las condiciones límites $q = 0, t = 0$,

$$C = \ln(k \cdot p^{1/n} \cdot q_e) \quad \{\text{VI. 17}\}$$

Para las velocidades iniciales, teniendo en cuenta que la velocidad de desorción es prácticamente nula y simplificando se llega a:

$$\ln(q_e/q_e - q) = k \cdot p^{1/n} \cdot t \quad \{\text{VI. 18}\}$$

Una ecuación muy similar ha sido deducida por Kubokawa (110) para la adsorción de gases sobre una superficie heterogénea. La ecuación {VI. 18} , cuando la función de la presión es lineal, se convierte en:

$$\ln(q_e/q_e - q) = k \cdot P \cdot t \quad \{VI. 19\}$$

Más diferente es la ecuación utilizada por Maxted y Moon {VI. 14} que obtienen líneas rectas representando $\log(q_e / q_e - q)$ frente a $\log t$ para la adsorción de hidrógeno y deuterio sobre platino hasta recubrimientos moderados.

Por sustitución de \underline{C} en {VI. 16} y llamando:

$$\alpha = k' / k \cdot p^{1/n} \quad \{VI. 20\}$$

se llega a la ecuación rigurosa:

$$\ln \frac{1}{q_e - (1 - \alpha) \cdot q} = (k \cdot p^{1/n} + k') \cdot t \quad \{VI. 21\}$$

Derivando esta ecuación con respecto al tiempo:

$$v_a = dq/dt = q_e (k \cdot p^{1/n} + k') \cdot e^{-(k \cdot p^{1/n} + k') \cdot t} \quad \{VI. 22\}$$

Se puede observar que existe una relación lineal

entre el logaritmo de la velocidad de adsorción y el tiempo. En la figura 46 se da el ajuste a esta ecuación de los datos cinéticos obtenidos a 225^oC y 2,8 Torr de presión de CO₂. Los resultados diferenciales se ajustan perfectamente a una línea recta a diferencia de su representación conforme a la ecuación de Elovich.

Los ajustes obtenidos para los datos diferenciales e integrales corroboran la aplicabilidad de estas ecuaciones a las curvas cinéticas de quimisorción de CO₂ sobre Sc₂O₃ como se puede ver en los restantes apartados de este capítulo.

VI. 7. 1. Datos integrales. Presión

De acuerdo con la ecuación {VI. 18 } en las figuras 47 y 48 se han representado los resultados experimentales correspondientes a las cinéticas realizadas a 250 y 100^oC respectivamente para diferentes presiones entre 2,3 y 8,0 Torr. Como se ve resultados de $\ln q_e / q_e - q$ frente a t ajustan bien a líneas rectas. Del valor de la pendiente:

$$\frac{d \ln(q_e / q_e - q)}{dt} = k \cdot \varphi(P) \quad \{VI. 23\}$$

se pueden calcular las constantes de adsorción para la expresión potencial, k_p ; dichos valores se dan en la Tabla XVI, columna 4. En la

TABLA XVI

T °C	P Torr	$\delta \cdot 10^2$	$k_p \cdot 10^2$ seg ⁻¹	$k \cdot 10^2$ Torr ⁻¹ . seg ⁻¹
250	8,0	11,15	7,15	1,39
250	4,9	8,45	5,99	1,72
250	3,8	6,36	4,78	1,67
250	2,5	3,82	3,13	1,53
100	5,8	7,15	4,90	1,23
100	4,2	4,85	3,57	1,15
100	2,3	3,55	2,96	1,54

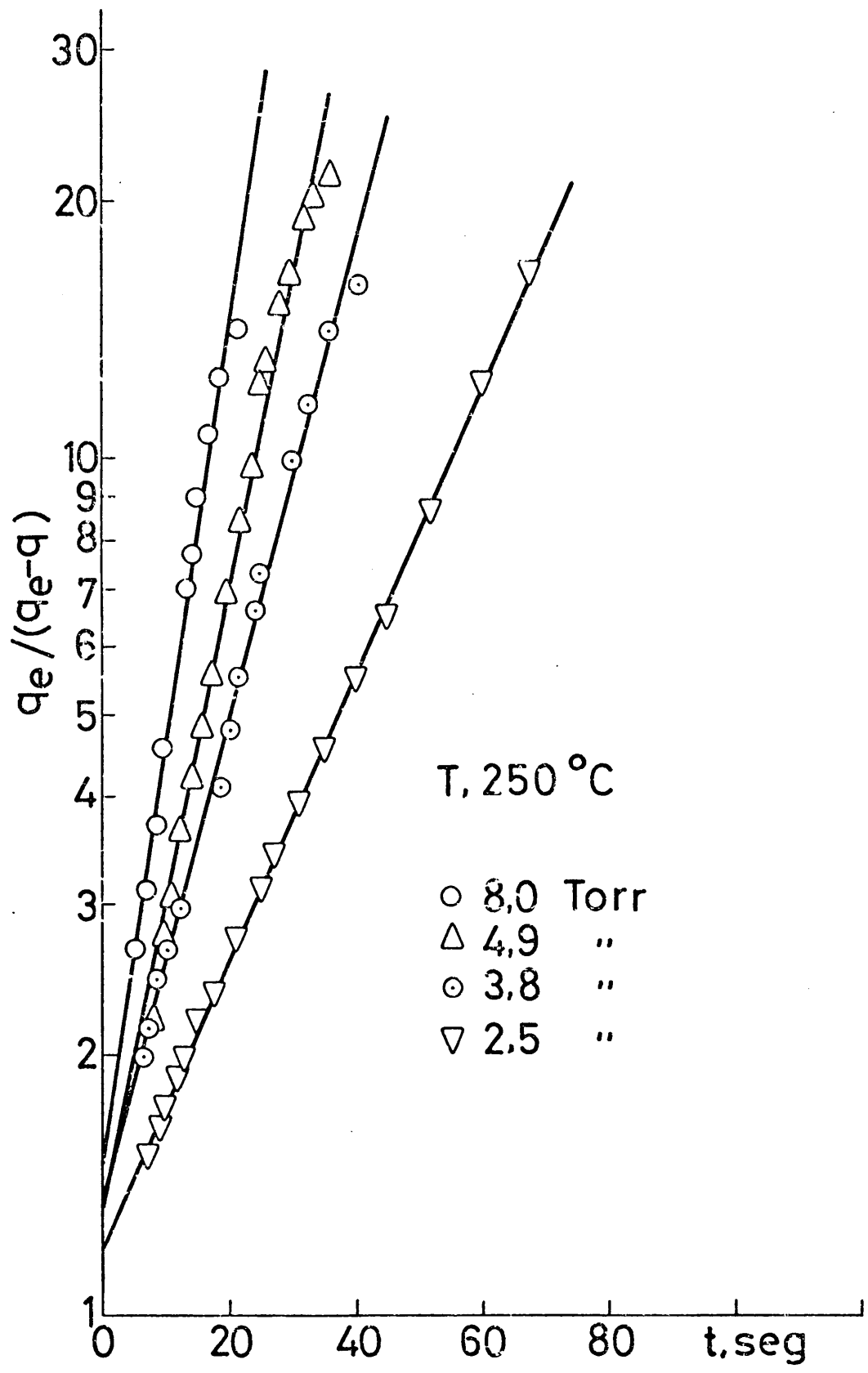


Fig. 47

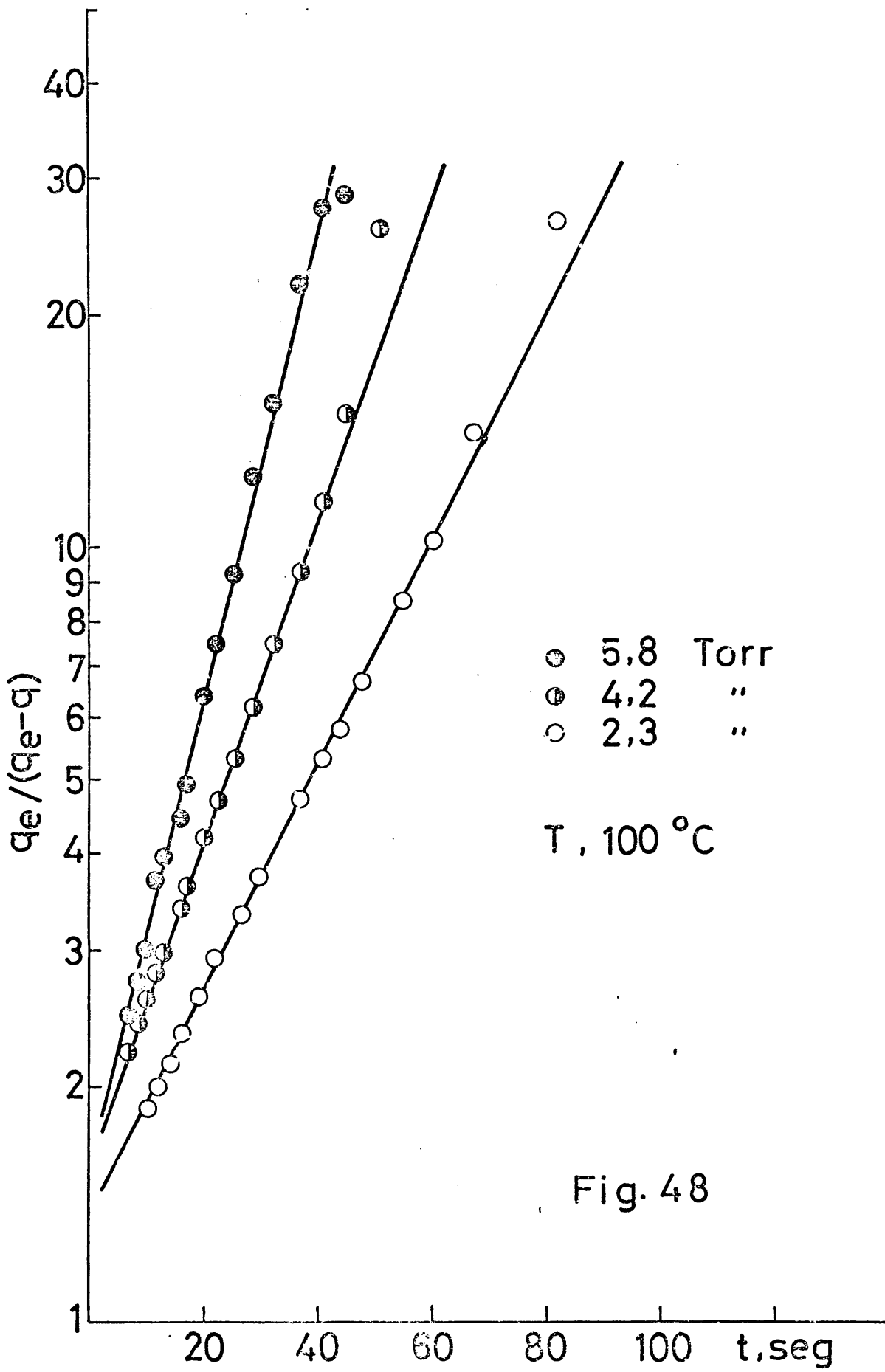


Fig. 48

misma tabla se dan las constantes de adsorción k_p calculadas a partir de la ecuación { VI. 19}, considerando que en la dependencia de $\ln(q_e/q_e - q)$ frente a t la presión entra como una función lineal. Mientras que los parámetros así obtenidos son constantes para una misma temperatura conforme se discutió en el apartado anterior, las constantes k_p calculadas a partir de la expresión potencial {VI. 18} presentan una clara dependencia de la presión, con valores más altos para presiones crecientes.

Más información se puede obtener de los puntos de cruce de las rectas con el eje de ordenadas. Por extrapolación a tiempo cero se obtienen valores para $q_e/q_e - q$ superiores a 1 que es el valor que teóricamente correspondería para una adsorción inicial, $q_0 = 0$. A partir de estos puntos se pueden calcular unos valores para q_0 , cantidad inicial de CO_2 que se puede considerar como prácticamente adsorbida en un tiempo infinitesimalmente pequeño, que se dan en la Tabla XVII. Tales cantidades q_0 dependen de la presión, siendo bastante superiores, $\sim 150 \mu\text{g}$ de CO_2 , para las temperaturas por debajo del máximo de la isóbara, la diferencia correspondiente aproximadamente a la que se obtiene por diferencia entre las cantidades adsorbidas en el equilibrio a partir de las correspondientes isothermas. La aparición en los cálculos de esta cantidad de gas adsorbida para tiempos muy pequeños está de acuerdo con los volúmenes iniciales de gas adsorbido instantáneamente, al comienzo de la adsorción

TABLA XVII

T	P	$q_e/q_e - q$	$q_e - q$	q_o
°C	Torr		$\mu\text{g CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\mu\text{g CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$
250	8,0	1,53	404	214
250	4,9	1,28	454	127
250	3,8	1,38	391	148
250	2,5	1,20	420	84
100	5,8	1,51	725	370
100	4,2	1,57	621	354
100	2,3	1,29	639	185

que se encuentran en la mayor parte de los sistemas que siguen la ley cinética de Elovich en su modelo más general (86).

VI. 7. 2 Datos integrales. Temperatura

Análisis conforme a las ecuaciones {VI. 18} y {VI. 19} de una serie de experimentos cinéticos realizados a temperaturas entre 105 y 305^oC, a una presión constante, $P_{\text{CO}_2} = 2,8$ Torr, se dan en la figura 49. Algunos datos más se recogen en la Tabla XVIII, donde se incluye el cálculo de parámetros a las temperaturas de 225^oC y 293^oC, experimentos que no se dan en la figura para que esta presente una mayor claridad.

Como se ve las constantes de adsorción corresponden con las calculadas a temperaturas similares citadas en el apartado anterior. Del conjunto de las pendientes se observa que las constantes de adsorción aumentan ligeramente en el intervalo de temperaturas estudiado. Sin embargo, por encima de 200^oC, el valor de la constante cambia muy poco, por lo que es difícil considerar si la reacción, en este tramo de temperaturas es no activada o solo ligeramente activada. Aplicación de la ecuación de Arrhenius a todo el intervalo de temperaturas conduce a una energía de activación $E_A = 0,8$ kcal. mol⁻¹, valor que se debe tomar con muchas reservas, por ser muy difícil definir el estado de la superficie del Sc₂O₃ por debajo de 200^oC.

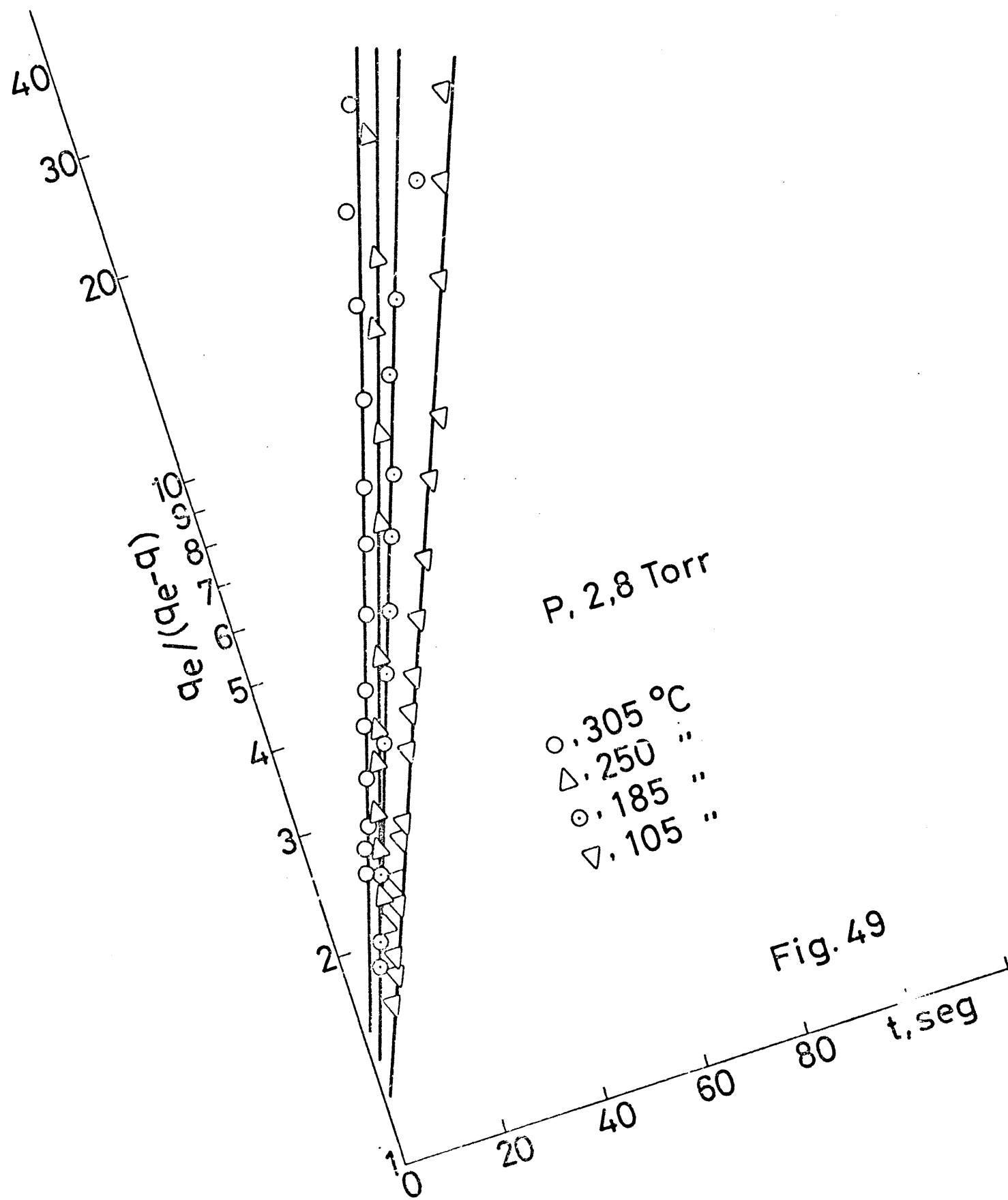


TABLA XVIII

T °C	$k \cdot 10^2$ p seg^{-1}	$k \cdot 10^2$ $\text{Torr}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$	$q_e/q_e - q$	q_e $\mu\text{g CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$	q_o $\mu\text{g CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$
105	3, 12	1, 40	1, 28	795	174
185	3, 68	1, 64	1, 43	625	188
225	3, 78	1, 69	1, 37	537	145
250	4, 19	1, 87	1, 31	530	125
293	3, 35	1, 72	1, 62	488	187
305	4, 52	2, 01	1, 41	468	136

De los potenciales de avance iniciales se han calculado las cantidades de CO_2 adsorbido instantáneamente, q_0 , que se dan en la columna sexta. Para una presión constante, las q_0 calculadas son prácticamente constantes para las cinéticas realizadas por encima y por debajo de 200°C ; su valor absoluto, de acuerdo con los observados en VI. 7.1., se mantiene más alto para los experimentos efectuados a temperaturas más bajas.

VI. 7.3. Velocidades de adsorción

El análisis de los datos diferenciales -velocidades de adsorción obtenidas por lectura directa- presenta inconvenientes, derivados principalmente de variaciones en el tiempo de respuesta del sistema, por cambios en el sistema de filtrado. De ahí que se haya dado preferencia el análisis de los datos integrales, que no llevan implicado este problema.

No obstante una buena serie de ajustes a la ecuación diferencial:

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot \varphi(P) \cdot (q_e - q) - k' \cdot q \quad \{ \text{VI. 24} \}$$

suponiendo que la velocidad de desorción es prácticamente nula y por consiguiente el término $k' \cdot q$ despreciable, se ha obtenido a partir de los experimentos realizados a una serie de presiones entre 2,5 y 8,0

Torr, a la temperatura constante de 250°C (Figura 50). No se han tomado puntos para velocidades de adsorción por debajo de $0,2 \text{ mg de CO}_2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, cuando la velocidad de desorción comienza a hacerse significativa y los errores experimentales importantes. Conviene citar que en el eje de abscisas se ha tomado como valor para q la cantidad adsorbida menos la cantidad que se adsorbe instantáneamente, $q - q_0$. Este cambio de magnitud, que parece lógico cuando se estudia el cambio de una función que depende del tiempo, no influye en el cálculo de las constantes de adsorción a partir de las pendientes.

Como se ve las velocidades de adsorción disminuyen linealmente a medida que aumenta la cantidad adsorbida. Cálculos de la constante de adsorción a partir de las pendientes conduce a los valores que se dan en la Tabla XIX. El valor medio de la constante de adsorción está bastante de acuerdo con el obtenido a partir de los datos cinéticos integrales para la misma temperatura (Tabla XVII). Sin embargo los valores obtenidos utilizando la función lineal para la presión presenta una clara dependencia de la presión, frente a una buena constancia para los obtenidos utilizando la función potencial, $p^{1/n}$.

Por extrapolación a tiempo cero se puede hacer un cálculo de las velocidades iniciales de adsorción. No obstante esta determinación presenta inconvenientes puesto que los puntos experimentales obtenidos para las presiones más altas están demasiado alejados del eje de ordenadas, por lo que, a falta de una mayor informa-

Fig. 50

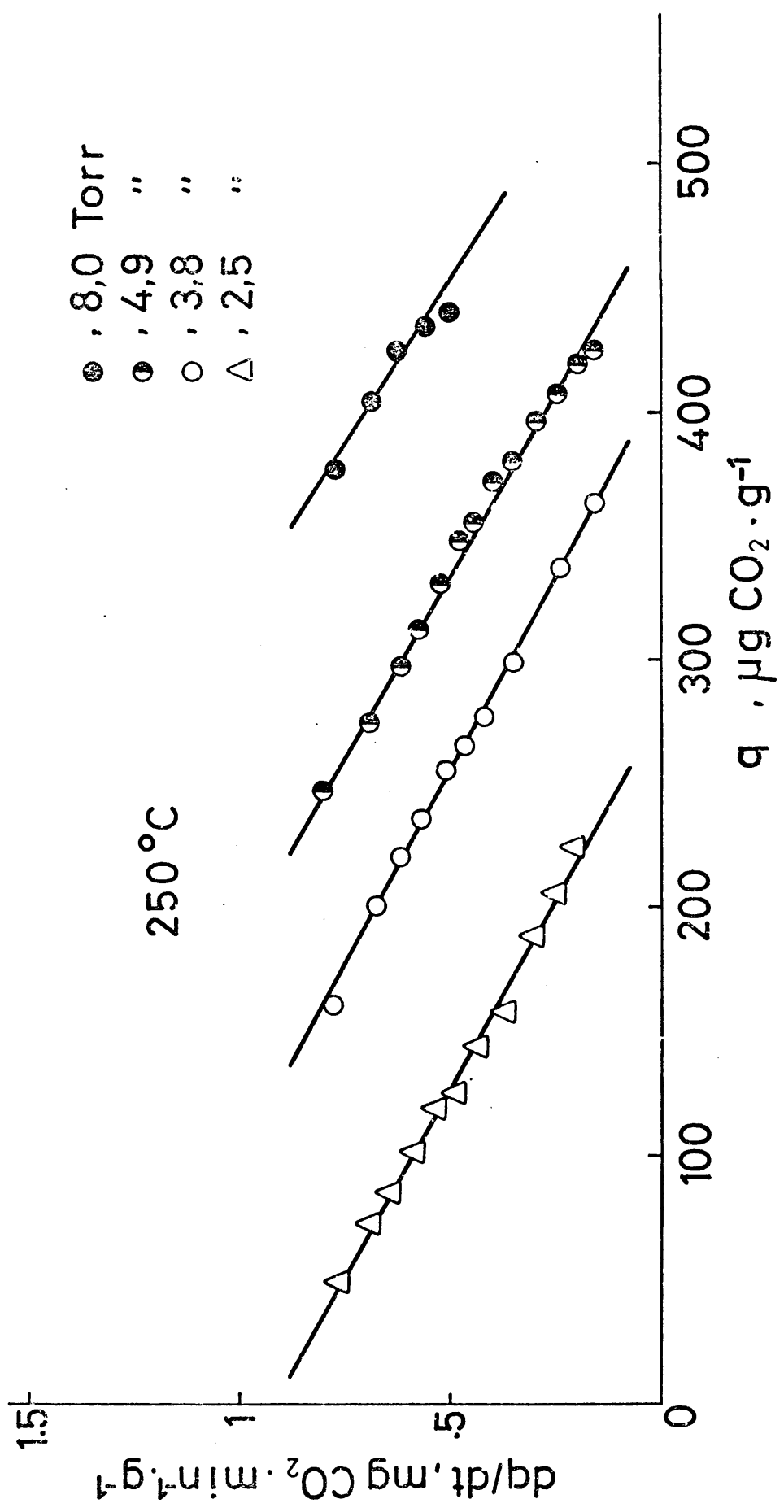


TABLA XIX

T °C	P Torr	$\delta \cdot 10^2$	k_p^{-1} seg ⁻¹	$k \cdot 10^2$ Torr ⁻¹ · seg ⁻¹
250	8,0	6,75	4,30	0,84
250	4,9	5,65	4,02	1,15
250	3,8	5,35	4,00	1,40
250	2,5	5,25	4,32	2,10

ción, no parece aconsejable dar demasiado peso a las velocidades así determinadas. Evidentemente, en un cálculo de este tipo, habría que discutir la intervención o no intervención de $\underline{q_0}$ en la determinación del potencial de avance.

VI. 7. 4. Potenciales de avance y tiempo $t_{1/2}$

Siguiendo la práctica usada en Cinética homogénea, los resultados cinéticos de quimisorción se analizaron conforme al tiempo $t_{1/2}$, definido como el tiempo que debe transcurrir después de iniciada la adsorción para que la cantidad de gas adsorbido sobre el sólido sea la mitad del valor correspondiente al adsorbido en el equilibrio.

De acuerdo con la ecuación {VI. 18 } cuando la cantidad de adsorbato, q , es la correspondiente a $q_e/2$, teniendo en cuenta que la función exponencial toma un valor muy pequeño, se puede determinar $t_{1/2}$ por la ecuación:

$$0,5 = k \cdot \varphi(P) \cdot t_{1/2} \quad \text{\{VI. 25\}}$$

El término $k \cdot \varphi(P)$ se determinó experimentalmente conforme a lo expuesto en los dos apartados precedentes y el factor $t_{1/2}$ se determinó por lectura directa sobre las curvas cinéticas $q - t$.

De acuerdo con la ecuación {VI. 25 }, la representación de $[k \cdot \varphi(P)]^{-1}$ frente a $t_{1/2}$ debiera dar una línea recta de

pendiente 2. En la figura 51 se representa esta dependencia para las cinéticas isotérmicas realizadas a 250°C . Los ajustes entre los resultados experimentales y la línea teórica son excelentes cuando los tiempos $t_{1/2}$ son superiores a 8 segundos; para tiempos inferiores a 8 segundos los errores empiezan a ser importantes puesto que normalmente no se dispone de los datos integrales y es preciso recurrir a extrapolaciones.

En la Tabla XX se comparan los valores experimentales de $t_{1/2}$ determinados para diferentes presiones de equilibrio del adsorbato a las temperaturas de 100 y 250°C , con los calculados según la ecuación {VI. 25}. Mientras que hay una buena concordancia de los resultados experimentales y calculados para el parámetro $t_{1/2}$ en las cinéticas isotérmicas realizadas a 250°C , los valores de $t_{1/2}$ calculados para la temperatura de 100°C son siempre superiores a los experimentales, las pendientes de las rectas no correspondiendo exactamente al factor 2.

Una explicación pudiera encontrarse en la inexactitud en la determinación de los puntos experimentales a esta temperatura debido a la mayor magnitud de la cantidad adsorbida q_0 y los pequeños tiempos $t_{1/2}$ necesarios para alcanzar $q_e/2$. Por otra parte, no se puede dar una gran significación a los resultados obtenidos por debajo del máximo de la isóbara como se viene manteniendo a lo largo de todo el trabajo.

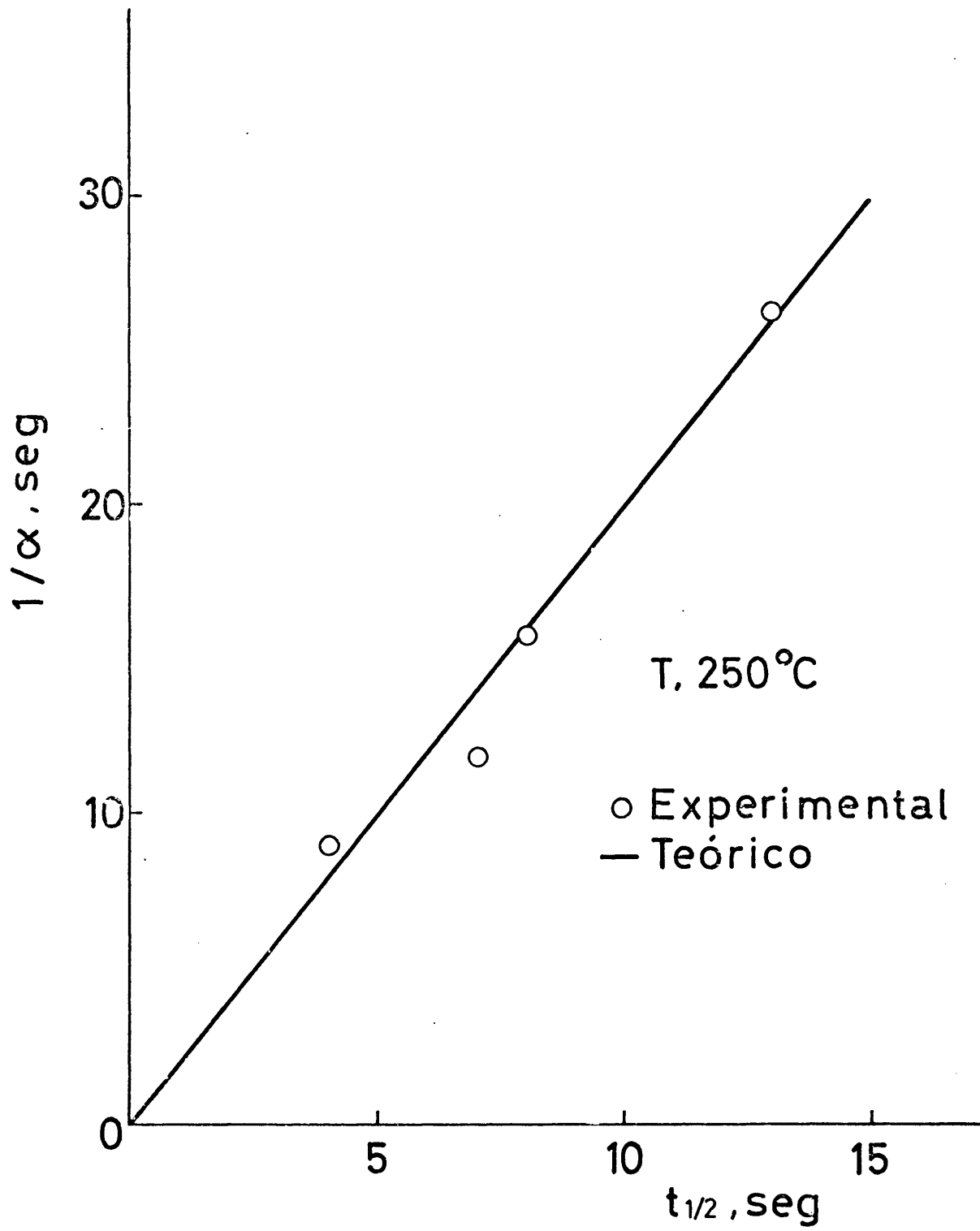


Fig. 51

TABLA XX

T	P	q_e	$1/\delta$	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$
°C	Torr	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	seg	seg (exp.)	seg (calc.)
250	8,0	618	8,9	4	4,5
250	4,9	581	11,8	7	6
250	3,8	539	15,7	8	8
250	2,5	504	26,2	13	13
100	5,8	1095	14	6	7
100	4,2	975	20,6	7	10
100	2,3	824	28,2	12	14

VI. 7. 5. Hidroxilación superficial

Los experimentos cinéticos realizados sobre muestras de Sc_2O_3 con distinto grado de hidroxilación superficial fueron también analizados conforme a la ecuación {VI. 18}. En la figura 52 se dan los ajustes para experimentos realizados a 25°C y 4,6 Torr de presión de CO_2 sobre una misma muestra de Sc_2O_3 desgasificada a 21, 185, 350 y 525°C . Potenciales de avance iniciales y constantes de adsorción correspondientes a estos experimentos se han recogido en la Tabla XXI.

El comportamiento de la muestra es completamente distinto cuando ha sido deshidroxilada por desgasificación a temperaturas bajas, a cuando fue desgasificada a las temperaturas de 350 y 525°C . Cuando la muestra está muy hidroxilada el ajuste a la ecuación {VI. 18} es solamente regular; las constantes de adsorción son bajas y los potenciales de avance iniciales muy pequeños. Probablemente sería interesante el investigador con detalle el comportamiento de la reacción de adsorción a estas temperaturas y grados de hidroxilación pues no sería de extrañar un cambio en el mecanismo de la adsorción con formación de un bicarbonato superficial de forma análoga al encontrado por Rosynek en el sistema $\text{CO}_2/\gamma\text{-alúmina}$ (64).

Cuando la muestra ha sido sometida a tratamientos de desgasificación más fuertes, su comportamiento en normal res-

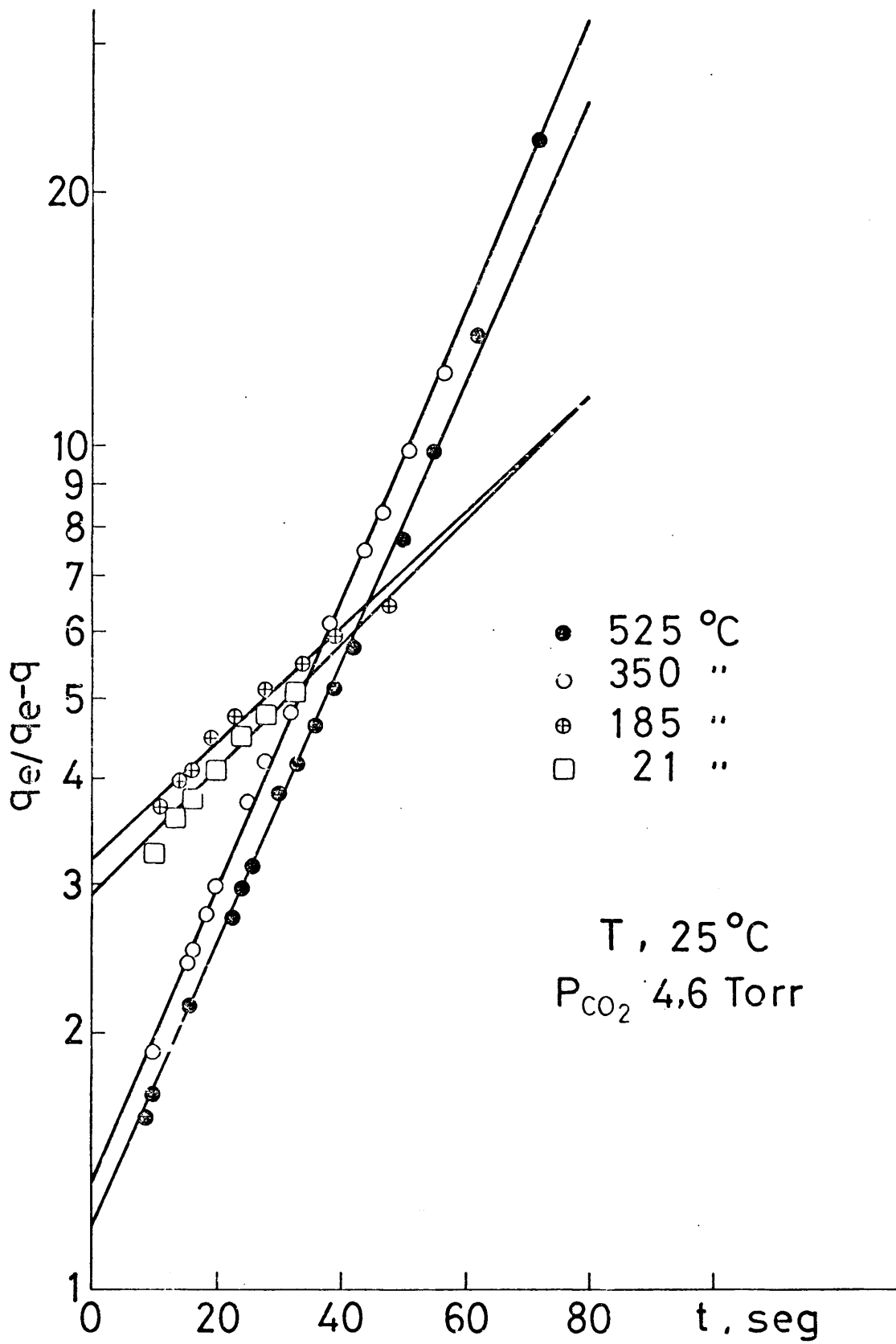


Fig. 52

TABLA XXI

T_{desg} °C	$q_e/q_e - q$	$q_e - q$ μg · g ⁻¹	q_o μg · g ⁻¹	$k_p \cdot 10^2$ seg ⁻¹
21	2,92	164	531	1,62
185	3,21	220	533	1,59
350	1,36	643	232	3,11
525	1,20	936	204	3,76

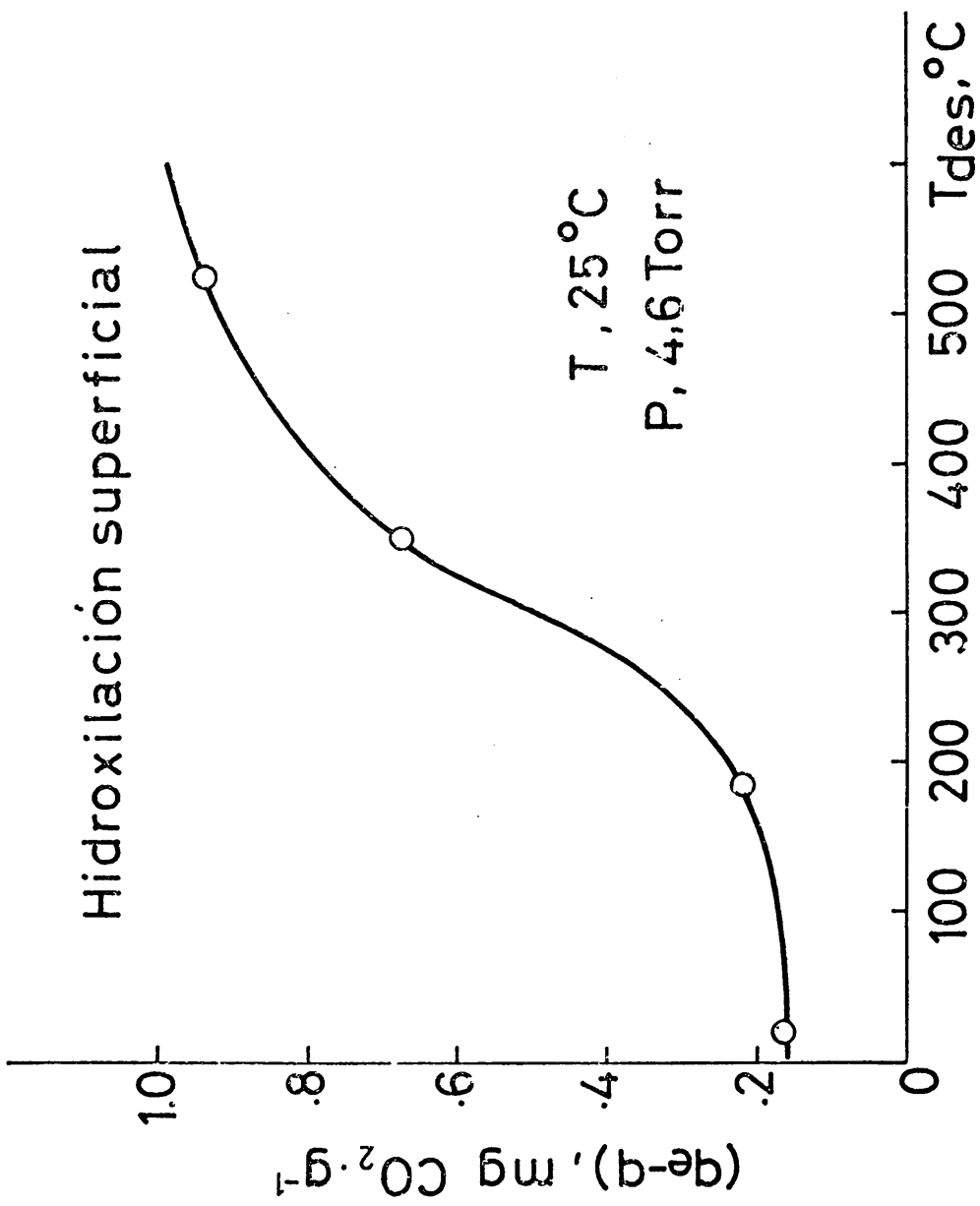


Fig. 53

pecto a lo encontrado en los apartados anteriores. Los potenciales de avance iniciales son grandes, reflejando en su valor el distinto grado de deshidroxilación alcanzado. Las cantidades q_0 adsorbidas inicialmente son prácticamente iguales. Las constantes de adsorción toman un valor constante de acuerdo con el alcanzado por k a la temperatura de 100°C , mostrando una ligera activación. La diferencia entre los potenciales de avance iniciales queda plasmada en la velocidad de adsorción pero no en la constante, la superficie libre reflejando bien el grado de deshidroxilación.

En la figura 53 se ha representado el potencial de avance inicial frente a la temperatura de desgasificación a que ha sido sometida la muestra. Como se ve, de la magnitud del potencial de avance se puede sacar una idea clara del estado de la superficie del Sc_2O_3 . Como se dedujo de otros métodos de caracterización, temperaturas de desgasificación alrededor de 500°C parecen apropiadas para el trabajo sobre muestras con un grado de limpieza superficial elevado.

VI. 8. CONSIDERACIONES FINALES

Del conjunto de resultados de equilibrio y cinéticos obtenidos experimentalmente y del análisis de los mismos conforme a los modelos más utilizados en Quimisorción se puede tener una visión del sistema $\text{CO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3$ que englobe todos estos resultados desde

un punto de vista unificado.

A la vista de los resultados obtenidos a partir de las isothermas, el CO_2 se adsorbe sobre el Sc_2O_3 fácilmente, con recubrimientos altos. La isóbara de adsorción presenta un máximo alrededor de los 200°C indicando la existencia de una fase quimisorbida por encima de esta temperatura; análisis por espectroscopía IR muestra que esta fase está formada por dos especies de carbonato superficial: un carbonato simétrico y un carbonato bidentado. El grado de deshidroxilación de la superficie queda reflejado en los resultados obtenidos adsorbiendo cantidades de CO_2 proporcionalmente bajas cuando la superficie del Sc_2O_3 no ha sido sometida previamente a un tratamiento adecuado de desgasificación.

Del análisis de los datos se desprende que el sistema se comporta como clásicamente heterogéneo. En el equilibrio la cantidad adsorbida sigue una dependencia potencial, de la presión, conforme al modelo de Freundlich $C_A = c \cdot p^{1/n}$. El calor de adsorción, relativamente bajo, $9,5 \text{ kcal. mol}^{-1}$ para $\Theta = 0,37$, disminuye con el recubrimiento siguiendo una función aproximadamente exponencial. Del cambio de entropía se deduce que la fase adsorbida a 250°C muestra una gran movilidad.

Experimentos cinéticos realizados a presión constante a temperaturas entre 100 y 300°C muestran un comportamiento normal, la adsorción teniendo lugar en unos minutos hasta alcanzar el

equilibrio. Resultados integrales obtenidos siguiendo la cantidad total de CO_2 adsorbido señalan que ya en un tiempo infinitesimal después de comenzado el experimento cinético, existe una cierta cantidad adsorbida, q_0 . A presión constante las cantidades adsorbidas disminuyen para temperaturas más altas. Análisis de las velocidades de adsorción obtenidas directamente indican un rápido descenso con la cantidad adsorbida. Las velocidades de adsorción por encima de un límite mínimo dependen de la presión siguiendo una función lineal. Por otra parte, cuando la presión es constante, las velocidades de adsorción se mantienen constantes o apenas aumentan con la temperatura, mostrando características de un proceso no activado.

Ajuste de los resultados a los modelos más utilizados en cinética de Quimisorción muestran que la ecuación de Elovich, que es la más utilizada en cinéticas de sistemas gas-sólido, no representa los resultados de una forma satisfactoria. Sin embargo, buenos ajustes se han obtenido cuando se considera la ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot P \cdot (q_e - q) - k' \cdot q$$

que integrada despreciando la velocidad de desorción, se convierte en:

$$\ln q_e / (q_e - q) = k \cdot P \cdot t$$

Su utilización está basada en el razonamiento cinético de Langmuir, con la sustitución del término $(1 - \theta)$, correspondiente a la superficie descubierta, variable con la temperatura, por la magnitud medible $(q_e - q)$.

Los resultados integrales se ajustan muy bien a rectas $\ln q_e / (q_e - q)$ frente al tiempo, de cuyas pendientes se pueden calcular las constantes de adsorción \underline{k} , y de la ordenada en el origen la cantidad adsorbida inicialmente \underline{q}_0 . Para la obtención de valores constantes de \underline{k} a la misma temperatura y diferentes presiones, la presión debe intervenir como una función lineal. Los valores de las constantes de adsorción aumentan ligeramente con la temperatura indicando que el proceso no es activado o lleva involucrada una energía de activación muy baja, por debajo de 1 kcal. mol^{-1} . La ocupación parcial de la superficie por grupos $-\text{OH}$ queda reflejada en un menor velocidad de adsorción pero no afecta al valor de la constante \underline{k} .

Los resultados diferenciales experimentales también ajustan bien a la ecuación {VI. 15}, las velocidades de adsorción disminuyendo linealmente con el potencial de avance. Las constantes de velocidad de adsorción calculadas a partir de esta ecuación van bien con las obtenidas a partir de los resultados experimentales en la ecuación integrada.

La introducción de un potencial de avance del proceso de adsorción, $q_e - q$, en la ley cinética, se ha mostrado muy

útil en la interpretación de los resultados experimentales; es una magnitud medible en cualquier estado del proceso de adsorción y su extrapolación a tiempo cero permite conocer la cantidad de gas adsorbido instantáneamente sobre el sólido; el manejo de la cantidad q_0 adsorbida inicialmente es una práctica general en la utilización de la ecuación de Elovich en su formulación más general. Evidentemente el uso del potencial de avance $q_e - q$ lleva implícito la consideración de que el número de centros de adsorción disponibles γ , por consiguiente, el recubrimiento máximo, Θ , varía con la temperatura V. 1.

Teóricamente la ecuación {VI. 15} debe ser válida en el equilibrio. En efecto, teniendo en cuenta que en ese momento la velocidad de adsorción es nula, la ecuación {VI. 15} se convierte en:

$$q = \frac{q_e}{1 + k'/k \cdot p^{1/n}} \approx c \cdot p^{1/n}$$

como se deduce considerando que el término $k' \ll k \cdot p^{1/n}$ y dando a q_e el valor correspondiente de las isotermas de adsorción.

VII . RESUMEN Y CONCLUSIONES

VII . RESUMEN Y CONCLUSIONES

En la presente Memoria se recogen los resultados experimentales, análisis y discusión, de un trabajo sobre la quimisorción de dióxido de carbono sobre óxido de escandio, Sc_2O_3 . Una buena parte del trabajo consistió en el estudio del equilibrio de adsorción en un amplio intervalo de temperaturas y presiones para, una vez obtenida información sobre su comportamiento como adsorbente de CO_2 - recubrimientos, calores de adsorción, entropías, identificación de las especies químicas adsorbidas, análisis de modelos - abordar a partir de medidas cinéticas el estudio de las leyes que rigen la cinética de quimisorción del mismo sistema.

El trabajo experimental comenzó con un extenso estudio sobre la caracterización estructural y textural del adsorbente, mediante una serie de técnicas apropiadas - rayos X, ATD, ATG, porosimetría, microscopía electrónica, BET, IR, etc. - y de la influencia del tratamiento térmico y la desgasificación sobre el grado de hidroxilación de la superficie.

Completada esta fase previa se procedió al montaje de la técnica experimental más utilizada que consistió en un aparato gravimétrico para la determinación de isothermas y cinéticas de adsorción, que utiliza un electrobalanza Cahn RG como elemento sensible a los cambios de peso de la muestra. La balanza con una sensibilidad de 10^{-7} g para un peso de muestra máximo de 2 g, va dentro de una

botella que cierra a vacío y que se acopla a un sistema de alto vacío, provisto de los correspondientes manómetros y un sistema de almacenamiento y manejo de gases. Los cambios de posición del sistema de pesada son amplificados y convertidos en potenciales mediante una fotocélula y se recogen en un registro.

Una vez puesto a punto el sistema y estudiadas las condiciones de operación se procedió a la determinación de una serie de isotermas de adsorción, en un intervalo entre -78 y 300°C , a presiones entre 1 y 500 Torr. Se determinaron recubrimientos experimentales, se estudió la isóbara y se identificaron por IR las especies químicas formadas en la superficie, se calcularon calores de adsorción y entropías para la fase adsorbida y se estudió el ajuste a los modelos más usuales de isotermas de adsorción.

Terminada esta fase se procedió al estudio de las condiciones de trabajo para la realización de experimentos cinéticos reproducibles, registrando datos integrales, relativos al cambio de peso de la muestra con el tiempo, y datos diferenciales directos de velocidad. El sistema de filtrado del diferenciador introduce limitaciones, por lo que se trabajó exclusivamente en un corto intervalo de presiones entre 1 y 10 Torr, a temperaturas entre la ambiente y 300°C . El efecto de la presión, temperatura y grado de hidroxilación de la superficie sobre las velocidades de adsorción y los datos integrales fueron determinados. Los resultados obtenidos fueron analizados y diver-

sas leyes cinéticas ensayadas, encontrando una ley que ajusta bastante bien los resultados experimentales.

Del conjunto del trabajo realizado, análisis de los datos y su discusión, se pueden extraer como principales conclusiones las siguientes:

1) El CO_2 se adsorbe bien sobre el Sc_2O_3 , en toda la zona de temperaturas estudiada, con recubrimientos relativamente altos ($> 15\%$ a 100 Torr y 300°C). Las isotermas presentan un trazado clásico del tipo I de la clasificación BDDT, con una parte final horizontal. La isóbara de adsorción presenta un hombreamiento alrededor de los 200°C , característico de una quimisorción por encima de esta temperatura. Análisis IR revela la existencia de dos especies químicas superficiales: un carbonato simétrico y un carbonato bidentado.

2) El calor de quimisorción, calculado por aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron, disminuye rápidamente con el recubrimiento, conforme una función aproximadamente exponencial. Su magnitud es característica de un calor de adsorción química débil, $9,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para $\Theta = 0,37$. Cálculos teóricos y a partir de los datos experimentales del cambio de entropía de la fase adsorbida conducen a valores $\overline{S}_a = 45 \text{ u.e.}$ para $\Theta = 0,23$, a una temperatura de 250°C , característicos de una especie adsorbida con gran movilidad.

3) Análisis matemático muestra que las cantidades adsorbidas en el equilibrio dependen de la presión según la función potencial :

$$q = c \cdot P^{1/n}$$

correspondiendo al modelo de adsorción de Freundlich, característico de un sistema adsorbato -adsorbente típicamente heterogéneo, confirmando la dependencia del calor de adsorción con el recubrimiento y algunos resultados obtenidos a partir de distintas técnicas físicas en la caracterización del adsorbente .

4) Los experimentos cinéticos revelan que el proceso de adsorción es rápido, en menos de 15 segundos siendo incorporada a la interfase la mitad de la cantidad adsorbida en el equilibrio. Las cantidades de CO_2 adsorbidas aumentan a temperatura más baja de acuerdo con las isothermas. La velocidad de adsorción aumenta con la presión, la temperatura no ejerciendo una influencia marcada. Análisis matemático de los resultados revela que la ecuación de Elovich no los representa satisfactoriamente, pero si una ecuación :

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot P (q_e - q) - k' \cdot q$$

que integrada, despreciando la velocidad de desorción, se convierte en :

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q} = k \cdot P \cdot t$$

basada en el tratamiento de Langmuir con la sustitución del término correspondiente a la superficie limpia, $(1 - \theta)$, por la magnitud medible, $(q_e - q)$, llamada potencial de avance, que depende de la temperatura.

5) Análisis de los datos integrales -evolución de las cantidades adsorbidas de CO_2 con el tiempo- conducen a unos ajustes $\ln q_e/(q_e - q)$ frente a t , que dan unas líneas rectas excelentes. Datos a temperatura constante y presión variable confirman la intervención de la presión como una función lineal. Las constantes de adsorción aumentan ligeramente con la temperatura confirmando la no activación del proceso. De las curvas de ajuste se obtiene información directa acerca de q_0 , cantidad adsorbida casi instantáneamente, que pudiera tener relación con el q_0 utilizado en el ajuste de sistemas a la ecuación de Elovich en su forma más general.

6) Los datos diferenciales confirman la bondad de la relación :

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot P \cdot (q_e - q)$$

la velocidad de adsorción decreciendo linealmente con la cantidad adsorbida. Los valores de las constantes de adsorción, k , calculados por este procedimiento están de acuerdo con los obtenidos a partir de datos integrales.

7) Experimentos cinéticos realizados a 25°C sobre una muestra de Sc_2O_3 sometida a distintos tratamientos de deshi-

droxilación confirman el ajuste a la ley cinética, el grado de recubrimiento influyendo sobre el valor de la velocidad, pero no sobre la constante de adsorción encontrada. Para recubrimientos con una población superficial de hidroxilos muy alta hay un cambio de mecanismo debido probablemente a la formación de un bicarbonato en la superficie.

VIII . BIBLIOGRAFIA

VIII . BIBLIOGRAFIA

- (1) KONENKO , I. R. , TOLSTOPYATOVA , A. A. y BALANDIN , A. A. ,
Izv. Akad. Nauk. SSSR , Khim. 11 , 1899 (1963) .
- (2) TOLSTOPYATOVA , A. A. , Probl. Kinet. Katal. Akad. Nauk .
SSSR 11 , 36 (1966) .
- (3) KRYLOV , O. V. , "Catalysis by Non Metals" , Traducción inglesa , Academic Press , Nueva York , 1970 .
- (4) Mc CAFFREY , E. F. , KLISSURSKI , D. G. y ROSS , R. A. ,
Proc. Vth International Congress on Catalysis , p. 151 , North
Holland , Amsterdam , 1973 .
- (5) VICKERY , R. C. , "The Chemistry of Yttrium and Scandium" ,
Pergamon Press , Oxford , 1960 .
- (6) HOROVITZ , C. T. , GSCINEIDNER , Jr. , K. A. , MEISON , G. A. ,
YOUNGBLOOD , D. H. y SCHOCK , H. H. "Scandium" , Academic
Press , Londres , 1975 .
- (7) DOWDEN , D. A. , MACKENZIE , N. y TRAPNELL , B. M. W. Proc.
Roy. Soc. 237A , 245 (1956) .
- (8) BORESKOV , G. K. Dis. Faraday Soc. 41 , 263 (1966) .
- (9) BALANDIN , A. A. , Ed. , "Scientific Selection of Catalysts" , Israel
Program for Scientific Translations Ltd. , Jerusalem , 1968 .
- (10) GONZALEZ DE PRADO , J. E. , Tesis Doctoral , Universidad
Complutense , Madrid , 1974 .

- (11) MORENO PALOMAR , J. , Tesis Doctoral , Universidad , Universidad Complutense , Madrid , 1975 .
- (12) GONZALEZ DE PRADO , J.E. , GONZALEZ TEJUCA , L. , PAJARES , J.A. y SORIA , J.A. Acta Científica Venezolana , Vol 24 , Sup. 2 , 189 (1973) .
- (13) GONZALEZ DE PRADO , J.E. , GONZALEZ TEJUCA , L. , PAJARES , J.A. y SORIA , J.A. , An. Quim. 69 , 1083 (1973) .
- (14) GONZALEZ DE PRADO , J.E. , GONZALEZ TEJUCA , L. , PAJARES , J.A. y SORIA , J.A. , An. Quim. 69 , 1239 (1973) .
- (15) MILLIGAN , W.O. , VERNON , L.W. y LEVY , H.A. J. Phys. Chem . 57 , 535 (1953) .
- (16) WELLS , A.F. "Structural Inorganic Chemistry" , 3^a Ed. , Oxford , 1962 .
- (17) KNOP , O. y HARTLEY , J.M. , Can. J. Chem. 46 , 1446 (1968) .
- (18) ARKHAROV , V.I. y KICHIGINA , Z.P. "Surface Interactions between Metals and Gases" , Moscú , 1963 .
- (19) YOUNG , J.E., Jr. , Tesis , Cornell University , Ithaca , N.Y. , 1971 .
- (20) DUFEK , V. , BROZEK , V. y PETRU , F. Monatsh. Chem. 100 , 1628 (1969) .
- (21) PETRU , F. , BROZEK , V. y DUFEK , V. Coll. Czech. Chem. Comm. , 35 , 1041 (1970 b) .

- (22) DUFEK, V. , PETRU, F. y BROZEK, V., Monatsh. Chem. 98 ,
2424 (1967) .
- (23) WORK, D. E. y EICK, H. A., J. Less. Common Metals 26 , 413
(1972) .
- (24) VONDRAK, J. , BROZEK, V. y DUFEK, V., Monatsh. Chem.
103 , 123 (1972) .
- (25) KUPRASHVILI, I. S. , NAUMKIN, O. P. y SAVITSKII, E. M. ,
Inorg. Materials 5 , 1809 (1969) .
- (26) TOROPOV, N. A. y VASIL'EVA, V. A. , Doklady Chem. 152 ,
856 (1963) .
- (27) TRESVYATSKII, S. G. y LOPATO, L. M. , Sov. Pwdr. Met.
Metal Cer. , 336 (1963) .
- (28) TRZEBIATOWSKI, W. y HORYN, R. , Bull. Acad. Polon. Sci. ,
Serv. Sci. Chim. 13 , 303 (1965 a)
- (29) AMES, L. L. , WALSH, P. N. y WHITE, D. , J. Phys. Chem.
71 , 2707 (1967) .
- (30) GSCHNEIDNER, K. A. , Jr. , "Rare Earth Alloys" , van Nostrand ,
Princeton , New Jersey , 1961 .
- (31) POPIL'SKII, R. Ya. y SMIRNOV, V. A. , Refractories , 778
(1970) .
- (32) DUBOK, V. A. y TYUTKALO, L. I. , Sov. Pwdr. Met. Metal
Cer., 64 (1968) .

- (33) ALBELLA , J.M. , PAJARES , J.A. y SORIA , J.A. , An. Fis. 69 , 129 (1973) . Ib., J. Chim Phys. 70 , 196 (1973) .
- (34) PIKE , G.E. , Phys. Rev. B6 , 1572 (1972) .
- (35) BONDARENKO , B.V. y TSAEV , B.M. . Radio Eng. Electronic Phys. 4 , 213 (1959) .
- (36) COMPANION , A.L. , J. Phys. Chem. Solids 25 , 357 (1964) .
- (37) TIPPINS , H.H. , J. Phys. Chem. Solids 27 , 1069 (1966) .
- (38) BERARD , M.F. , WIRKUS , C.D. y WILDER , D.R. , J. Am. Cer. Soc. 51 , 643 (1968) .
- (39) ARKHANGEL'SKII , I.V. , KOMISSAROVA , L.N. , PUSHKINA , G. Ya. y TETERIN , E.G. , Russ. J. Inorg. Chem. 12 , 924 (1967) .
- (40) PINES , H. , Comunicación personal .
- (41) DUSHMAN , S. , "Scientific Foundations of Vacuum Technique" , John Wiley & Sons , Inc. , Nueva York , 1949 .
- (42) DEMARQUAY , J. , FRAISSARD , J. e IMELIK , B. , Comp. Rend. 273 , 1405 (1971)
- (43) HAIR , M.L. , "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry" , Marcel Decker Inc. , Nueva York , 1967 .
- (44) GONZALEZ TEJUCA , L. , Tesis Doctoral , Universidad Complutense , Madrid , 1970 .
- (45) MAXWELL , J.C. , Phil. Tran. Roy. Soc. London , 231 (1879) .

- (46) KNUDSEN , M. , Ann. Physik 31 , 205 , 633 (1910) .
- (47) GARCIA FIERRO , J.L. , GONZALEZ DE PRADO , J.E. , GONZALEZ TEJUCA , L. y PAJARES , J.A. , Vacuum 25 , 113 (1975).
- (48) GARCIA FIERRO , J.L. , GONZALEZ DE PRADO , J.E. y PAJARES J.A. , An. Fís. 70 , 361 (1974) .
- (49) LIANG , S.C. , J. Appl. Physics 22 , 148 (1951) .
- (50) BENNETT , M.J. y TOMPKINS , F.C. , Trans. Faraday Soc. 53 , 185 (1957) .
- (51) GONZALEZ DE PRADO , J.E. , GONZALEZ TEJUCA , L. y PAJARES , J.A. , An. Fís. 69 , 345 (1973) .
- (52) ADAMEK , J. , KUBELKOVA , L. y PONEC , V. , Coll. Czech. Chem. Commun. 35 , 1309 (1970) .
- (53) ADAMEK , J. y PONEC , V. , Coll. Czech. Chem. Commun. 35 , 2477 (1970) .
- (54) LIANG , S.C. , J. Can. Chem. 33 , 279 (1955) .
- (55) MILLER , G.A. , J. Phys. Chem. 67 , 1359 (1963) .
- (56) KAVTARADZE , N.N. , Z. Fiz. Chim. 28 , 1083 (1954) .
- (57) GONZALEZ TEJUCA , L. , PAJARES , J.A. y GARCIA FIERRO , J.L. , Z. Phys. Chem. Neue Folge 100 , 43 (1976) .
- (58) WILLIAMS , B.R. , Tesis , University of Wales , 1964 .
- (59) GANDHI , H.S. y SHELEF , M. , J. Catalysis 24 , 241 (1972).

- (60) BRUNAUER, S. , DEMING, L.S. , DEMING, W.E. y TELLER, E. , J. Am. Chem. Soc. 62 , 1723 (1940) .
- (61) HIRSCHFELDER, J.O. , CURTIS, C.F. y BIRD, R.B. , "Molecular Theory of Gases and Liquids" , John Wiley & Sons , Inc. , Nueva York , 1954 .
- (62) ROSS, S.S. y OLIVIER, J.P. , "On Physical Adsorption" , Wiley Interscience , Nueva York , 1964 .
- (63) LARSON, J.G. y HALL, W.K. , J. Phys. Chem. 69 , 3080 (1965) .
- (64) ROSYNEK, M.P. , J. Phys. Chem. 79 , 1280 (1975) .
- (65) Mc DEVITT, N.T. y BAUN, W.L. , Spectrochimica Acta 20 , 799 (1964) .
- (66) LITTLE J.L.H. y AMBERG, C.H. , Can. J. Chem. 40 , 1997 (1962) .
- (67) PERI, J.B. , J. Phys. Chem. 70 , 3168 (1966) .
- (68) GREGG, S.J. y RAMSAY, J.D.F. , J. Phys. Chem. 73 , 1243 (1969) .
- (69) PARKINS, N.D. , J. Phys. Chem. 75 , 526 (1971) .
- (70) YOUNG, D.M. y CROWEL, A.D. , "Physical Adsorption of Gases" , Butterworths , Londres , 1962 .
- (71) CLARK, A. , "The Theory of Adsorption and Catalysis" , Academic Press , Nueva York , 1970 .

- (72) SCHOLTEN, J. J. F. y KRUYER, S. , en "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis" , B. G. Linsen Ed. , Academic Press , Nueva York , 1970 .
- (73) GUGGENHEIM, E. A. , Boston University Conference on Nucleation , 1951 .
- (74) KEMBALL, C. , Advan. Catal. 2 , 233 (1950) .
- (75) ZELDOVITCH, J. B. , Acta Physicochimica URSS 1 , 961 (1935) .
- (76) TEMKIN, M. I. y LEVITCH, V. E. , Zh. Fiz. Khim. 20 , 1441 (1946) .
- (77) HALSEY, G. D. y TAYLOR, H. S. , J. Chem. Phys. 15 , 624 (1947) .
- (78) HALSEY, G. D. , Advan. Catal. 4 , 259 (1952) .
- (79) FOWLER, R. H. , "Statistical Mechanics" , Cambridge University Press , Cambridge , 1936 .
- (80) SIPS, R. , J. Chem. Phys. 18 , 1024 (1950) .
- (81) BOND, G. C. , "Catalysis by Metals" , Academic Press , Londres , 1962 .
- (82) RUDNITSKY, L. A. y ALEXEYEV, A. M. , J. Catalysis 37 , 232 (1975) .
- (83) LOW, M. J. D. , Chem. Rev. 60 , 267 (1960) .
- (84) WINFIELD, M. E. , Austr. J. Chem. 6 , 221 (1953) .
- (85) BURWELL, R. L., Jr. y TAYLOR, H. S. , J. Am. Chem. Soc. 58 , 697 (1936) .

- (86) AHARONI, C. y TOMPKINS, F.C. , Advan. Catal. 21 , 1 (1970) .
- (87) WELLER, S.W. , en "Chemical Reaction Engineering" , H.M. Hulburt Ed. , American Chemical Society , Washington , 1975 .
- (88) PONEC, V. , KNOR, Z. y CERNY, S. . "Adsorption on Solids" , Butterworths , Londres , 1974 .
- (89) TAYLOR, H.S. , J. Am. Chem. Soc. 53 , 578 (1931) .
- (90) MAXTED, E.B. y MOON, C.H. , J. Chem. Soc. 1228 (1938) .
- (91) MORIMOTO, T. y MORISHIGE, K. , Bull. Chem. Soc. Japan 47 , 92 (1974) .
- (92) ELOVICH, S.Yu. y ZHABROVA, G.M. , Zhur. Fiz. Khim. 13 , 1761 (1939) .
- (93) TAYLOR, H.A. y THON, N. , J. Am. Chem. Soc. 74 , 4169 (1952) .
- (94) TAYLOR, H.A. , Ann. N.Y. , Acad. Sci. 58 , 798 (1954) .
- (95) VOLKENSHTEIN, Th. , "Theory Eléctronique de la Catalyse sur les Semiconducteurs , Mason & Cie , Paris , 1961 .
- (96) WEISZ, P.B. , J. Chem. Phys. 20 , 1483 (1952) .
- (97) GERMAIN, J.E. , Comp. Rend. 238 , 345 (1954) .
- (98) MELNICK, D.A. , J. Chem. Phys. 27 , 1136 (1957) .
- (99) PARRAVANO, G. y BOUDART, M. , Advan. Catal. 8 , 50 (1955) .
- (100) LAIDLER, K.J. , en "Catalysis" , Ed. P.H. Emmett , Vol. I , pág. 189 , Reinhold , Nueva York , 1954 .

- (101) WARD, A. F. H. , Proc. Roy. Soc. A133 , 522 (1931) .
- (102) KOBUKOWA . M. , Rev. Phys. Chem. Japan 12 , 157 (1938) .
- (103) BARRER, R. M. , J. Chem. Soc. 1936 , 1256 , 1261 .
- (104) KINGMAN, F. E. T. , Trans. Far. Soc. 28 , 269 (1932) .
- (105) BANGHAM, D. H. y BURT, F. P. , Proc. Roy. Soc. A105 ,
481 (1924) .
- (106) BANGHAM, D. H. y SEVER, W. , Phil. Mag. 49 , 938 (1928) .
- (107) IIJIMA, S. I. , Rev. Phys. Chem. Japan 14 , 68 (1940) .
- (108) KWAN, T. , J. Research Inst. Catalysis , Hokkaido Univ. 3 ,
16 (1953) .
- (109) HOWARD, J. y TAYLOR, H. S. , J. Am. Chem. Soc. 56 ,
2259 (1934) .
- (110) KUBOKAWA, Y. , Bull. Chem. Soc. Japan 33 , 743 (1960) .