

~~T. Pror. 22/18~~

5/67

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento 13382238
Nº Copia : 1555241X

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 30-4-98
ENTRADA NUM. 1684

**PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CARBONES ACTIVADOS
ACIDOS PARA SU UTILIZACION COMO CATALIZADORES EN LAS
REACCIONES DE TRANSFORMACION DE ETANOL**

UNIVERSIDAD DE GRANADA
Abdelaziz Mueden
Granada 1998
COMISION DE DOCTORADO

**PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CARBONES
ACTIVADOS ACIDOS PARA SU UTILIZACION COMO
CATALIZADORES EN LAS REACCIONES DE
TRANSFORMACION DE ETANOL**

Por

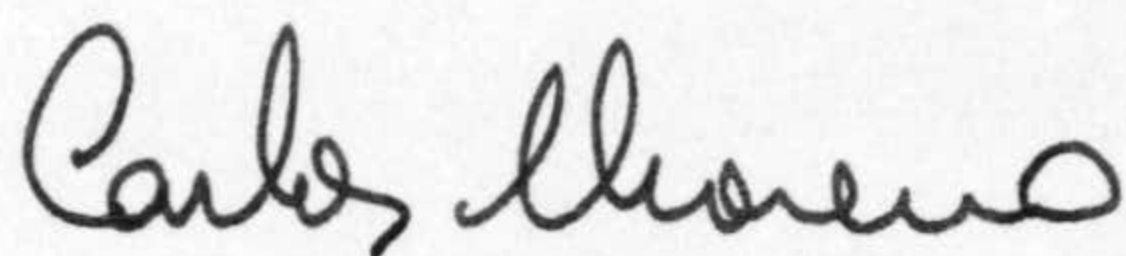
ABDELAZIZ MUEDEN

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias.
Sección Químicas

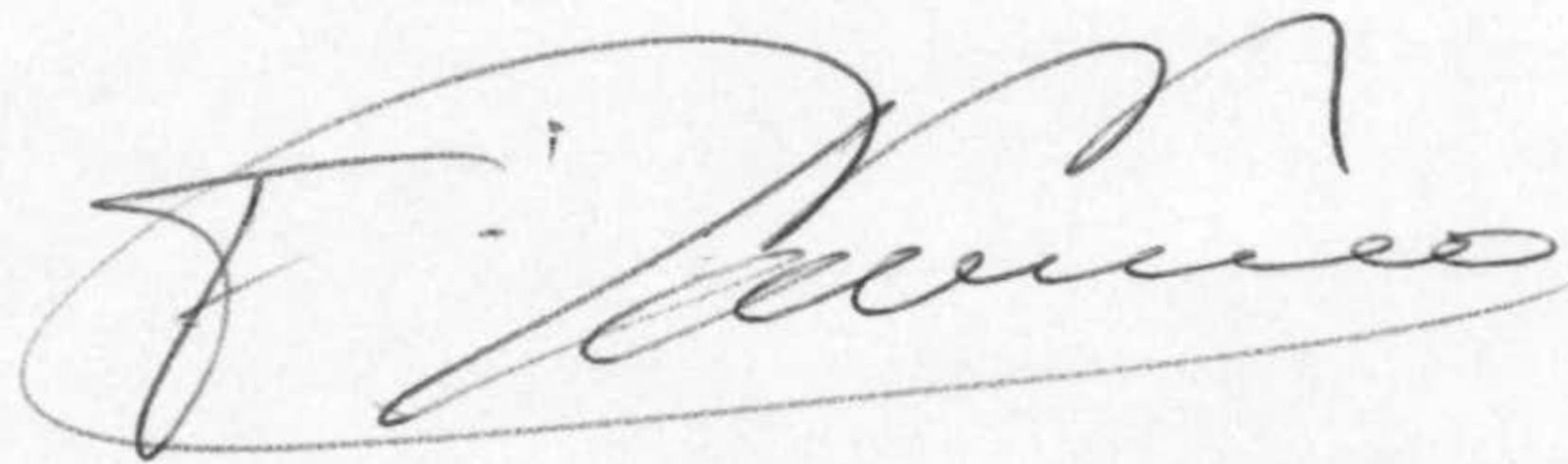


Fdo.: Abdelaziz Mueden
Lcdo. en Ciencias, Sección Químicas

Los Directores de la Tesis



Prof. Dr. D. Carlos Moreno Castilla.
Catedrático del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad
de Granada.



Prof. Dr. D. Francisco Carrasco Marín.
Profesor Titular del Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad
de Granada

Deseo expresar mi agradecimiento:

A los Profesores Dr. D. Carlos Moreno Castilla y Dr. D. Francisco Carrasco Marín por su acertada dirección, dedicación y esfuerzos durante la realización de esta Tesis Doctoral, han sido unos directores que me han apoyado en todo momento haciendo del trabajo algo muy productivo.

A todos mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y en especial a los del Grupo de Investigación en Carbones con los cuales he trabajado más estrechamente, por su ayuda en el aprendizaje de las técnicas utilizadas durante el desarrollo de este trabajo.

Deseo agradecer a la Universidad de Granada y la Universidad Abdelmalek Essaadi de Tetuán la concesión de una beca, en el marco del convenio entre ambas Universidades, y al Instituto de Cooperación con el Mundo Árabe por la concesión de una beca de investigación durante el Curso 97-98 gracias a las cuales ha sido posible la realización de este trabajo de Investigación.

A la DGICYT, Proyecto nº. PB 94-0754, en el cual se encuadra la presente Tesis Doctoral.

A mis Padres

A mis Hermanos

A Marta

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS DE CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS MEDIANTE TRATAMIENTO CON $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	5
1.- INTRODUCCION	7
2.- EXPERIMENTAL	8
2.1.- Preparación de los carbones activados	8
2.2.- Caracterización textural de los carbones activados	9
2.2.1.- Adsorción física de gases	10
2.2.2.- Porosimetría de mercurio	10
2.2.3.- Densidad con helio	11
2.3.- Caracterización química de los carbones activados	11
2.3.1.- Análisis elemental	11
2.3.2.- Valoraciones de grupos funcionales de distinta naturaleza	12
2.3.3.- Determinación del pH del punto cero de carga, (pH_{PZC})	12
2.3.4.- Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	13
2.3.5.- Desorción a temperatura programada (DTP)	13
3.- RESULTADOS Y DISCUSION	13
4.- CONCLUSIONES	36
5.- BIBLIOGRAFIA	37
APENDICE A	41

CAPITULO II. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE VAPOR DE AGUA POR LOS CARBONES ACTIVADOS OXIDADOS	77
1.- INTRODUCCION	79
2.- EXPERIMENTAL	82
3.- RESULTADOS Y DISCUSION	83
4.- CONCLUSIONES	94
5.- BIBLIOGRAFIA.....	94
APENDICE B.....	97

CAPITULO III. LOS CARBONES ACTIVADOS COMO CATALIZADORES DE LAS REACCIONES DE DESHIDRATACION Y DESHIDROGENACION DEL ETANOL.....	109
1.- INTRODUCCION.....	111
2.- EXPERIMENTAL.....	114
3.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	116
4.- CONCLUSIONES.....	147
4.- BIBLIOGRAFIA	148
APENDICE C	151



INTRODUCCION

En la presente memoria se estudia el uso de carbones activados como catalizadores en las reacciones de deshidratación y deshidrogenación de etanol. Para llevar a cabo este estudio se prepararon dos carbones activados a partir de huesos de aceitunas. Estos carbones fueron además oxidados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ durante diferentes períodos de tiempo con objeto de introducir cantidades variables de complejos superficiales de oxígeno de naturaleza ácida, ya que estos pueden comportarse como centros activos en las reacciones anteriores.

El primer Capítulo de esta Memoria recoge la preparación y caracterización tanto de la textura como de la química superficial de los carbones activados utilizados como catalizadores. Parte de los resultados recogidos en este Capítulo se han publicado en *Carbon* 35, 1619 (1997).

El segundo Capítulo profundiza el estudio de los complejos superficiales de oxígeno, al analizar el proceso de adsorción-desorción de vapor de agua por los carbones activados preparados. Los resultados que aparecen en este Capítulo han sido en parte publicados en *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93, 2211 (1997).

Por último, en el tercer Capítulo se hace un estudio de la conversión de etanol catalizada por los carbones activados que fueron estudiados en los Capítulos anteriores, intentando relacionar el comportamiento catalítico de estos con las características texturales y químicas de los mismos.

CAPITULO I

**PREPARACION Y CARACTERIZACION DE CARBONES
ACTIVADOS DE CARACTERISTICAS ACIDAS
MEDIANTE TRATAMIENTO CON $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$**

1. INTRODUCCION

Los materiales carbonosos son sólidos muy versátiles lo cual es debido a la gran variabilidad que pueden presentar sus propiedades superficiales tales como su área superficial específica, estructura porosa y química superficial. Estas características hacen que los carbones sean materiales muy utilizados como adsorbentes para la eliminación de contaminantes, inorgánicos y orgánicos, tanto en fase acuosa como gaseosa¹⁻⁴. Las mismas características superficiales de estos materiales hacen que también sean muy utilizados como soportes de catalizadores metálicos, como ha sido puesto de manifiesto recientemente en la revisión realizada por Radovic y Rodríguez-Reinoso⁵.

A parte de las aplicaciones como adsorbentes y soportes de catalizadores, los materiales carbonosos también pueden catalizar muchas reacciones, principalmente la oxidación de SO_2 a H_2SO_4 y de H_2S a azufre, la reducción de NO bien por si mismo o en presencia de NH_3 , reacciones que tienen aplicaciones medio ambientales; cloraciones de CO , SO_2 y acetileno a COCl_2 , SO_2Cl_2 y $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, respectivamente. Estas reacciones han sido recogidas por Juntgen⁶ que indica que el efecto catalítico del carbón es dependiente del área superficial, la distribución del tamaño de poros y el tipo de sitios activos, siendo difícil de caracterizar la naturaleza real de estos.

La química superficial del carbón viene determinada fundamentalmente por los grupos superficiales de oxígeno los cuales pueden ser de naturaleza ácida o básica, debido a esto los carbones pueden ser utilizados como catalizadores para reacciones ácido-base.

Estos grupos funcionales de oxígeno pueden ser introducidos en los carbones mediante diferentes métodos. Un método usado para introducir predominantemente grupos superficiales ácidos, (grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos), es tratar los carbones activados con diferentes disoluciones oxidantes^{2,3,7-9}. Recientemente¹⁰ se ha encontrado que el tratamiento de carbones activados, obtenidos a partir de cáscaras de almendras, con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ es capaz de fijar grupos ácidos más fuertes que otros tratamientos, como es el caso del realizado con HNO_3 , a pesar de que este último tratamiento fija mayor cantidad de oxígeno. Además, existe la ventaja de que, al contrario del tratamiento con HNO_3 , el tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ no modifica en gran extensión el área superficial ni la textura porosa de los carbones activados originales, por tanto estos resultados

pueden ser importantes a la hora de utilizar los carbones activados como catalizadores.

El objetivo del presente trabajo es estudiar los cambios en textura porosa y química superficial de dos carbones activados preparados a partir de huesos de aceituna que, además, fueron oxidados con una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ durante diferentes períodos de tiempo. Estos materiales carbonosos así preparados se utilizaron como catalizadores en las reacciones de conversión de etanol.

El estudio de la textura porosa se realizó mediante técnicas de adsorción física de gases, obteniéndose las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 , a 77 y 273 K respectivamente. A partir de estas isothermas y aplicando en cada caso las ecuaciones más adecuadas se calcularon parámetros tales como: área superficial, volumen de microporos y su distribución. Este estudio se ha complementado con medidas de porosimetría de mercurio y densidades con helio y mercurio, lo que permite conocer la porosidad total de las muestras del carbón activado así como la distribución de meso y macroporos.

La naturaleza química superficial de los catalizadores preparados se ha estudiado mediante diversas técnicas tales como: análisis elemental; valoraciones con bases de diferentes fortaleza y con ácido clorhídrico; determinación del pH del punto cero de carga del carbón; espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y desorción térmica programada analizando los gases desorbidos mediante espectrometría de masas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los carbones activados

La preparación de los carbones activados se ha llevado a cabo a partir de huesos de aceitunas. La materia prima fue previamente tratada con H_2SO_4 al 10% durante 48 horas para eliminar los restos de materia orgánica, y lavada posteriormente con agua destilada hasta la desaparición de sulfatos, lo que se puso de manifiesto mediante adición de BaCl_2 a las aguas de lavado. Una vez seca la materia prima, se molturó y tamizó hasta obtener un tamaño de partícula comprendido entre 1 y 2 mm. Posteriormente, se sometió la muestra a un proceso de carbonización en corriente de N_2 a 1273K durante 30 minutos a una velocidad de calentamiento de 5 K/min, obteniéndose de esta manera el carbonizado de partida que se denominará en lo sucesivo AZ.

La activación de este carbonizado se realizó en atmósfera de vapor de agua a 1103 K con una velocidad de calentamiento de 10 K/min. El flujo de agua ($0,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) se obtuvo bombeando agua destilada con una bomba peristáltica hasta un matraz situado a la entrada del horno calentado a 473 K. Los tiempos de tratamiento en vapor de agua fueron de 3 y 7 horas, obteniéndose de este modo dos carbones activados con 20 y 46 % de quemado, respectivamente. En lo sucesivo las muestras se denominarán como AZ seguido del % de quemado (AZ20 y AZ46). Ambas muestras fueron tamizadas para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0,8 y 1,4 mm, siendo su contenido de cenizas inferior a 0,1%.

Completada esta primera etapa de preparación, las muestras AZ20 y AZ46 se sometieron a un proceso de oxidación a 298 K con una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en ácido sulfúrico 1M, (600 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ por litro de H_2SO_4 1M) con objeto de modificar la naturaleza química superficial creando grupos superficiales de oxígeno, ya que estos grupos son en gran medida responsables de la actividad catalítica del carbón activado.

Para el tratamiento, se ponían en contacto 10 g de carbón con 100 cm^3 de disolución durante diferentes períodos de tiempo (0,5-1- 2-3-4-5-6-10-15-20 y 24 h), al cabo de cada uno de ellos, la muestra se separó de la disolución sobrenadante por decantación y se lavó repetidas veces con agua destilada hasta comprobar la ausencia de sulfatos en las aguas de lavado mediante BaCl_2 . Por último, el carbón activado oxidado se secó en una estufa a 383 K hasta pesada constante. Los carbones obtenidos de las series AZ20 y AZ46 se denominarán añadiendo el tiempo de oxidación en horas al nombre del carbón activado. Así, AZ20-2 significa el carbón activado AZ20 oxidado durante dos horas.

Tanto los carbones activados originales, AZ20 y AZ46, así como los correspondientes oxidados fueron caracterizados para conocer tanto su textura porosa como su química superficial.

2.2. Caracterización textural de los carbones activados.

El estudio de la textura porosa se ha llevado a cabo siguiendo las técnicas que se indican a continuación: adsorción física de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K, porosimetría de mercurio y densidades con He y Hg.

2.2.1. Adsorción física de gases.

Las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K se obtuvieron en un aparato volumétrico convencional construido en vidrio Pyrex, provisto de medidores de vacío tipo Pirani y Penning y un medidor de presión tipo Baratron. La muestra, alrededor de 0,15 g, se introducía en un bulbo de vidrio procediéndose a su desgasificación durante la noche a 393 K hasta alcanzar un vacío del orden de 10⁻⁶ Torr, el cual se conseguía mediante la acción combinada de una bomba rotatoria y una difusora de aceite. El tiempo de equilibrio de cada punto de la isoterma fue de 2 horas.

2.2.2. Porosimetría de mercurio.

La porosimetría de mercurio es una técnica que permite obtener la distribución del tamaño de poros a través de medidas de penetración de mercurio en el carbón en función de la presión. Dicha técnica se fundamenta en la relación existente entre la presión externa ejercida y el tamaño del poro, de modo que cuanto menor sea el diámetro de éste, mayor será la presión que se ha de suministrar al mercurio para que pueda penetrar en él. La relación cuantitativa que liga estas dos variables es la ecuación de Washburn:

$$r = \frac{-2\sigma \cdot \cos \theta}{P} \quad (1.1)$$

donde P es la presión total aplicada al mercurio, σ la tensión superficial del mercurio en el poro, θ el ángulo de contacto del mercurio con las paredes del poro y r el radio del poro supuesto cilíndrico.

El mercurio es un líquido que no moja la superficie de los poros, con un ángulo de contacto de alrededor de 140°, aunque este valor puede oscilar entre 135° y 150°, dependiendo del sólido. Los valores más recomendados para medidas a temperatura ambiente son: $\sigma = 480 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y $\theta = 140^\circ$, por lo que la ecuación de Washburn puede escribirse en la forma:

$$r = \frac{7500}{P (\text{Kg}\cdot\text{cm}^{-2})} \quad (1.2)$$

Así, a presión atmosférica, el mercurio llenará los poros de diámetro mayor de 14500 nm, mientras que a 3060 Kg.cm⁻² llenará los poros con un diámetro mayor

de 4,9 nm. Las porosimetrías de Hg se han realizado en un porosímetro Quantachrome Autoscan-60. De esta manera se determinó: la distribución del tamaño de poros con diámetro mayor de 4,9 nm, el valor del volumen de macroporos, V_{macro} , que es el volumen de poros con diámetro superior a 50 nm, y también el valor de la densidad de partícula, o densidad aparente, ρ_{Hg} , de los distintos carbones activados. Esta densidad es el peso de una unidad de volumen del sólido incluyendo los poros.

2.2.3. Densidad con helio.

La densidad verdadera de un sólido poroso es el peso de una unidad de volumen del sólido libre de poros y en este trabajo se ha determinado con He, ρ_{He} . Para determinar la densidad con He se ha utilizado un aparato volumétrico descrito anteriormente¹¹. Para ello se utilizaron alrededor de 0,15 g de muestra la cual fue previamente desgasificada durante toda la noche calentando a 383 K y a una presión inferior a 10^{-6} Torr, la cual se consiguió por la acción combinada de una bomba rotatoria y una difusora de aceite.

Conociendo los valores de ρ_{Hg} y ρ_{He} se puede conocer fácilmente el volumen total de poros accesibles al He (tamaño mayor de 0,4 nm)¹² mediante la expresión:

$$V_T = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{He}}} \quad (1.3)$$

2.3. Caracterización química de las muestras.

2.3.1. Análisis elemental

Mediante la técnica de análisis elemental se determinó el contenido en S de las muestras de carbón activado cuya preparación se ha descrito anteriormente. Este análisis se realizó en el centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada empleando un analizador elemental Perkin Elmer 240-C CHNS-O que emplea un detector TCD. Los resultados obtenidos indicaron que las muestras originales y oxidadas no contenían azufre.

2.3.2. Valoraciones de grupos funcionales de distinta naturaleza

Para la valoración de los grupos de naturaleza básica presentes en la superficie de los carbones activados preparados se siguió el método descrito anteriormente¹³. Para ello, 0,25 g de muestra se pusieron en contacto con 25cm³ de una solución de HCl (0,1 M), y se mantuvo la suspensión durante 48 horas con agitación continua a 298 K. Transcurrido este tiempo, se filtró y la disolución sobrenadante se valoró con hidróxido de sodio, determinándose la cantidad de grupos básicos del carbón por diferencia.

La determinación de la concentración de grupos ácidos se llevó a cabo con bases de distinta fortaleza siguiendo el método descrito por Boehm⁷. Para ello se pesaron diferentes porciones de muestra (0,15 g) y se pusieron en suspensión en 25 cm³ de disoluciones de NaHCO₃ (0,1M), Na₂CO₃ (0,05M) y NaOH (0,1M), manteniéndose al igual que en el caso anterior con agitación continua a 298 K durante 48 horas. Pasado este tiempo, las disoluciones sobrenadantes se valoraron con ácido clorhídrico, determinándose las cantidades consumidas de las diferentes bases por diferencia.

Teniendo en cuenta que el NaOH valora los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, que el Na₂CO₃ valora los grupos carboxílicos y lactónicos y que el NaHCO₃ valora solo grupos carboxílicos, se calcularon los grupos ácidos de diferente naturaleza mediante las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \text{meq Grupos Carboxílicos} &= \text{meq NaHCO}_3 \\ \text{meq Grupos Lactónicos} &= \text{meq Na}_2\text{CO}_3 - \text{meq NaHCO}_3 \\ \text{meq Grupos Fenólicos} &= \text{meq NaOH} - \text{meq Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

2.3.3. Determinación del pH del punto cero de carga (pH_{PZC}).

El pH del punto cero de carga, pH_{PZC}, de los carbones activados¹⁴ se obtuvo siguiendo el método descrito en la bibliografía¹⁵, el cual es una versión modificada del método propuesto por Schwarz y col¹⁶. Para ello se añadió un gramo de carbón a 10mL de agua destilada, desgasificada previamente, hasta que el pH de la suspensión se estabilizó. Después de esto, se añadió nuevamente una pequeña cantidad de agua destilada desgasificada midiendo el pH una vez estabilizado. Este procedimiento se repitió hasta que el pH de la suspensión se aproximó al del agua destilada desgasificada.

2.3.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros de FTIR de varias muestras seleccionadas se obtuvieron con un espectrofotómetro Nicolet 20SXB, perteneciente al centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada usando pastillas de KBr que contenían alrededor de 0,5 % de carbón, estas pastillas se secaron durante toda la noche a 393 K antes del registro del espectro.

2.3.5. Desorción a temperatura programada (DTP).

Las experiencias de DTP se llevaron a cabo del siguiente modo: Alrededor de 150 mg de muestra se colocaron en un reactor de cuarzo de aproximadamente 1 cm³ equipado con un termopar en el centro. La muestra se calentó, mediante un horno Watlow (250 V, 1100 W), en una corriente de He (60 cm³/min) a una velocidad de calentamiento de 50 K/min hasta 1273 K. El análisis de los gases en función de la temperatura se siguió mediante un espectrómetro de masas (modelo Thermocube de Balzers) como se describió en un trabajo anterior¹⁷. Este espectrómetro dispone de un sistema de introducción capilar calentado a 388 K, y está conectado a un ordenador para la adquisición y tratamiento de los datos experimentales. Los gases analizados durante la desorción han sido H₂, He, H₂O, CO y CO₂, para ello se siguió la evolución de los picos de masas 2, 4, 16, 17, 18, 28 y 44. El contenido en oxígeno de las muestras, se determinó mediante la expresión (1.4):

$$\% \text{ O} = \left(\frac{\text{mmol CO}}{\text{g carbón}} + 2 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g carbón}} \right) \times \frac{16}{10} \quad (1.4)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Como ya se ha comentado en el apartado anterior se obtuvieron las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273 K para ambas series de carbones activados. Así un ejemplo de las isotermas de adsorción obtenidas con las muestras AZ20 y AZ46 se da en la Figura 1.1 para el caso de N₂ y en la Figura 1.2 para CO₂. Los datos de adsorción obtenidos con el resto de las muestras se recogen en las Tablas A.1 a A.13 del Apéndice A del presente Capítulo.

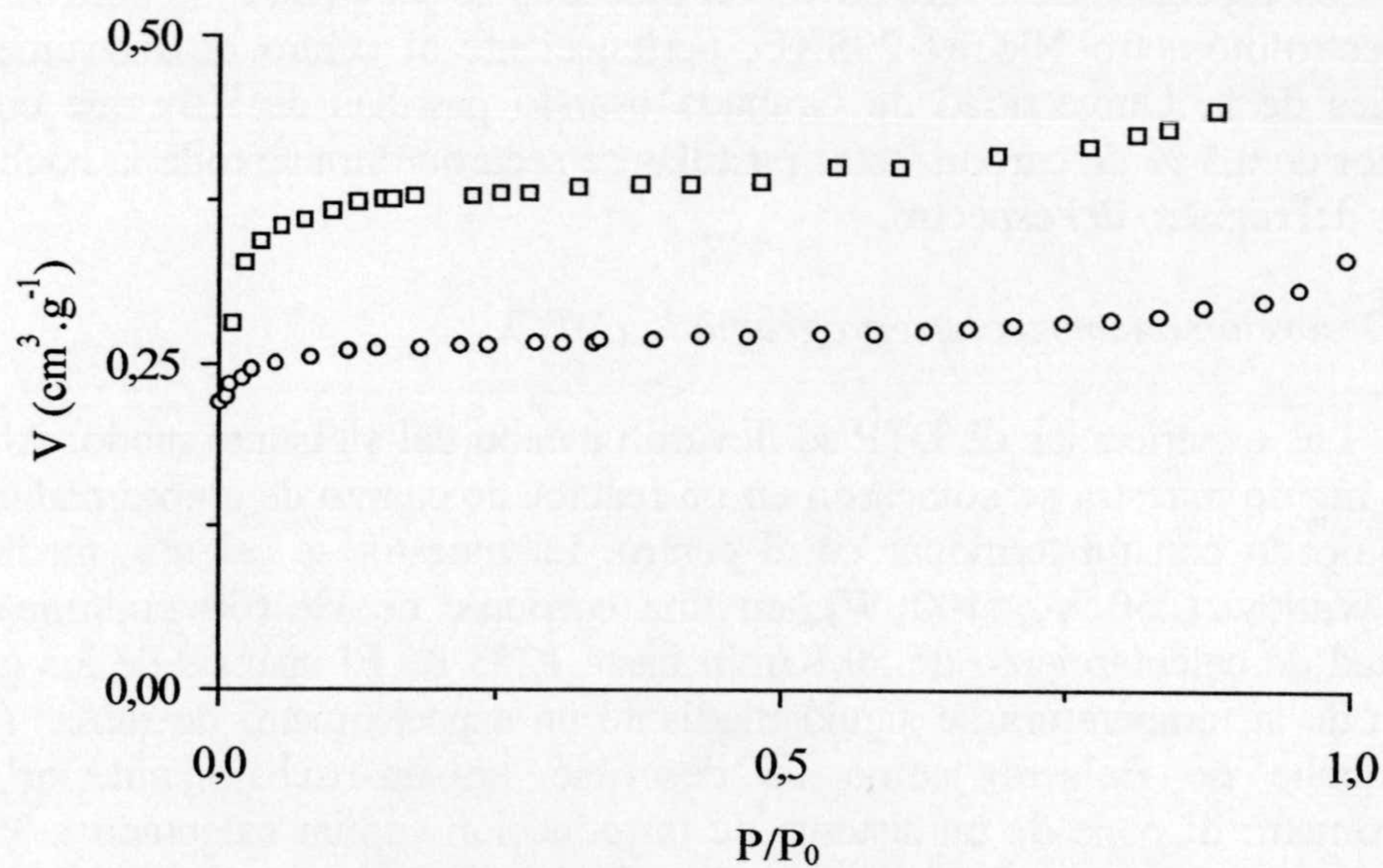


Figura 1.1.- Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K; O; AZ20 y \square ; AZ46.

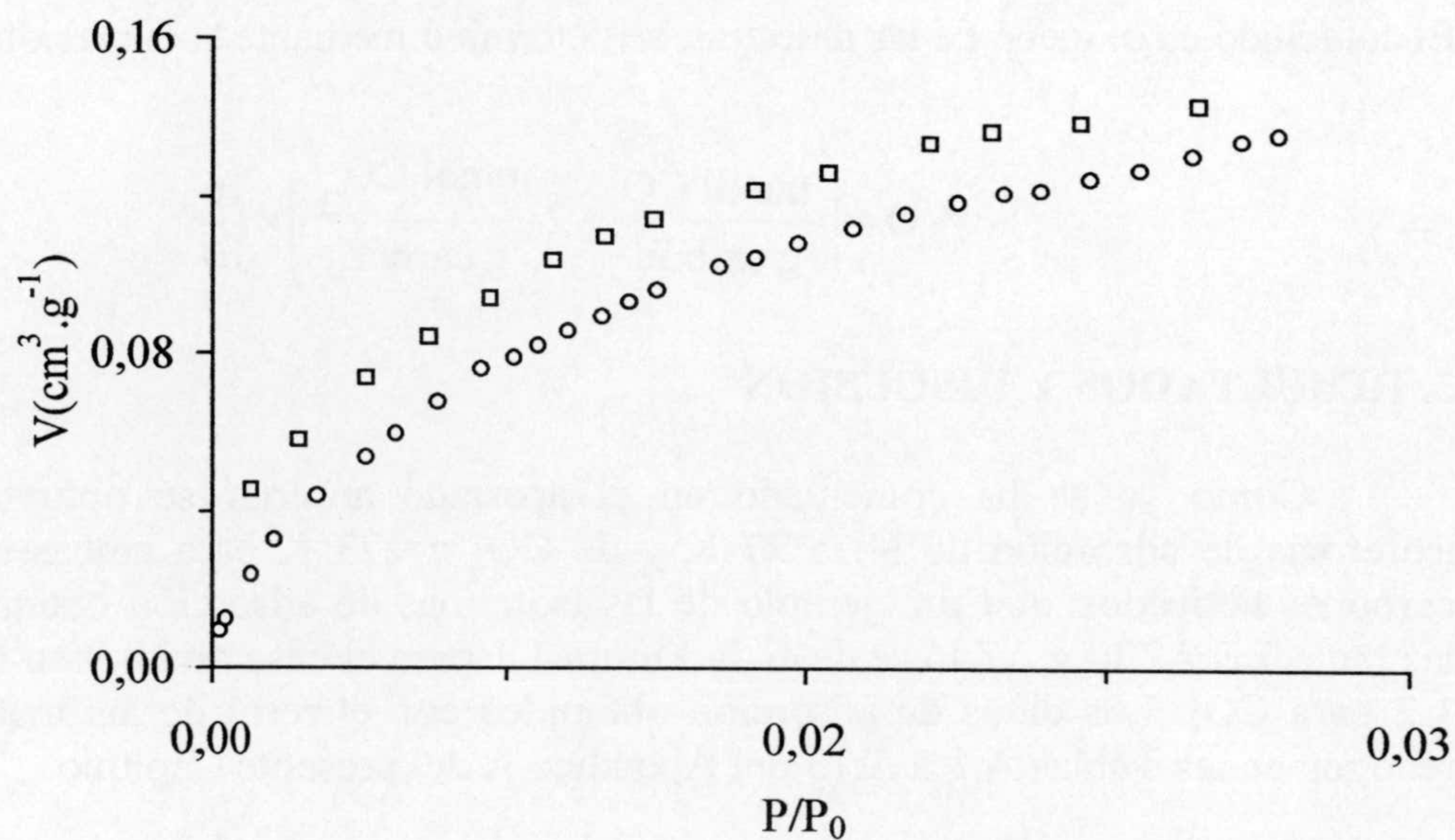


Figura 1.2.- Isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K; O; AZ20 y \square ; AZ46.

A las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K se les ha aplicado el método de BET, con objeto de obtener el valor de la superficie específica, S_{N_2} ; usando para la superficie de la molécula de N_2 a esta temperatura el valor¹⁸ de $0,162 \text{ nm}^2$.

La Figura 1.3 muestra a título de ejemplo la representación de BET para la muestra AZ46, las gráficas obtenidas para el resto de los carbones activados se recogen de la figura A.1 a A.8 en el Apéndice A del presente Capítulo. En todos los casos el coeficiente de regresión lineal, r^2 , fue superior a 0,999.

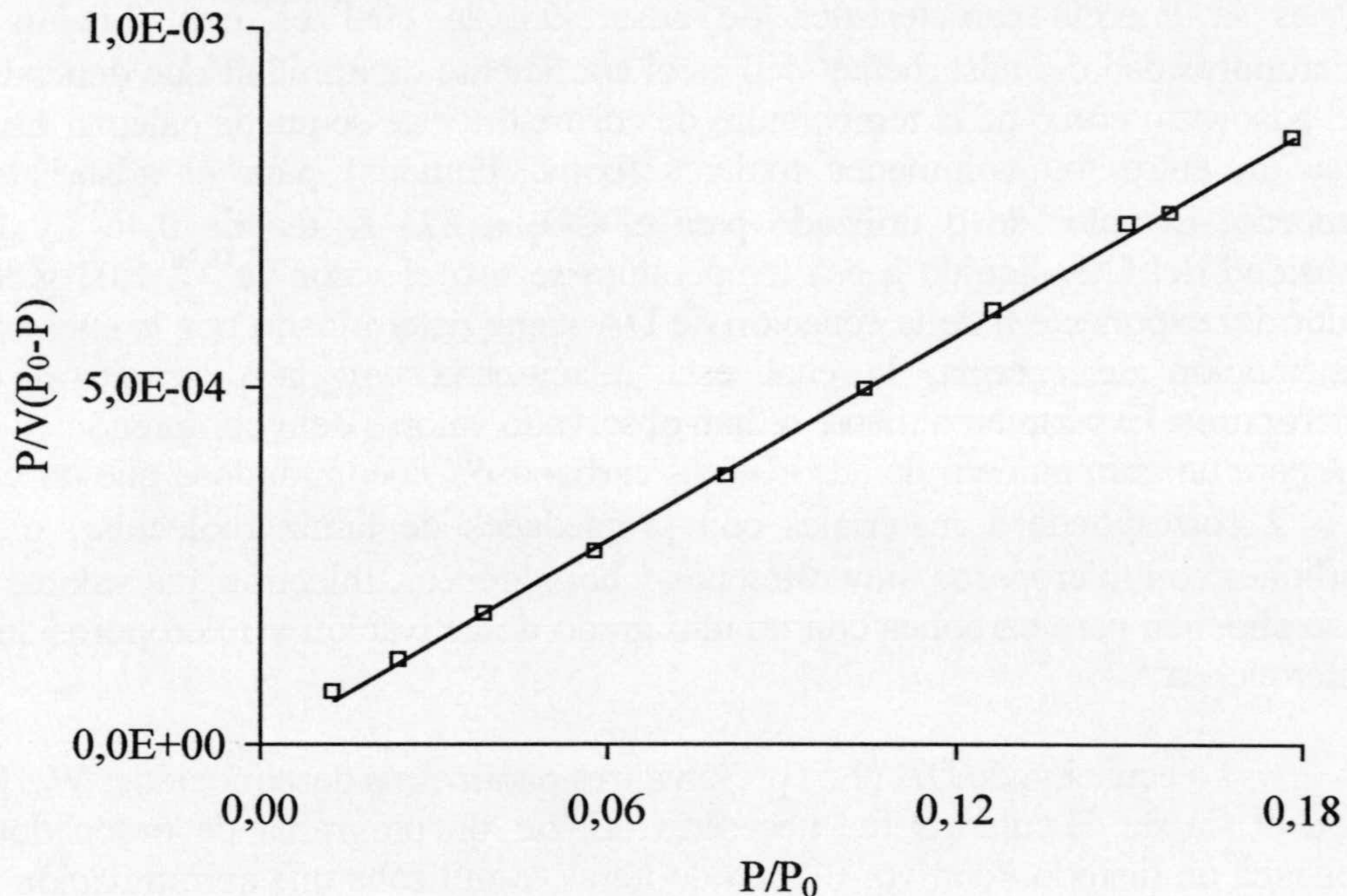


Figura 1.3.- Aplicación del método BET a la muestra AZ46.

La adsorción física de gases y vapores sobre sólidos microporosos también puede ser descrita mediante la teoría de Dubinin. La teoría del llenado del volumen de microporos ha sido desarrollada a partir de un modelo teórico que tiene en cuenta la energía de adsorción y su distribución. La ecuación que expresa este llenado de los microporos es la ecuación de Dubinin-Astakhov, $DA^{3,19}$, la cual se ha aplicado a las isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K, y se puede escribir en la forma:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (1.5)$$

en la que W es la cantidad adsorbida a la presión relativa P/P_0 , W_0 corresponde al volumen de microporos, A es el trabajo molar diferencial y viene dado por la expresión (1.6):

$$A = R T \text{Ln} \frac{P_0}{P} \quad (1.6)$$

E_0 es la energía característica de adsorción, la cual es una función de la microporosidad del adsorbente³ y β es el coeficiente de afinidad que depende tanto del adsorbato como de la temperatura de adsorción; éste se puede calcular usando la relación entre los volúmenes molares (como líquidos) para el adsorbato y el benceno. El valor de β utilizado para el CO_2 a 273 K fue de 0,46²⁰ y para la densidad del CO_2 líquido a esa temperatura se usó el valor de^{18,20} 1,03 g.cm⁻³. El valor del exponente n de la ecuación de DA viene determinado por la anchura de la distribución de energía, la cual está relacionada con la distribución de los microporos. Experimentalmente se han observado valores de n comprendidos entre 1 y 4 para un gran número de adsorbentes carbonosos, encontrándose que un valor de $n > 2$ corresponde a materiales con propiedades de tamiz molecular, o bien a carbones con microporos muy estrechos y homogéneos, mientras que valores de $n < 2$ se obtienen para carbones con un alto grado de activación y microporosidad muy heterogénea²¹⁻²³.

La ecuación de DA (1.5) presenta tres parámetros desconocidos; W_0 , E_0 , y n . Con el fin de calcularlos fue necesario utilizar un programa de ordenador²⁴ que aplicaba un método iterativo. El método iterativo utilizaba una aproximación basada en la minimización de la suma de los cuadrados de los residuos. En todos los casos, los valores finales de W_0 , E_0 y n fueron aquellos que mejor ajustaban los valores experimentales a la ecuación DA, con una suma de los cuadrados de los residuos menores de 10^{-5} .

La aplicación de la ecuación de Dubinin-Asthakov a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K sobre los carbones activados AZ20 y AZ46 se representa, como ejemplo, en la Figura 1.4. Como se observa, esta ecuación se ajusta perfectamente a los datos de adsorción de CO_2 . Las representaciones obtenidas con el resto de las muestras de ambas series se recogen en las Figuras A.9 a A.14 del Apéndice A del presente Capítulo.

Dubinin y Stoeckli^{3,25} encontraron que para carbones activados que posean valores de n inferiores a 2 existe una relación lineal entre el exponente n de la ecuación de Dubinin-Asthakov y el parámetro Δ de la ecuación de Dubinin-Stoeckli-Radushkevich, el cual viene dado por la ecuación (1.7).

$$n = 2,00 - 1,78 \times 10^6 \Delta \quad (1.7)$$

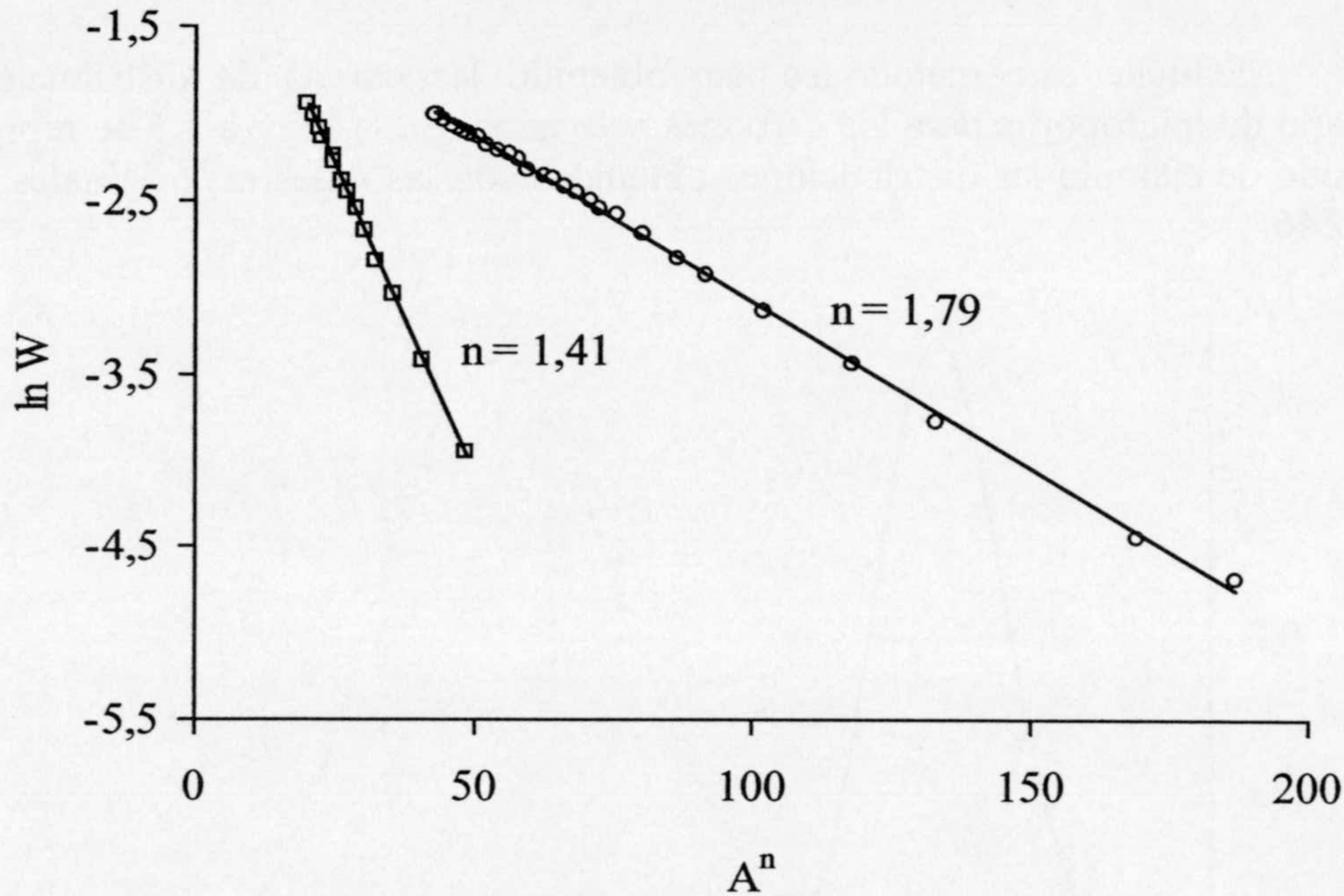


Figura 1.4.-Aplicación de la ecuación de DA a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K; \circ , AZ20 y \square , AZ46

El parámetro Δ es la anchura media de la gaussiana de la distribución del volumen de microporos W_0 en torno a un valor medio para el diámetro de microporos L_0 . Así, una vez conocido Δ , se puede obtener la curva diferencial para la distribución del tamaño de microporos aplicando para ello la ecuación (1.8) deducida por Dubinin y Stoeckli^{3,25,26}.

$$\frac{dW_0}{dL} = \frac{W_0 M L}{2\Delta(2\pi)^{1/2}} \times \exp\left(\frac{-M^2(L_0^2 - L^2)^2}{32\Delta^2}\right) \quad (1.8)$$

Donde L es la anchura de los microporos y los parámetros M , K_0 y L_0 vienen definidos por las ecuaciones (1.9), (1.10) y (1.11), respectivamente.

$$M = [0,01914 / K_0]^2 \quad (1.9)$$

$$K = 13,03 - 1,53 \cdot 10^{-5} E_0^{3,5} \quad (1.10)$$

$$L_0 = 2 K_0 / E_0 \quad (1.11)$$

Mediante este método se han obtenido las curvas de distribución del tamaño de microporos para los carbones activados. En la Figura 1.5 se representa a modo de ejemplo las distribuciones obtenidas con las muestras originales AZ20 y AZ46.

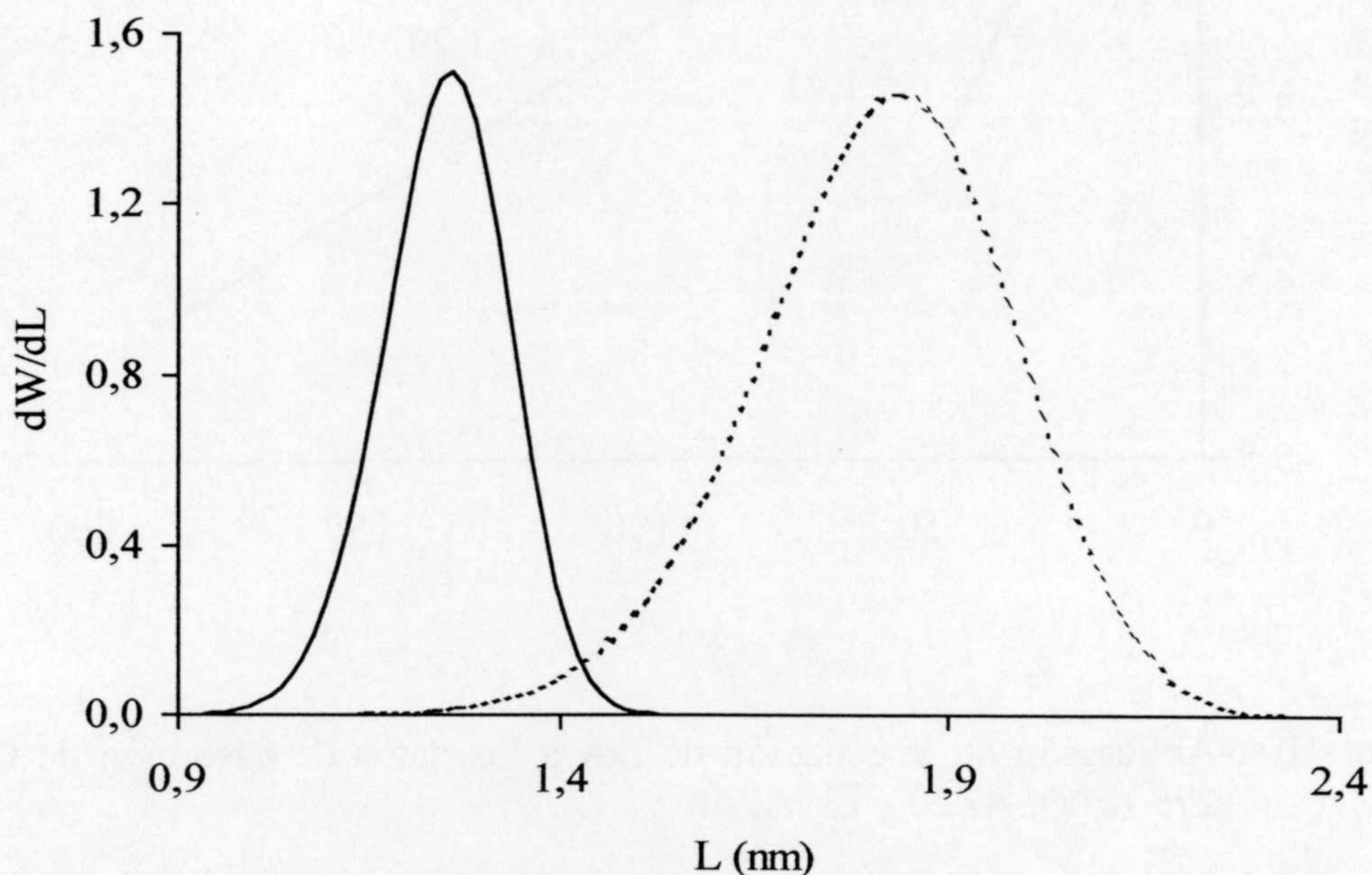


Figura 1.5.- Distribución del tamaño de los microporos de los carbones activados; —, AZ20; -----, AZ46

Como se puede observar a partir de las curvas de distribución del tamaño de microporos, el carbón activado de la serie AZ46 presenta una microporosidad más heterogénea y su máximo de distribución se encuentra desplazado a microporos de mayores dimensiones que el carbón activado AZ20. En el caso de la muestra AZ46 la distribución se extiende más allá del límite de los microporos (2 nm). En todos los casos en que esto ocurría, la curva de distribución se integró

hasta 2 nm, obteniéndose de esta manera el volumen de microporos de los carbones activados, $W_0(\text{corr})$.

El volumen total de poros, V_T , se obtuvo, como se comentó anteriormente, a partir de las densidades con helio y mercurio, ρ_{He} y ρ_{Hg} respectivamente. El volumen de macroporos, V_{macro} , poros con anchura mayor de 50 nm, se determinó a partir de los datos de porosimetría de mercurio. Por tanto, el volumen de mesoporos, V_{meso} , poros con anchura comprendida entre 2 y 50 nm, se obtuvo mediante la expresión (1.12):

$$V_{\text{meso}} = V_T - W_0(\text{corr}) - V_{\text{macro}} \quad (1.12)$$

Todos los valores relativos a las características texturales de los carbones activados de las series AZ20 y AZ46 se encuentran en las Tablas 1.1 y 1.2, respectivamente.

Como se observa a partir de los datos de las Tablas 1.1 y 1.2, la muestra AZ46 tiene un volumen de microporos mayor que la muestra AZ20, siendo esta microporosidad más heterogénea como se ha comentado anteriormente. Los carbones oxidados de la serie AZ46 presentan también un volumen de microporos mayor que los de la serie AZ20, siendo en la primera serie de carbones los microporos más heterogéneos (menor valor de n) y más anchos (menor valor de E_0) que en la segunda serie de carbones. Además también los valores de V_{meso} y V_{macro} son más altos para la muestra AZ46, siendo estas diferencias debidas al mayor grado de activación que posee esta muestra, observándose también una ligera disminución para ambas series con el tiempo de oxidación. Por último, hay que indicar que los carbones activados obtenidos presentan un volumen de macroporos (V_{macro}) pequeño en comparación con el volumen de mesoporos o microporos.

La desorción a temperatura programada se realizó para todas las muestras. Los perfiles de desorción de CO , CO_2 y H_2O de la muestra original, AZ46 y oxidada, AZ46-24, están representados en la Figura 1.6 como ejemplo, y para el resto de las muestras se recogen en las Figuras A.15 a A.21 del Apéndice A del presente Capítulo. Como se puede comprobar, los perfiles para ambas series son cualitativamente similares a los de la muestra AZ46-24. En las Tablas 1.3 y 1.4 se recogen, para ambas series de carbones activados, los valores de las cantidades de CO , CO_2 y % O junto con la relación CO/CO_2 .

Tabla 1.1.- Area superficial y porosidad de los carbones activados de la serie AZ20.

Muestra	SN ₂ m ² .g ⁻¹	E ₀ kJ.mol ⁻¹	n	W ₀ cm ³ .g ⁻¹	W ₀ (corr) cm ³ .g ⁻¹	V _{meso} cm ³ .g ⁻¹	V _{macro} cm ³ .g ⁻¹	V _T cm ³ .g ⁻¹
AZ20	631	19,9	1,79	0,310	0,310	0,238	0,099	0,647
AZ20-0,5	608	19,9	1,78	0,314	0,314	0,231	0,089	0,634
AZ20-1	613	19,5	1,78	0,325	0,325	0,217	0,090	0,632
AZ20-1,5	613	20,0	1,75	0,318	0,318	0,224	0,087	0,629
AZ20-2	612	20,3	1,79	0,306	0,306	0,226	0,085	0,617
AZ20-2,5	-	-	-	-	-	-	0,082	0,619
AZ20-3	626	19,3	1,74	0,313	0,313	0,228	0,083	0,624
AZ20-3,5	-	-	-	-	-	-	0,079	0,625
AZ20-4	625	20,3	1,83	0,299	0,299	0,260	0,081	0,634
AZ20-5	623	20,3	1,83	0,293	0,293	0,230	0,082	0,611
AZ20-6	605	-	-	-	-	-	0,081	0,622
AZ20-10	625	19,4	1,76	0,313	0,313	0,230	0,080	0,623
AZ20-15	630	18,7	1,77	0,310	0,310	0,206	0,080	0,596
AZ20-20	627	20,1	1,72	0,318	0,317	0,192	0,079	0,588
AZ20-24	627	18,4	1,72	0,304	0,304	0,206	0,080	0,590

Tabla 1.2.- Area superficial y porosidad de los carbones activados de la serie AZ46.

Muestra	SN ₂ m ² .g ⁻¹	E ₀ kJ.mol ⁻¹	n	W ₀ cm ³ .g ⁻¹	W ₀ (corr) cm ³ .g ⁻¹	V _{meso} cm ³ .g ⁻¹	V _{macro} cm ³ .g ⁻¹	V _T cm ³ .g ⁻¹
AZ46	914	14,1	1,41	0,595	0,514	0,251	0,130	0,895
AZ46-0,5	850	-	-	-	-	-	-	-
AZ46-1	878	14,0	1,47	0,586	0,508	0,205	0,136	0,849
AZ46-2	882	14,5	1,50	0,584	0,459	0,247	0,131	0,837
AZ46-3	834	14,7	1,52	0,585	0,459	0,242	0,136	0,837
AZ46-4	832	14,7	1,49	0,586	0,451	0,247	0,128	0,826
AZ46-5	820	14,7	1,48	0,579	0,448	0,248	0,127	0,823
AZ46-6	839	-	-	-	-	-	-	-
AZ46-10	815	14,5	1,42	0,565	0,442	0,254	0,125	0,821
AZ46-15	789	-	-	-	-	-	-	-
AZ46-20	780	-	-	-	-	-	-	-
AZ46-24	810	14,2	1,40	0,571	0,436	0,240	0,120	0,796

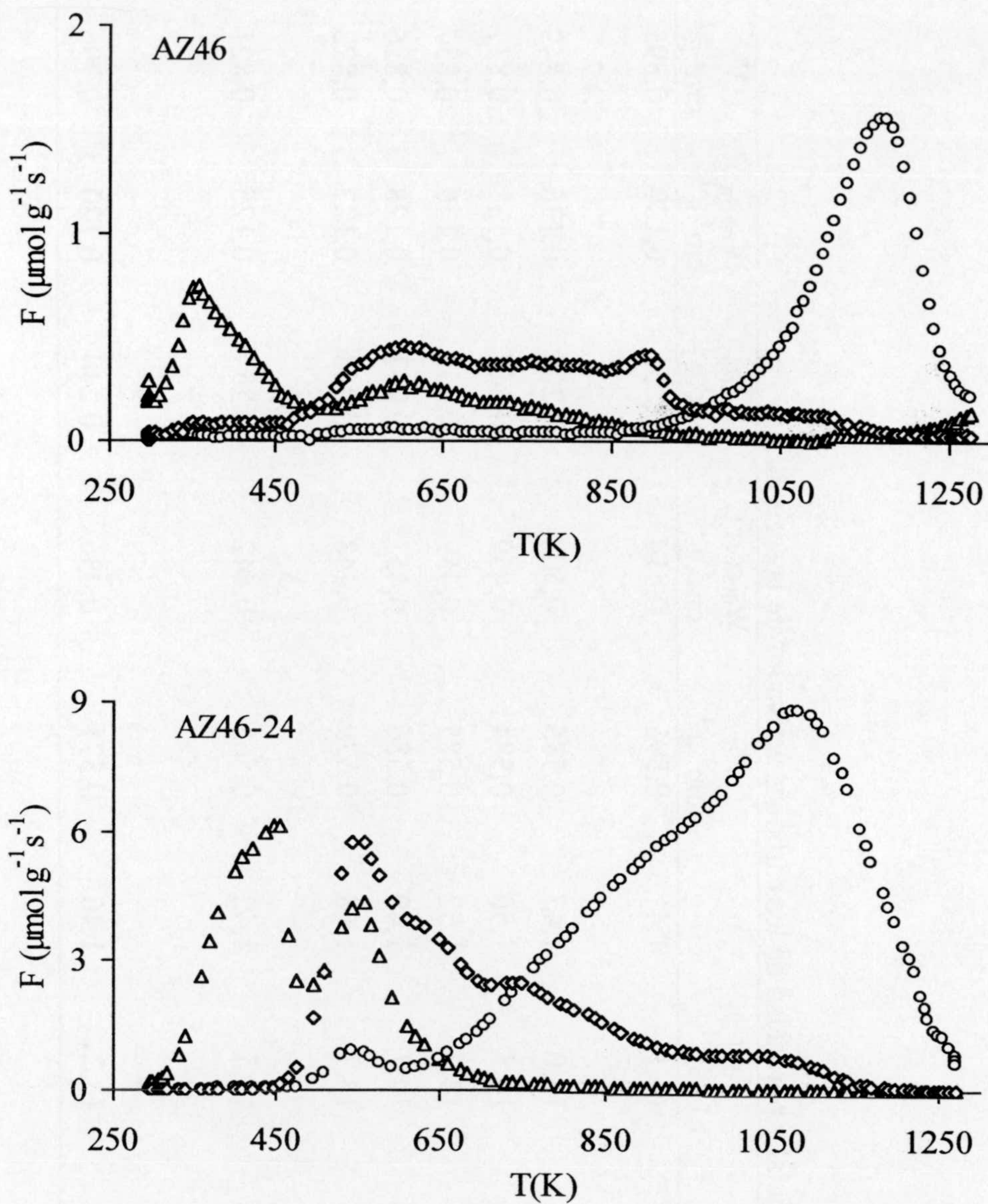


Figura 1.6.- Perfiles de desorción de Δ , H_2O ; \circ , CO y \diamond , CO_2 de las muestras AZ46 y AZ46-24 calentadas en He a 1273 K

Tabla 1.3.- Cantidades de CO y CO₂ desorbidas de las muestras de la serie AZ20.

Muestra	CO mmol.g ⁻¹	CO ₂ mmol.g ⁻¹	O (%)	CO/CO ₂
AZ20	0,37	0,19	1,19	2,00
AZ20-0,5	1,05	0,25	2,48	4,20
AZ20-1	1,25	0,37	3,17	3,43
AZ20-1,5	1,38	0,40	3,48	3,46
AZ20-2	1,53	0,43	3,82	3,56
AZ20-2,5	1,65	0,45	4,10	3,65
AZ20-3	1,68	0,48	4,22	3,50
AZ20-4	1,78	0,53	4,55	3,36
AZ20-5	1,96	0,57	4,96	3,44
AZ20-10	2,29	0,70	5,89	3,29
AZ20-15	2,44	0,78	6,40	3,12
AZ20-20	2,46	0,80	6,49	3,07
AZ20-24	2,47	0,84	6,64	2,94

Tabla 1.4.- Cantidades de CO y CO₂ desorbidas de las muestras de la serie AZ46.

Muestra	CO mmol.g ⁻¹	CO ₂ mmol.g ⁻¹	O (%)	CO/CO ₂
AZ46	0,33	0,24	1,30	1,37
AZ46-0,5	2,08	0,70	5,70	2,97
AZ46-1	2,16	0,83	6,10	2,60
AZ46-2	2,38	0,90	6,69	2,64
AZ46-3	2,59	0,97	7,23	2,67
AZ46-4	2,72	1,04	7,66	2,61
AZ46-5	2,94	1,17	8,45	2,51
AZ46-10	3,64	1,46	10,50	2,49
AZ46-15	3,78	1,51	10,90	2,50
AZ46-20	3,85	1,53	11,01	2,51
AZ46-24	3,90	1,55	11,20	2,51

La oxidación de la muestra AZ20 durante diferentes períodos de tiempo hasta un máximo de 24 horas (Tabla 1.1) afecta muy poco la estructura porosa y al área superficial de las muestras, a pesar que el contenido de oxígeno en el carbón original aumenta de 1,19 hasta 6,64 % después de 24 horas de oxidación (Tabla 1.3).

Para el mismo tiempo de tratamiento oxidante, las muestras de la serie AZ46 fueron capaces de fijar una cantidad de oxígeno mayor que las muestras de la serie AZ20, aumentando desde 1,30 % en la muestra original AZ46 hasta 11,20 % después de 24 horas de tratamiento (Tabla 1.4). Esto es debido al notable desarrollo en la meso y macroporosidad, y también a la distribución más ancha que presenta la microporosidad en la serie AZ46.

La oxidación de la muestra AZ46 produce, ahora, una ligera disminución en el área superficial y la porosidad de las muestras, probablemente debido a que como el carbón AZ46 presenta un mayor grado de activación que el AZ20 las paredes de sus poros son más finas y, por tanto, más fácilmente destruidas durante la oxidación como se ha indicado en un trabajo anterior¹⁰.

Las cantidades de CO y CO₂ desorbidas de las muestras se recogen en las Tablas 1.3 y 1.4 junto con el % de oxígeno fijado, obtenido a partir de los datos anteriores ya que prácticamente todo el oxígeno de las muestras se desprende como CO y CO₂ en el calentamiento hasta 1273 K. Si se supone que la cantidad de oxígeno fijada por unidad de área superficial sigue una cinética de primer orden, entonces los datos experimentales pueden ajustarse mediante la ecuación (1.13):

$$\ln (A_{24} - A_t) = -kt + c \quad (1.13)$$

donde A_{24} y A_t son las cantidades de oxígeno fijadas por unidad de área superficial, SN_2 , después de 24 y t horas de tratamiento, respectivamente. Así, la representación de $\ln (A_{24} - A_t)$ frente a t debe de ser una línea recta donde la pendiente k_0 , es la constante específica de velocidad para la fijación de oxígeno sobre la superficie de los carbones activados. Esta representación se recoge en la Figura 1.7 y los valores de k_0 se encuentran en la Tabla 1.5. Como se puede observar, la velocidad de fijación de oxígeno en la muestra AZ46 es ligeramente superior que en la muestra AZ20, lo cual es debido a las diferencias en la porosidad y área superficial de ambas muestras.

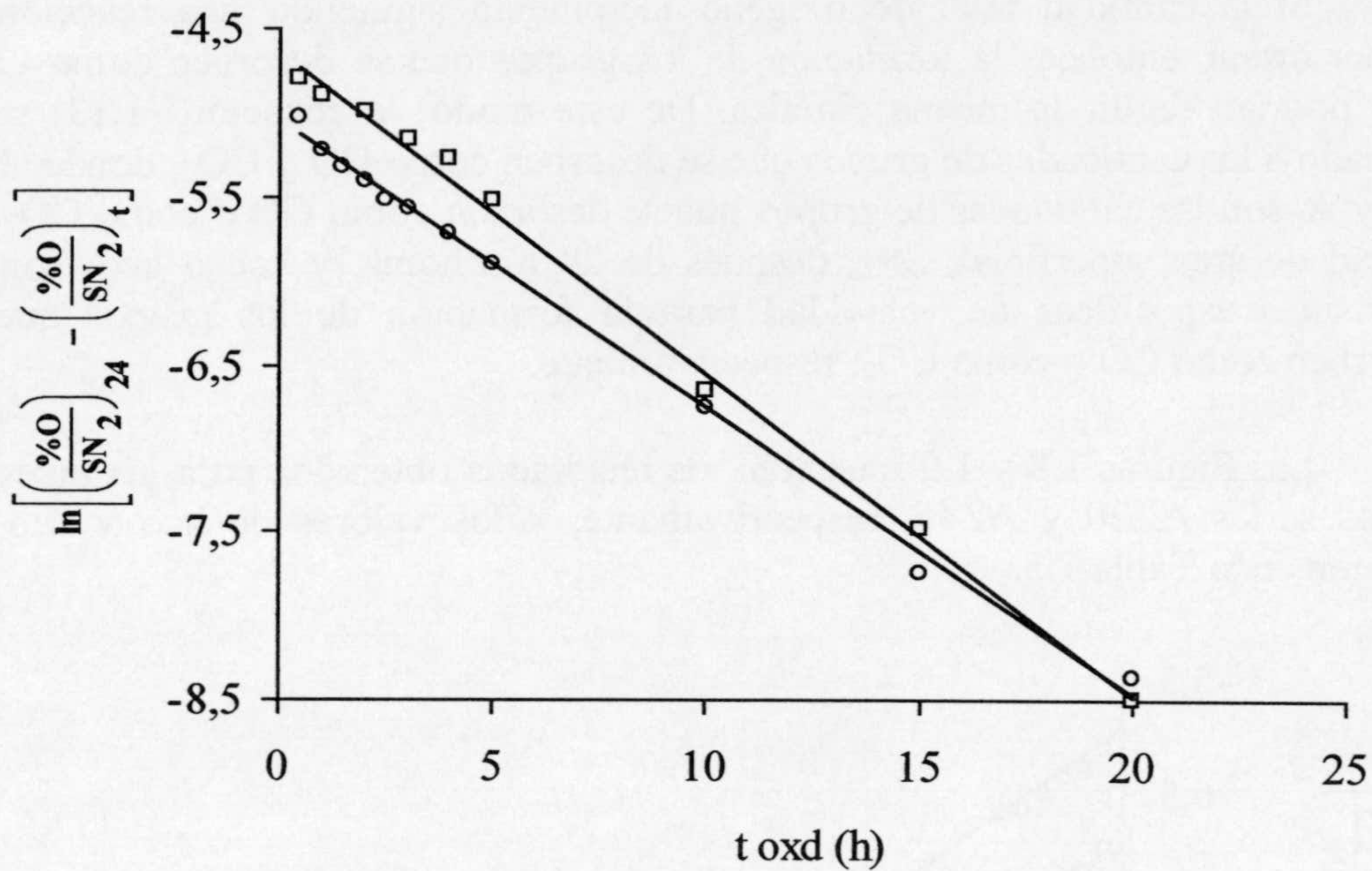


Figura 1.7.- Cinética de la fijación de oxígeno en los carbones activados de ambas series; O, AZ20 y □, AZ46

Tabla 1.5.- Constantes específicas de velocidad (h^{-1}) para la fijación de oxígeno, k_o , y para la formación de grupos superficiales que se desorben como CO y CO_2 , k_{co} , y k_{co_2} , respectivamente.

Series de las muestras oxidadas	- k_o	- k_{co}	- k_{co_2}
AZ20	0,17	0,25	0,14
AZ46	0,19	0,19	0,20

Si la cantidad total de oxígeno incrementa siguiendo una reacción de primer orden, entonces la formación de los grupos que se desorben como CO y CO₂ podrían seguir la misma cinética. De este modo, la ecuación (1.13) se ha aplicado a las cantidades de grupos que se desorben como CO y CO₂, donde ahora A₂₄ y A_t son las cantidades de grupos que se desorben como CO o como CO₂ por unidad de área superficial, SN₂, después de 24 o t horas, y k_{co} o k_{co2} son las constantes específicas de velocidad para la formación de los grupos que se desorben como CO o como CO₂, respectivamente.

Las Figuras 1.8 y 1.9 muestran los resultados obtenidos para las muestras de las series AZ20 y AZ46, respectivamente, y los valores de k_{co} y k_{co2} se recogen en la Tabla 1.5.

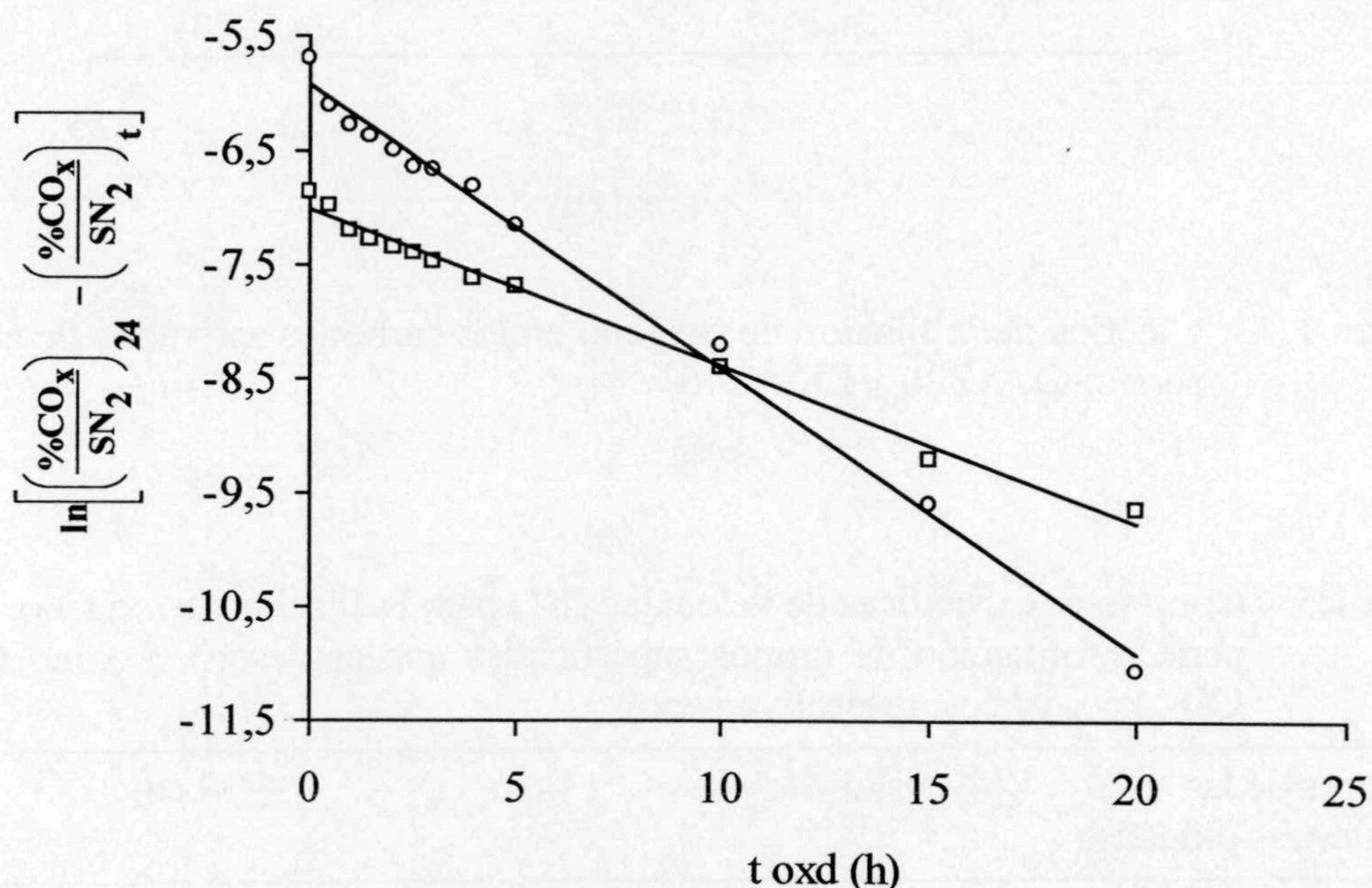


Figura 1.8.- Cinética de la formación de grupos que se desorben como CO (O) y como CO₂ (□) en la serie AZ20.

Los resultados obtenidos son bastante importantes e indican que, en el caso de las muestras con una porosidad ancha y desarrollada como las de la serie AZ46, ambos valores de k_{co} y k_{co2} son iguales. Sin embargo, para la serie AZ20

en la cual las muestras tienen una porosidad más estrecha y menos desarrollada $k_{CO_2} < k_{CO}$, ya que debido al tamaño molecular mayor de los grupos que se desorben como CO_2 , tales como son los grupos carboxílicos y lactónicos, habrá impedimento estérico para su formación en los microporos de menores dimensiones.

Por tanto, la porosidad de las muestras (en tamaño y volumen) juega un papel muy importante en la velocidad de la formación de los grupos que se desorben como CO y CO_2 , puesto que, la fijación de los grupos que se desorben como CO_2 dentro de los poros depende del tamaño de estos últimos. Así, cuanto más estrecho es el tamaño de los poros más lenta es la fijación de los grupos que desorben como CO_2 , y estos tenderán a concentrarse en la superficie más externa de las muestras.

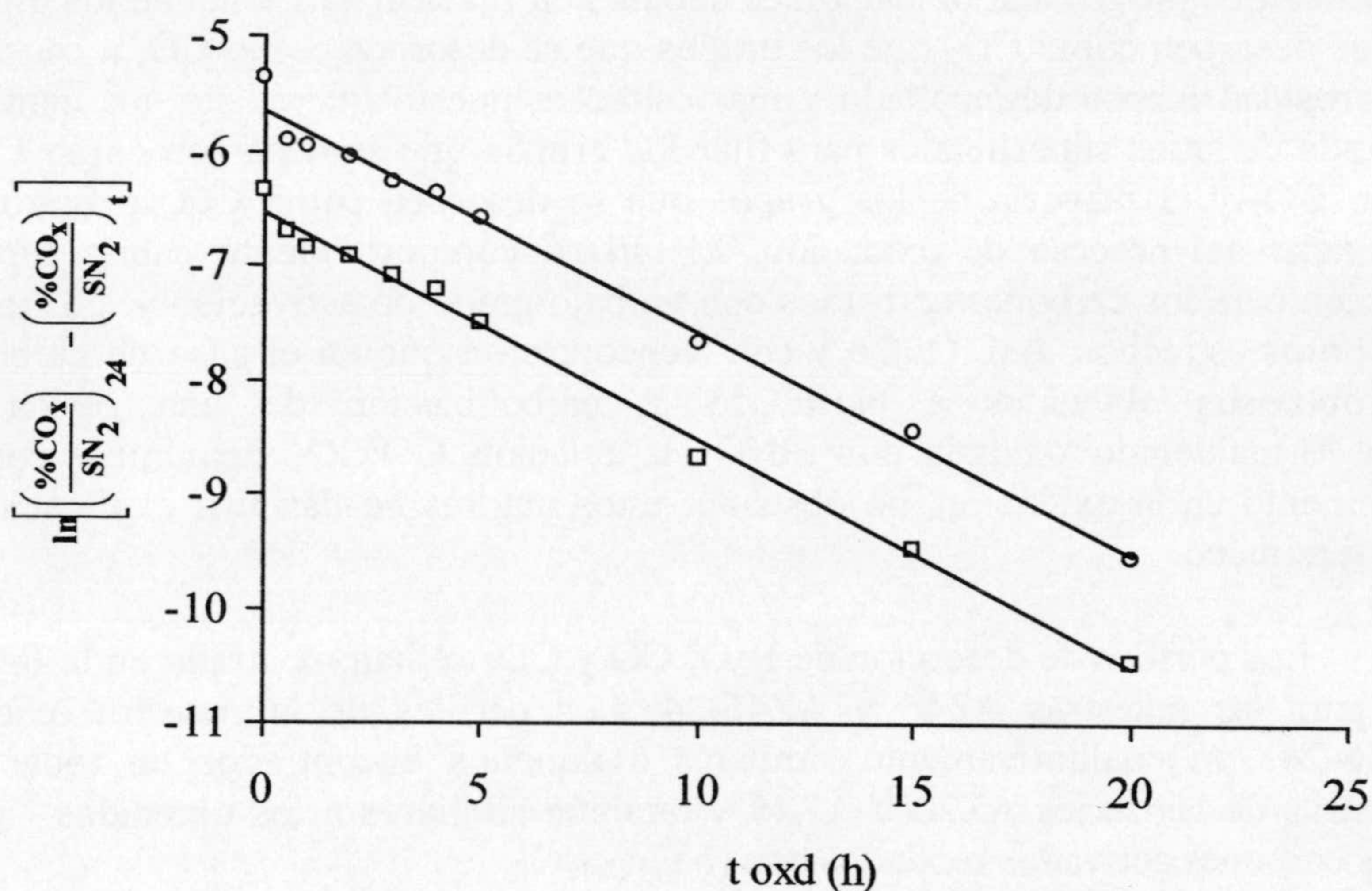


Figura 1.9.- Cinética de la formación de grupos que se desorben como CO (O) y como CO_2 (□) en la serie AZ46.

La variación de la relación CO/CO_2 con el tiempo de oxidación es diferente para los carbones activados de ambas series. Así, mientras que esta

relación en los carbones activados oxidados de la serie AZ46 es prácticamente constante (Tabla 1.4), en las muestras oxidadas de la serie AZ20 disminuye monótonamente (Tabla 1.3). Este hecho puede ser explicado basándose en lo anteriormente expuesto. Así, para la serie AZ46, la invariabilidad de la proporción CO/CO_2 puede ser debida al hecho que k_{CO} es igual a k_{CO_2} y por tanto la estequiometría total de los óxidos superficiales permanece invariable al aumentar el porcentaje de oxígeno con el incremento en el tiempo de tratamiento. Estos mismos resultados cabría obtenerlos también en el caso de la oxidación de carbones no porosos. De este modo, un estudio reciente²⁷ indica como, la relación CO/CO_2 no cambia con el incremento del tiempo de oxidación con HNO_3 de negros de carbono no porosos.

Por el contrario, para la serie AZ20 la disminución de la relación CO/CO_2 a medida que progresa la oxidación es debida a la fijación más lenta de los grupos que se desorben como CO_2 que los grupos que se desorben como CO , a causa de la porosidad menos desarrollada y más estrecha; puesto que existe una cantidad limitada de sitios superficiales para fijar los grupos que se desorben como CO y como CO_2 y la mayoría de los grupos que se desorben como CO se fijaron al comienzo del proceso de oxidación. El mismo comportamiento cabría esperar también para los carbones activados con un bajo grado de activación y, por tanto, con poros estrechos. Así, Otake y col.²⁸ encontraron que en el caso de carbones microporosos obtenidos a partir de la carbonización de una resina de fenol-formaldehído oxidada con HNO_3 la relación CO/CO_2 disminuye con el incremento en la oxidación, no obstante, estos autores no dan una explicación a este fenómeno.

Los perfiles de desorción de H_2O , CO y CO_2 se han mostrado en la Figura 1.6 para las muestras AZ46 y AZ46-24. Los perfiles de la muestra oxidada AZ46-24 son cualitativamente similares a aquellos encontrados en todas las muestras de las series AZ20 y AZ46 y también similares a los obtenidos¹⁰ para otros carbones activados oxidados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Todas las muestras oxidadas presentan dos picos para la evolución de agua: uno a 450 K debido al agua fisisorbida y otro a 510 K el cual ha sido observado en otros carbones activados oxidados^{10,28}, y que puede ser debido a la evolución de moléculas de agua unidas mediante enlaces de H a complejos superficiales de oxígeno, o a la condensación de algunos grupos fenólicos presentes en las muestras²⁸, o a la condensación de grupos carboxílicos adyacentes

para formar grupos anhídridos durante el calentamiento¹⁰. Así, Zawadzki²⁹ ha puesto de manifiesto que durante la desorción a 473 K de películas de carbón, previamente oxidadas con HNO₃, se formaban estructuras cíclicas de anhídridos y su contenido dependía del número de grupos carboxílicos que se formaron durante la oxidación y de su distribución sobre la superficie. Los grupos anhídridos así formados se descompondrían posteriormente a más alta temperatura para dar CO y CO₂.

A la misma temperatura en que aparece el segundo pico de agua, 510 K, aparece un pequeño pico de CO y otro de CO₂ que corresponde a su máxima velocidad de desorción. Este pico de CO₂ es debido a la descomposición de grupos carboxílicos de la superficie, como ha sido puesto de manifiesto a partir de los estudios de carbonización de compuestos modelo. Así, el ácido benzoico se descompone a 600 K, desprendiendo CO₂³⁰. Estos grupos carboxílicos parecen estar presentes también en la muestra original AZ46, aunque en pequeñas cantidades, porque el perfil de DTP de esta muestra presenta un pico alrededor de 600 K. En las muestras oxidadas aparece un pequeño pico de CO a baja temperatura, que de acuerdo con lo propuesto por Surygala y col.³¹ podría corresponder a la descomposición de grupos carbonilo en aldehidos y cetonas α -sustituidos.

Después del máximo en el perfil de CO₂ (510 K) de la muestra AZ46-24 hay una cola hasta alrededor de 1200 K con varios hombros o "plateaux" a 650, 750 y 1050 K que indican la presencia de diferentes complejos superficiales de oxígeno, como son los grupos lactónicos y anhídridos, o bien los mismos complejos de oxígeno que existen en sitios superficiales con diferente estado energético^{10,28}. Así, los grupos anhídridos formados a partir de los grupos carboxílicos adyacentes durante el experimento de DTP son más estables que los grupos carboxílicos. Por ejemplo, la descomposición del anhídrido ftálico produce CO y CO₂ a alrededor de 950 K³⁰, mientras que como se comentó anteriormente los grupos carboxílicos descomponen alrededor de 600 K. Por tanto, el "plateau" alrededor de 1050 K podría estar asociado a la descomposición de los grupos anhídridos.

El perfil de CO de la muestra AZ46 muestra un único pico bastante simétrico centrado alrededor de 1150 K, que probablemente es debido a grupos carbonilo y/o a estructuras tipo quinona las cuales son más estables térmicamente que los grupos fenólicos y/o hidroquinonas. Este máximo se desplaza hasta 1073

K aproximadamente en la muestra oxidada AZ46-24, en cuyo perfil aparece otro pico a 510 K y un hombro a alrededor de 900 K indicando que el tratamiento introduce otros grupos que desorben como CO tales como grupos fenólicos y/o hidroquinonas³²

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos mediante DTP se deduce que durante el proceso de oxidación se producen grupos carboxílicos algunos de los cuales son adyacentes y producen grupos anhídridos durante el calentamiento. Además, se forman grupos lactónicos juntos con otros grupos que desorben como CO tales como grupos fenólicos, carbonílicos, hidroquinonas y quinonas.

Por otra parte, las muestras AZ46, AZ46-0,5 y AZ46-24 fueron calentadas, en el mismo equipo utilizado para realizar los experimentos de DTP, hasta 1273 K durante 30 minutos en flujo de He, a continuación las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente y una vez alcanzada ésta, las muestras fueron de nuevo calentadas a 1273 K. Al igual que en el resto de las experiencias de DTP, se ha calculado la cantidad de oxígeno de las muestras a partir de las cantidades de CO y CO₂ eliminadas y los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6.- Contenido en oxígeno (%) de las muestras originales y después de calentarlas a 1273 K en flujo de He.

Muestra	Muestra original	Después del calentamiento a 1273 K
AZ46	1,30	0,53
AZ46-0.5	5,70	0,35
AZ46-20	11,01	0,20

Estos resultados muestran que, a medida que aumenta el contenido de oxígeno en la muestra original, la cantidad de oxígeno que permanece sobre ella después de calentarla hasta 1273 K en flujo de He disminuye, lo que indica que la estabilidad térmica de los complejos superficiales de oxígeno disminuye cuando su concentración sobre la superficie del carbón aumenta.

Los espectros de FTIR de algunas muestras seleccionadas se encuentran en la Figura 1.10.

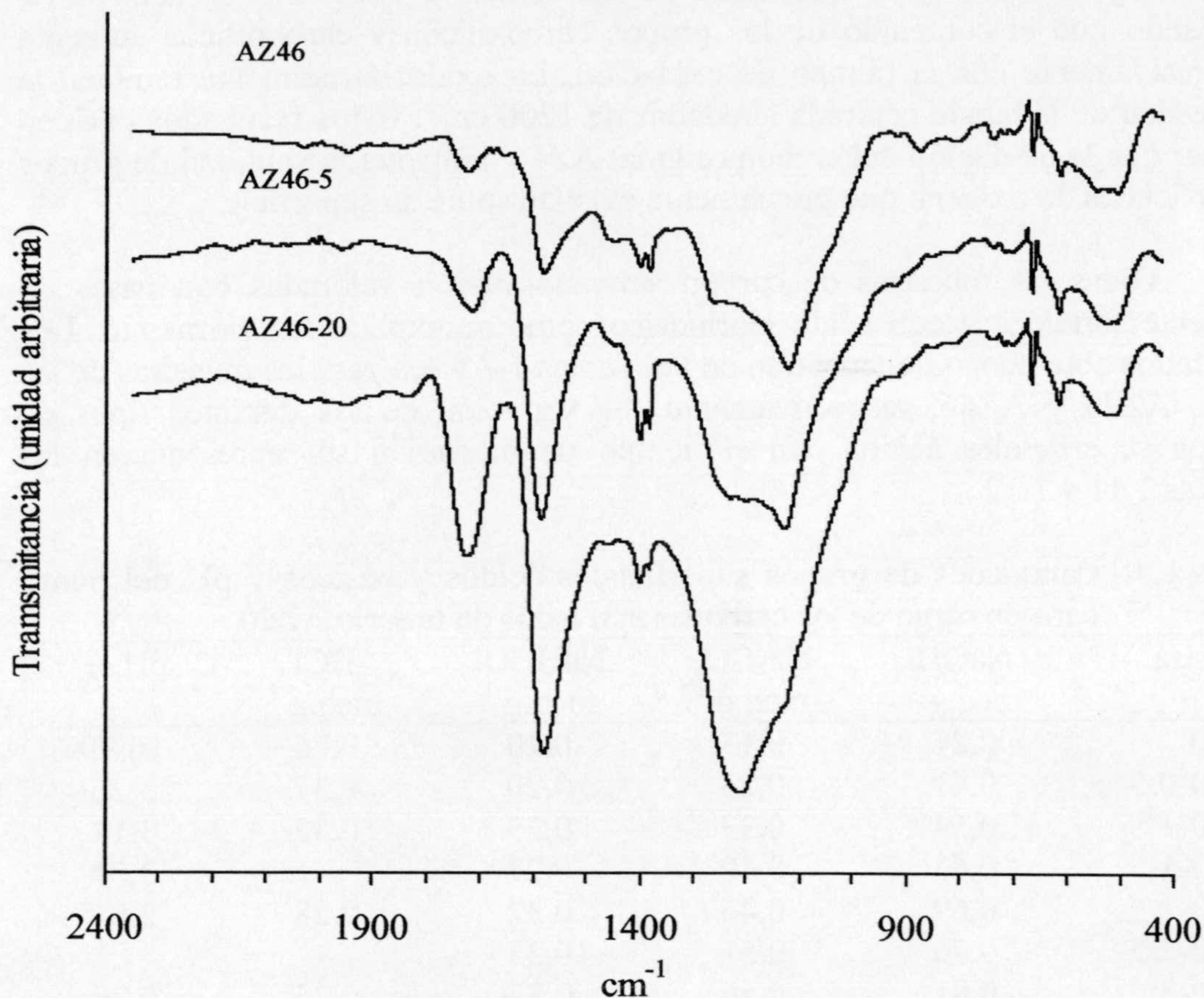


Figura 1.10.- Espectros de FTIR.

Las asignaciones de las bandas se han basado en asignaciones previamente descritas en bibliografía³³⁻³⁵. En el espectro del carbón original AZ46 se observa una banda a 1727 cm^{-1} que es la vibración de alargamiento del C=O de los grupos cetona, aldehído y ácido carboxílico. La banda a 1580 cm^{-1} ha sido observada por muchos autores habiendo sido asignada a la vibración de alargamiento del enlace C=C aromático, que aumenta con la presencia de grupos carbonilo acoplados.

En el rango de $1000\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ se observan una serie de bandas debidas a la presencia de varias formas de grupos superficiales de oxígeno como grupos -OH en fenoles y en estructuras carboxílicas, vibraciones de los enlaces C-O-C en estructuras tipo éter, y estructuras caboxil-carbonato térmicamente estables.

El aumento en el tiempo de oxidación de la muestra AZ46 causa un aumento progresivo de la intensidad de las bandas a 1727 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , indicando que el contenido de los grupos carboxílicos y carbonílicos aumenta progresivamente con el tiempo de oxidación. La oxidación aumenta también la intensidad de la banda centrada alrededor de 1200 cm^{-1} . Estos resultados parecen indicar que la oxidación del carbón original AZ46, aumenta la cantidad de grupos superficiales de oxígeno que previamente existían sobre su superficie.

Todas las muestras de carbón activado fueron valoradas con bases de diferente fortaleza y con ácido clorhídrico como se explicó anteriormente. Los resultados obtenidos se encuentran en las Tablas 1.7 y 1.8 para las muestras de las series AZ20 y AZ46, respectivamente. La variación de los distintos tipos de grupos superficiales ácidos con el tiempo de oxidación se representa en las Figuras 1.11 y 1.12.

Tabla 1.7.- Cantidades de grupos superficiales ácidos y básicos y pH del punto cero de carga de los carbones activados de la serie AZ20.

Muestra	NaOH meq.g ⁻¹	Na ₂ CO ₃ meq.g ⁻¹	NaHCO ₃ meq.g ⁻¹	HCl meq.g ⁻¹	pH _{PZC}
AZ20	0,21	0,17	0,10	0,76	10,99
AZ20-0,5	0,41	0,23	0,20	0,37	3,26
AZ20-1	0,54	0,33	0,25	0,32	3,13
AZ20-1,5	0,63	0,40	0,27	-	3,09
AZ20-2	0,69	0,46	0,32	0,28	2,86
AZ20-2,5	0,76	0,51	0,35	-	-
AZ20-3	0,81	0,56	0,37	0,26	2,70
AZ20-3,5	0,83	0,58	0,39	-	-
AZ20-4	0,88	0,66	0,40	0,24	2,64
AZ20-5	0,90	0,72	0,42	0,23	2,58
AZ20-6	0,94	0,79	0,46	0,22	2,56
AZ20-10	0,96	0,89	0,52	0,20	2,38
AZ20-15	1,00	0,90	0,54	0,19	2,37
AZ20-20	1,07	0,93	0,56	-	2,36
AZ20-24	1,09	0,95	0,57	0,18	2,34

Tabla 1.8.- Cantidades de grupos superficiales ácidos y básicos y pH del punto cero de carga de los carbones activados de la serie AZ46.

Muestra	NaOH meq.g ⁻¹	Na ₂ CO ₃ meq.g ⁻¹	NaHCO ₃ meq.g ⁻¹	HCl meq.g ⁻¹	pH _{PZC}
AZ46	0,57	0,43	0,23	0,72	10,85
AZ46-0,5	0,93	0,60	0,39	0,25	3,04
AZ46-1	1,22	0,80	0,48	0,23	2,87
AZ46-2	1,60	1,05	0,62	0,22	2,73
AZ46-3	1,90	1,30	0,80	0,21	2,62
AZ46-4	2,03	1,50	0,95	0,17	2,54
AZ46-5	2,10	1,70	1,06	0,15	2,48
AZ46-6	2,20	1,88	1,15	-	2,39
AZ46-10	2,40	2,22	1,28	0,14	2,30
AZ46-15	2,60	2,35	1,40	-	2,25
AZ46-20	2,68	2,39	1,43	-	2,20
AZ46-24	2,72	2,44	1,47	0,21	2,16

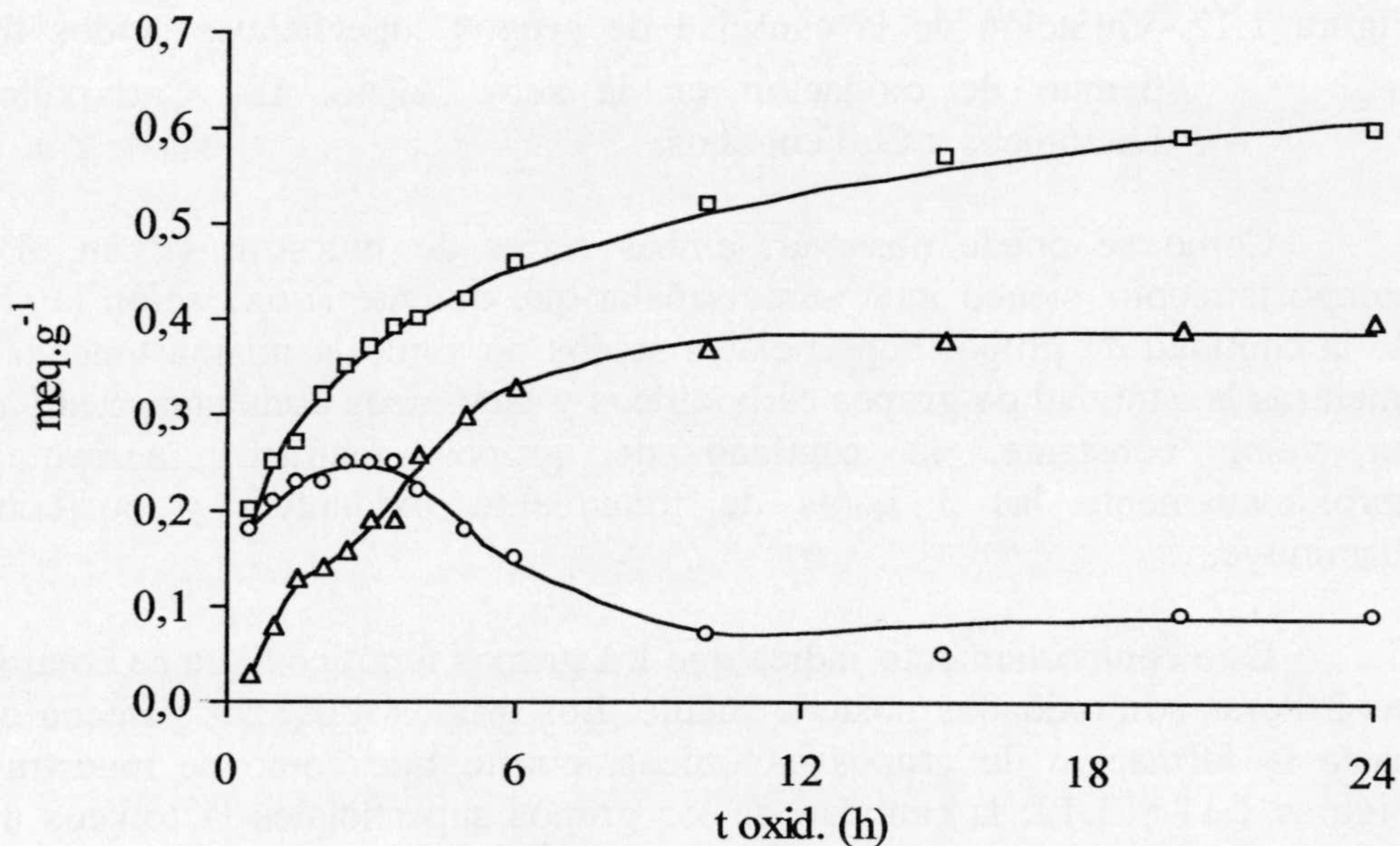


Figura 1.11.- Variación de la cantidad de grupos superficiales ácidos frente al tiempo de oxidación en la serie AZ20. □, Carboxílicos; Δ, Lactónicos y O, Fenólicos.

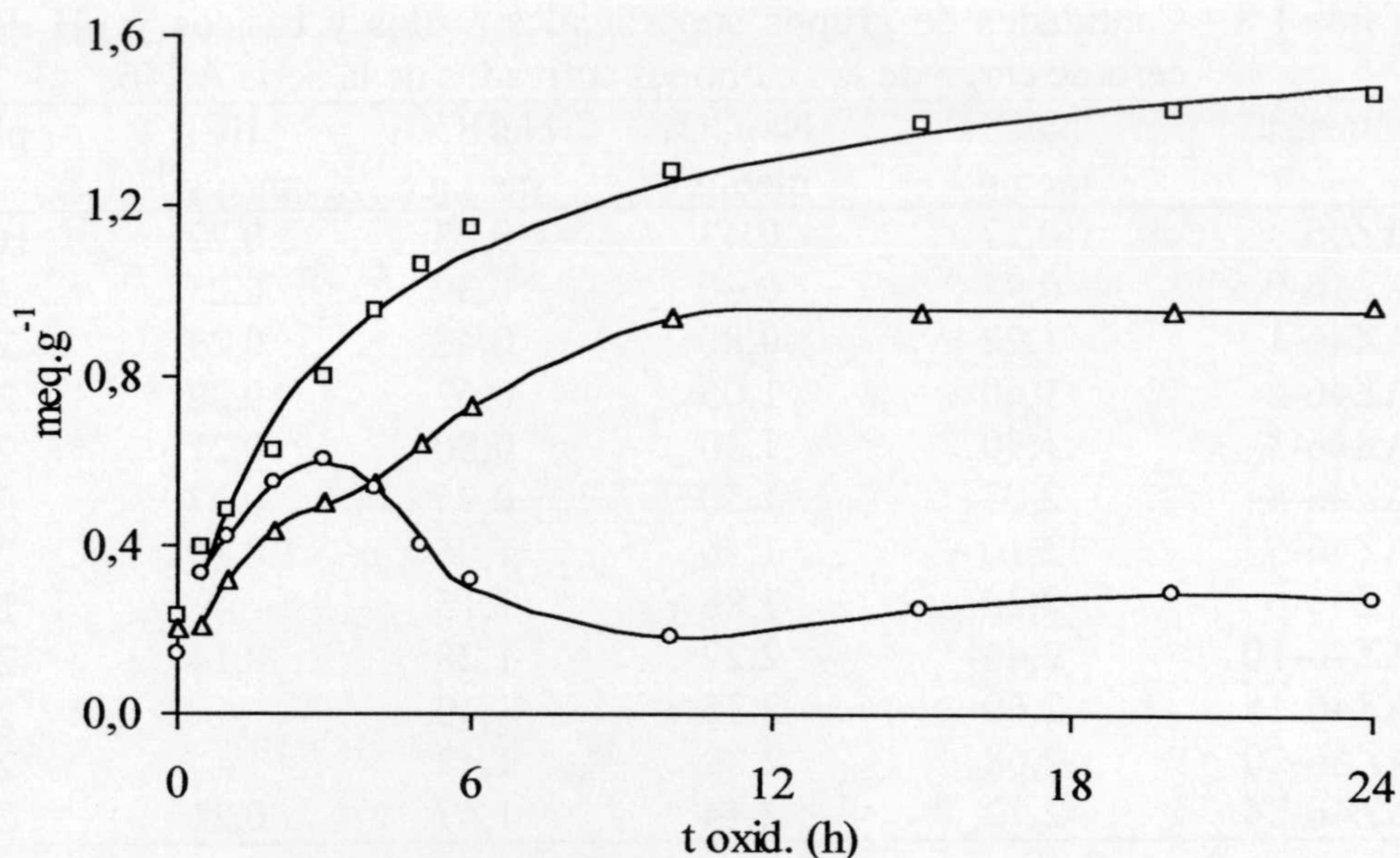
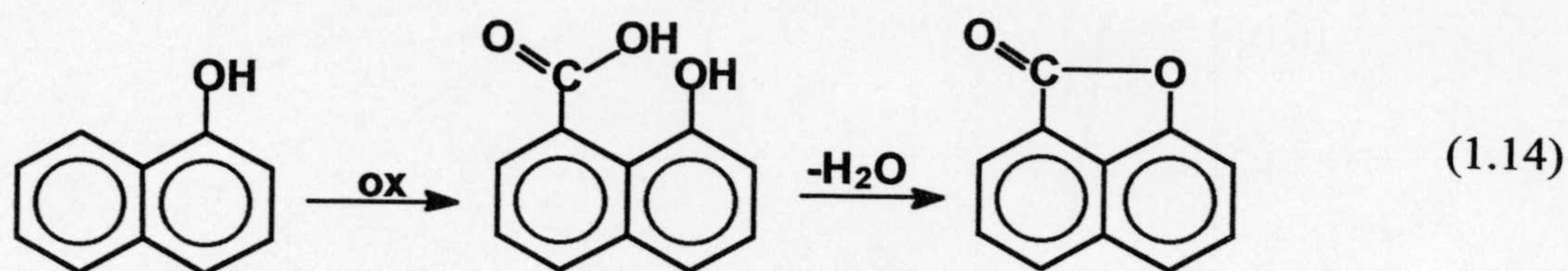


Figura 1.12.-Variación de la cantidad de grupos superficiales ácidos frente al tiempo de oxidación en la serie AZ46. □, Carboxílicos; Δ, Lactónicos y ○, Fenólicos.

Como se puede observar, ambas series de muestras tienen el mismo comportamiento, siendo interesante señalar que durante la oxidación la variación de la cantidad de grupos superficiales ácidos no sigue la misma tendencia. Así, mientras la cantidad de grupos carboxílicos y lactónicos aumentan hasta alcanzar un valor constante, la cantidad de grupos fenólicos aumenta hasta aproximadamente las 3 horas de tratamiento oxidante³⁶ y posteriormente disminuye.

Este comportamiento indica que los grupos fenólicos que se crearon hasta las 3 horas son oxidados posteriormente. Los grupos fenólicos parecen oxidarse hasta la formación de grupos lactónicos, puesto que como se muestra en las Figuras 1.11 y 1.12, la cantidad de los grupos superficiales lactónicos aumenta con el tiempo de oxidación, pero entre 3-4 horas de tratamiento se observa un escalón en la curva de los grupos lactónicos, lo que puede indicar que después de este tiempo, la cantidad de dichos grupos aumenta tanto por su formación directa como a partir de la oxidación de los grupos fenólicos. Así, la oxidación de dichos grupos puede seguir la secuencia (1.14)



A medida que progresa la oxidación, la probabilidad de encontrar grupos carboxílicos cerca de grupos fenólicos aumenta y en consecuencia la formación de grupos lactónicos, como se muestra en la secuencia anterior. El segundo paso, la deshidratación, se vería favorecida por el medio ácido donde se lleva a cabo la reacción de oxidación.

Como resultado del aumento de la acidez superficial de los carbones activados con el tiempo de oxidación se observa un descenso muy notable en sus valores del pH_{PZC} (ver Tablas 1.6 y 1.7). Así, los carbones activados originales tienen un pH_{PZC} básico, alrededor de 11, el cual sufre una brusca disminución durante la primera hora del tratamiento oxidante y después una disminución más lenta en el resto de las muestras.

La correlación entre el pH_{PZC} y la cantidad de oxígeno por unidad del área superficial (SN_2) está representada en la Figura 1.13. Como se puede observar ambas series de carbones activados se ajustan bastante bien a la misma curva, por tanto de acuerdo con esta figura las propiedades ácido-base de los carbones activados parecen depender de forma regular de la concentración de oxígeno superficial. Un comportamiento similar ha sido descrito por diversos autores^{37,38}.

La basicidad total superficial de las muestras oxidadas se recoge en las Tablas 1.7 y 1.8. Como puede observarse se produce, en ambas series, una disminución de la basicidad superficial al aumentar el contenido en oxígeno del carbón activado, o al aumentar la acidez superficial total determinada con NaOH. Estos resultados parecen indicar que los sitios básicos superficiales están asociados con la ausencia de grupos que contienen oxígeno, y que estarían identificados con regiones ricas en electrones π situados en los planos basales de los microcristales grafiticos y lejos de los bordes^{38,39}.

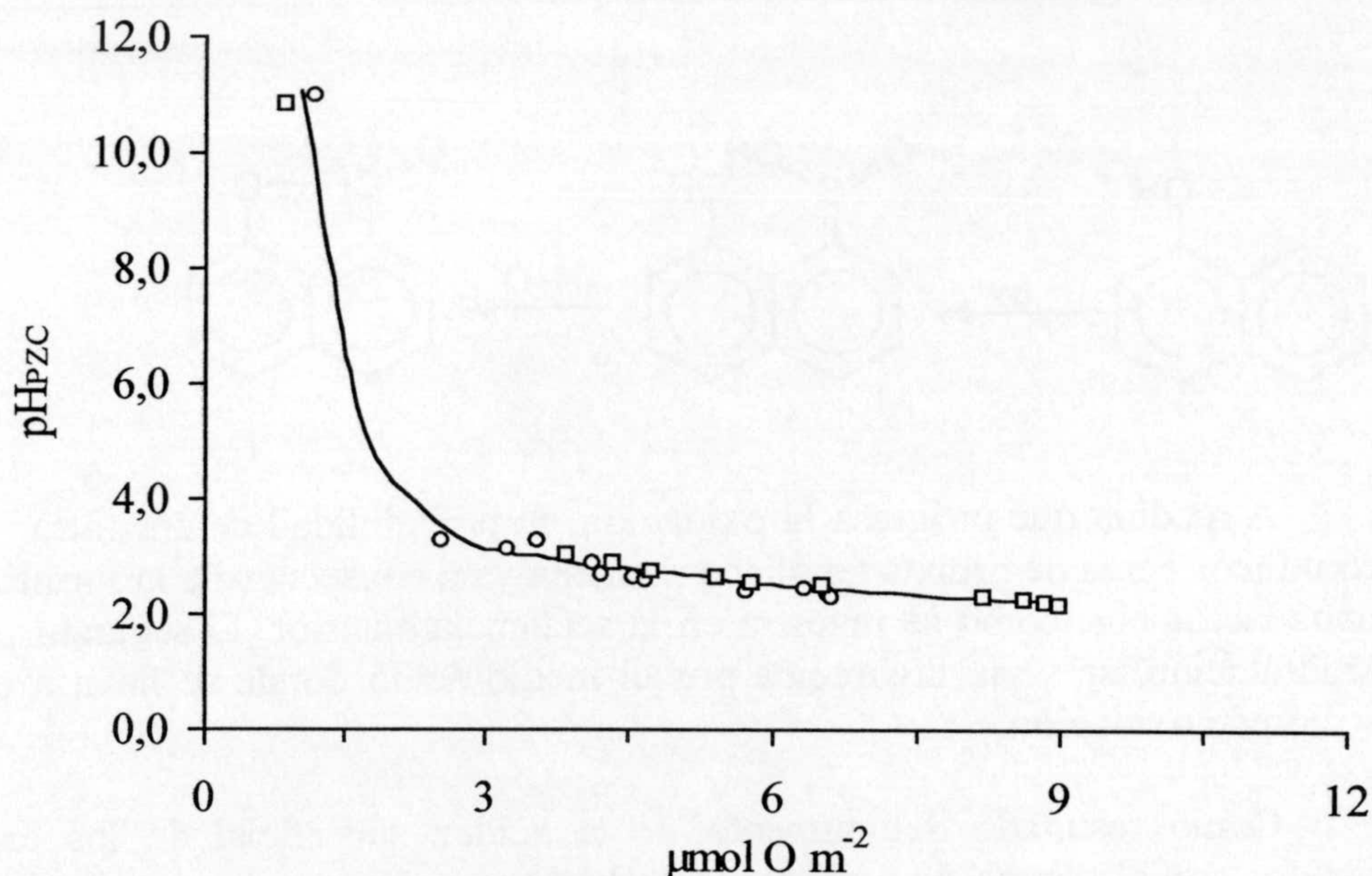


Figura 1.13.-Relación entre el pH_{PZC} y el contenido en oxígeno por unidad de área superficial en ambas series; \circ , AZ20 y \square , AZ46

4. CONCLUSIONES

Este estudio muestra las modificaciones superficiales de dos carbones activados que fueron oxidados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ durante diferentes períodos de tiempo. La oxidación de la muestra con un 20 % de quemado, prácticamente no afectó ni al área superficial ni a la textura porosa, a pesar de que el contenido en oxígeno aumentó desde 1,19 hasta 6,64 % después de 24 horas de oxidación. El carbón activado con un 46 % de quemado pudo fijar una mayor cantidad de oxígeno, desde 1,30 hasta 11,20 % después de 24 horas de tratamiento, y en este caso la oxidación produjo una ligera disminución en el área superficial y la porosidad de las muestras. Estas diferencias encontradas entre ambas series de carbones activados oxidados son debidas a las diferencias en el área superficial y la porosidad de las muestras originales. Por otra parte, la oxidación con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ no fijó azufre sobre los carbones activados.

La porosidad de las muestras, en tamaño y volumen, juega también un papel muy importante en la velocidad de la formación de los grupos que desorben como CO y CO₂, ya que la fijación de los grupos que desorben como CO₂ dentro de los poros dependió de su tamaño. Así, cuanto más estrecho es el tamaño de los poros más lenta fue la fijación de los grupos que desorben como CO₂. A partir de las técnicas de DTP y de FTIR, se dedujo que se formaron grupos tipo ácido carboxílico durante la oxidación, algunos de los cuales son adyacentes y dan lugar a grupos anhídridos durante el calentamiento; también se obtuvo evidencia de la formación de lactonas, fenoles, carbonilos, hidroquinonas, quinonas, éteres y estructuras tipo carbonato-carboxilo. Además, la estabilidad térmica de los complejos superficiales de oxígeno del carbón disminuyó cuando aumentó su concentración sobre la superficie del mismo.

Durante la oxidación la cantidad de grupos carboxílicos aumentó hasta alcanzar un valor constante mientras la cantidad de grupos fenólicos aumentó hasta las 3 horas de tratamiento disminuyendo posteriormente, probablemente porque se oxidaron para dar grupos lactónicos. Como resultado del aumento de la acidez superficial con el tiempo de oxidación, se produjo una marcada disminución del pH_{PZC}. Por último, la basicidad superficial disminuye al aumentar el contenido de oxígeno del carbón activado, lo que parece indicar que los grupos de naturaleza básica no están asociados esencialmente a grupos superficiales que contienen oxígeno.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Mattson, J. S.; Mark H. B. *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker. New York, 1971.
2. Kinoshita, K. *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley. New York, 1988.
3. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, H. F. *Active Carbon*, Marcel Dekker. New York, 1988.
4. Radovic, L. R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27 (P. A. Thrower and L. R. Radovic, eds.), En preparación, 1999.

5. Radovic, L. R.; Rodriguez-Reinoso, F. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 25 (P. A. Thrower, ed.), Marcel Dekker Inc. New York, p.243, 1996.
6. Jüntgen, H.; Kühl, J. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 22, p.143 (P. A. Thrower, ed.), Marcel Dekker Inc. New York, 1989.
7. Boehm, H.P. In *Advances in Catalysis*, Vol.16, ed. D.D. Eley, H. Pines y P. B. Weisz, Academic Press. New York, p. 179, 1966.
8. Puri, B. R. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 6, ed. P.L. Walker, Jr., Marcel Dekker. New York, p. 191, 1970.
9. Mattson, J. S.; Mark H. B. *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*, Marcel Dekker. New York, 1971.
10. Moreno-Castilla, C.; Ferro-García, M. A.; Joly, J. P.; Bautista-Toledo, I.; Carrasco-Marín, F.; Rivera-Utrilla, J. *Langmuir*, 11, 4386, 1995.
11. López-Peinado, A. *Tesis Doctoral, Universidad de Granada*, 1984.
12. Salas Peregrín, M. A. *Tesis Doctoral, Universidad de Granada*, 1993.
13. Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Utrera-Hidalgo, E.; Rivera-Utrilla, J. *Langmuir*, 9, 1378, 1993.
14. León y León, C. A.; Radovic, L. R. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 24, ed. P.A. Thrower. Marcel Dekker, Inc. New York, p. 213, 1994.
15. León y León, C. A.; Lizzio, A. A.; Solar, J. M.; Calemma, V.; Radovic, L. R. *Carbon*, 30, 797, 1992.
16. Noh, J. S.; Schwarz, J. A. *J. Colloid Interface Sci.*, 130, 157, 1989.
17. Ferro-García, M. A.; Utrera-Hidalgo, E.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C.; Joly, J. P. *Carbon*, 31, 857, 1993.
18. Rodríguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 21, ed. P.A. Thrower. Marcel Dekker. New York, p.1, 1989.

19. Dubinin, M. M.; Astakhov, V. A. *Adv. Chem. Ser.*, 102, 69, 1970.
20. Ismail, I. M. K. *Carbon*, 29, 119, 1991.
21. Finger, G.; Bulow, M. *Carbon*, 17, 87, 1979.
22. Rand, B. *J. Colloid Interface Sci.*, 56, 337, 1976.
23. Kraehenbuehl, F.; Stoeckli, F.; Addon, A.; Ehrburger, P.; Donnet, J. B. *Carbon*, 24, 483, 1986.
24. Carrasco-Marín, F.; López-Ramón, M. V.; Moreno-Castilla, C. *Langmuir*, 1993.
25. Dubinin, M. M.; Stoeckli, F. *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 34, 1980.
26. Dubinin, M. M. *Carbon*, 27, 457, 1989.
27. Barton, S. S. *J. Colloid Interface Sci.*, 179, 449, 1996.
28. Otake, Y.; Jenkins, R. G. *Carbon*, 31, 109, 1993.
29. Zawadzki, J. *Carbon*, 18, 281, 1980.
30. Field, E. K.; Meyerson, S. *Chem. Comm.*, 474, 1965.
31. Surygala, J.; Wands, R.; Sliwaka, E. *Fuel*, 72, 409, 1993.
32. Marchon, B.; Carraza, J.; Heineman, H.; Sommorjai, G. A. *Carbon*, 26(4), 507, 1988.
33. Painter, P.; Starsinic, M.; Coleman, M. In *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Vol. 4. Academic Press. New York, 169, 1985.
34. Fanning, P. E.; Vannice, M. A. *Carbon*, 31, 721, 1993.
35. Zawadzki, J. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 21, ed. P. A. Thrower. Marcel Dekker Inc., New York, p. 147, 1989.

36. Mueden, A.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. In *Abstracts of the European Carbon Conference "Carbon 96"*, Vol. 2. Newcastle upon Tyne, UK, pp. 610-611, **1996**.
37. Bradley, R. H.; Sutherlad, I.; Sting, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 320, **1995**.
38. Barton, S. S.; Evans, M. J. B.; Halliop, E.; Mac Donald, J. A. F. *Carbon*, 35, 1361, **1997**.
39. Menéndez, J. A.; Phillips, J.; Xia, B.; Radovic, L. R. *Langmuir*, 12, 4404, **1996**.

APENDICE A

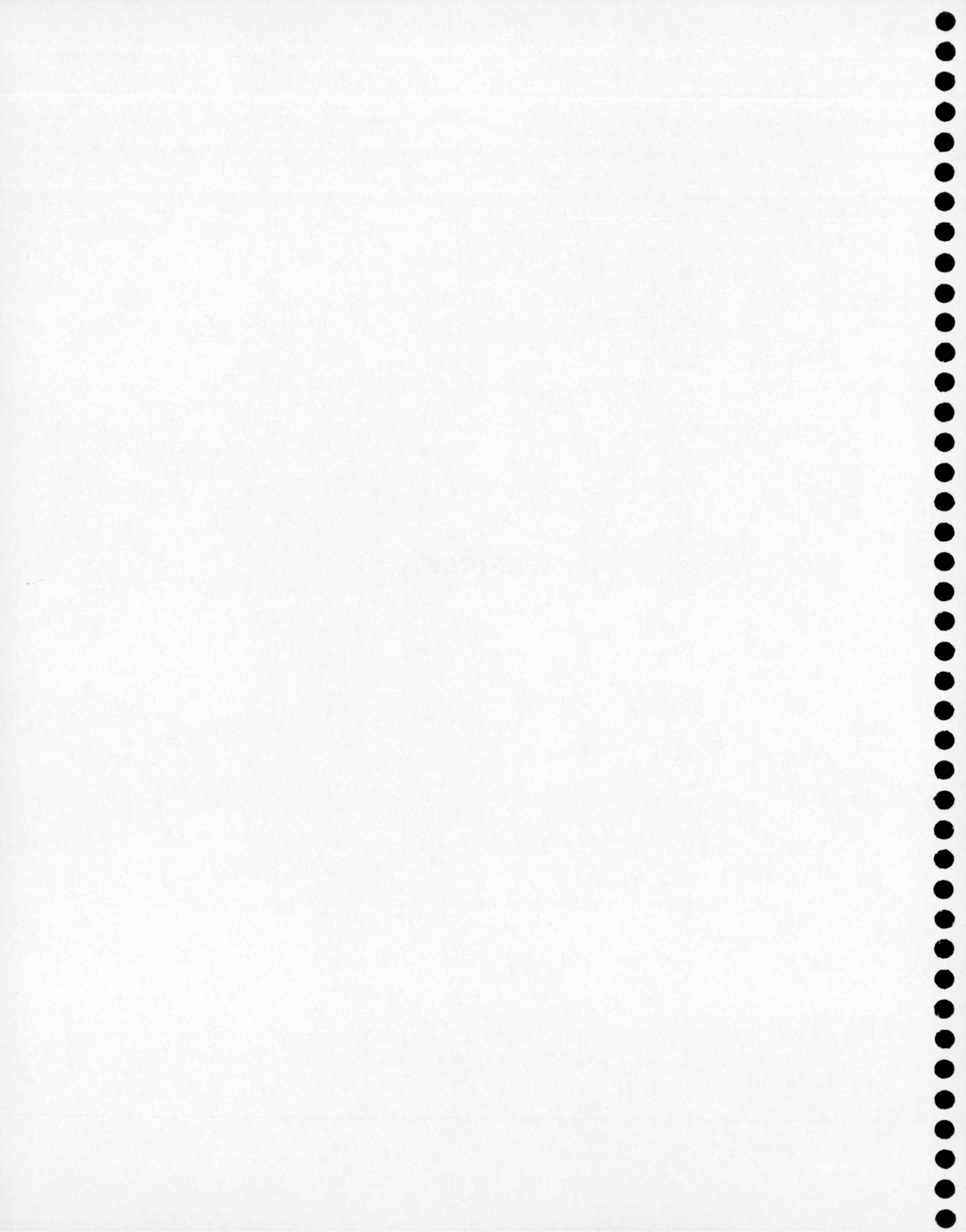


Tabla A.1.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ20				AZ20-0,5			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
4,06E-03	0,2192	2,61E-04	0,0092	5,57E-03	0,2202	3,83E-04	0,0117
8,42E-03	0,2236	4,10E-04	0,0117	1,26E-02	0,2310	6,97E-04	0,0183
1,23E-02	0,2330	1,09E-03	0,0229	2,22E-02	0,2375	1,85E-03	0,0347
2,10E-02	0,2382	1,69E-03	0,0319	2,76E-02	0,2407	3,28E-03	0,0487
3,15E-02	0,2453	2,79E-03	0,0436	7,86E-02	0,2511	4,35E-03	0,0551
5,28E-02	0,2480	3,98E-03	0,0534	1,20E-01	0,2541	4,64E-03	0,0596
8,61E-02	0,2537	4,75E-03	0,0589	1,27E-01	0,2559	5,99E-03	0,0688
1,19E-01	0,2576	5,82E-03	0,0671	1,49E-01	0,2566	7,29E-03	0,0769
1,44E-01	0,2607	6,91E-03	0,0757	1,77E-01	0,2596	9,00E-03	0,0853
1,82E-01	0,2616	7,75E-03	0,0783	2,66E-01	0,2638	1,04E-02	0,0888
2,18E-01	0,2625	8,35E-03	0,0812	3,39E-01	0,2677	1,05E-02	0,0923
2,44E-01	0,2630	9,09E-03	0,0853	3,91E-01	0,2702	1,17E-02	0,0977
2,85E-01	0,2653	9,98E-03	0,0892	4,31E-01	0,2708	1,29E-02	0,1011
3,11E-01	0,2653	1,07E-02	0,0930	4,39E-01	0,2726	1,36E-02	0,1023
3,39E-01	0,2662	1,14E-02	0,0960	4,86E-01	0,2747	1,56E-02	0,1083
3,45E-01	0,2669	1,29E-02	0,1017	5,74E-01	0,2762	1,70E-02	0,1131
3,90E-01	0,2684	1,37E-02	0,1043	6,45E-01	0,2799	1,83E-02	0,1168
4,31E-01	0,2692	1,49E-02	0,1073	6,93E-01	0,2831	1,91E-02	0,1190
4,73E-01	0,2700	1,62E-02	0,1111	7,29E-01	0,2848	1,95E-02	0,1215
5,37E-01	0,2720	1,75E-02	0,1150	7,70E-01	0,2865	2,19E-02	0,1267
5,85E-01	0,2731	1,88E-02	0,1182	8,16E-01	0,2898	2,40E-02	0,1320
6,28E-01	0,2747	2,00E-02	0,1202	8,45E-01	0,2907		
6,67E-01	0,2760	2,09E-02	0,1213	8,85E-01	0,2945		
7,51E-01	0,2817	2,21E-02	0,1239				
7,92E-01	0,2832	2,33E-02	0,1264				
8,34E-01	0,2863	2,46E-02	0,1298				
8,72E-01	0,2926	2,59E-02	0,1335				
9,54E-01	0,3066	2,68E-02	0,1350				
9,96E-01	0,3299						

Tabla A.2.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ20-1				AZ20-1,5			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
3,01E-03	0,2033	7,50E-05	0,0028	1,67E-02	0,2135	9,92E-04	0,0248
1,90E-02	0,2244	2,90E-04	0,0085	5,19E-02	0,2293	2,33E-03	0,0421
3,48E-02	0,2385	6,47E-04	0,0170	8,50E-02	0,2373	3,93E-03	0,0560
3,56E-02	0,2412	1,35E-03	0,0262	1,15E-01	0,2415	5,38E-03	0,0677
6,72E-02	0,2454	2,27E-03	0,0351	1,37E-01	0,2439	6,61E-03	0,0738
1,08E-01	0,2556	2,53E-03	0,0393	1,69E-01	0,2462	7,56E-03	0,0802
1,39E-01	0,2614	3,06E-03	0,0431	1,79E-01	0,2471	9,08E-03	0,0876
1,70E-01	0,2634	3,38E-03	0,0473	2,18E-01	0,2478	1,01E-02	0,0927
2,14E-01	0,2636	3,89E-03	0,0539	2,58E-01	0,2488	1,10E-02	0,0960
2,74E-01	0,2650	4,62E-03	0,0579	2,86E-01	0,2514	1,18E-02	0,0969
3,43E-01	0,2662	5,31E-03	0,0648	3,32E-01	0,2540	1,44E-02	0,1049
4,13E-01	0,2664	5,94E-03	0,0653	3,69E-01	0,2558	1,47E-02	0,1075
4,73E-01	0,2666	6,28E-03	0,0690	4,18E-01	0,2561	1,74E-02	0,1149
5,19E-01	0,2682	7,62E-03	0,0776	4,53E-01	0,2577	1,90E-02	0,1228
5,98E-01	0,2683	8,05E-03	0,0776	5,02E-01	0,2615	2,03E-02	0,1287
6,65E-01	0,2697	8,95E-03	0,0847	5,36E-01	0,2629	2,11E-02	0,1347
7,73E-01	0,2730	9,62E-03	0,0876	5,79E-01	0,2636	2,25E-02	0,1394
8,48E-01	0,2773	1,21E-02	0,0948	6,16E-01	0,2638	2,36E-02	0,1437
9,61E-01	0,3006	1,45E-02	0,1039	6,47E-01	0,2659	2,48E-02	0,1480
		1,68E-02	0,1099	6,87E-01	0,2662	2,49E-02	0,1533
		1,86E-02	0,1151	7,19E-01	0,2669		
		2,03E-02	0,1208	7,62E-01	0,2685		
				8,06E-01	0,2723		
				8,45E-01	0,2749		
				8,81E-01	0,2779		
				9,17E-01	0,2850		
				9,59E-01	0,2962		
				9,87E-01	0,3121		

Tabla A.3.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ20-2				AZ20-3			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
2,80E-03	0,2053	9,92E-04	0,0244	1,42E-03	0,1908	1,83E-03	0,0342
2,35E-02	0,2221	2,06E-03	0,0389	1,87E-03	0,1935	2,41E-03	0,0374
5,03E-02	0,2410	3,47E-03	0,0521	1,94E-03	0,1939	2,78E-03	0,0409
6,89E-02	0,2443	4,69E-03	0,0622	2,33E-03	0,1980	3,73E-03	0,0502
8,50E-02	0,2446	5,83E-03	0,0695	2,55E-03	0,1990	5,07E-03	0,0592
9,88E-02	0,2478	6,75E-03	0,0761	2,94E-03	0,2014	6,34E-03	0,0663
1,22E-01	0,2516	8,52E-03	0,0831	5,46E-03	0,2099	6,89E-03	0,0667
2,82E-01	0,2593	9,80E-03	0,0882	1,26E-02	0,2136	7,53E-03	0,0733
3,76E-01	0,2638	1,01E-02	0,0900	1,27E-02	0,2172	7,62E-03	0,0739
4,19E-01	0,2663	1,07E-02	0,0935	1,67E-02	0,2220	8,87E-03	0,0801
4,23E-01	0,2678	1,07E-02	0,0941	3,03E-02	0,2275	1,01E-02	0,0832
4,75E-01	0,2686	1,32E-02	0,1014	3,39E-02	0,2295	1,11E-02	0,0850
5,85E-01	0,2710	1,49E-02	0,1081	6,64E-02	0,2317	1,12E-02	0,0891
6,62E-01	0,2750	1,77E-02	0,1157	7,92E-02	0,2452	1,35E-02	0,0959
7,03E-01	0,2769	1,96E-02	0,1210	1,03E-01	0,2472	1,43E-02	0,0969
7,69E-01	0,2825	2,10E-02	0,1246	2,14E-01	0,2475	1,74E-02	0,1069
8,03E-01	0,2862	2,23E-02	0,1276	2,61E-01	0,2481	1,75E-02	0,1090
8,43E-01	0,2963	2,35E-02	0,1313	2,63E-01	0,2490	1,95E-02	0,1147
		2,46E-02	0,1350	2,83E-01	0,2492	2,06E-02	0,1166
		2,52E-02	0,1385	2,88E-01	0,2506	2,13E-02	0,1197
				3,32E-01	0,2514	2,30E-02	0,1221
				3,52E-01	0,2525	2,34E-02	0,1238
				4,01E-01	0,2528	2,43E-02	0,1273
				5,19E-01	0,2540	2,49E-02	0,1295
				5,30E-01	0,2569		
				6,61E-01	0,2612		
				7,40E-01	0,2642		
				8,10E-01	0,2672		
				9,35E-01	0,2834		

Tabla A.4.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ20-4				AZ20-5			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
1,00E-02	0,2492	1,08E-04	0,0038	2,88E-03	0,2004	4,59E-04	0,0127
2,24E-02	0,2549	5,31E-04	0,0145	7,30E-03	0,2131	7,31E-04	0,0182
5,00E-02	0,2561	9,20E-04	0,0215	2,20E-02	0,2237	1,99E-03	0,0342
7,00E-02	0,2570	1,88E-03	0,0347	5,48E-02	0,2351	3,20E-03	0,0470
9,05E-02	0,2595	3,21E-03	0,0468	7,82E-02	0,2468	3,66E-03	0,0506
1,03E-01	0,2615	3,78E-03	0,0504	1,24E-01	0,2516	4,48E-03	0,0569
1,21E-01	0,2624	4,64E-03	0,0571	1,50E-01	0,2600	5,82E-03	0,0646
1,48E-01	0,2686	5,67E-03	0,0643	2,20E-01	0,2609	7,06E-03	0,0726
2,01E-01	0,2889	6,51E-03	0,0699	2,78E-01	0,2630	8,64E-03	0,0791
2,64E-01	0,2994	7,79E-03	0,0767	3,28E-01	0,2634	8,70E-03	0,0802
3,29E-01	0,3008	7,91E-03	0,0776	4,64E-01	0,2661	1,01E-02	0,0861
3,38E-01	0,3033	9,71E-03	0,0841	5,42E-01	0,2676	1,15E-02	0,0915
3,96E-01	0,3065	1,00E-02	0,0873	6,05E-01	0,2680	1,20E-02	0,0954
4,46E-01	0,3110	1,11E-02	0,0902	6,55E-01	0,2684	1,26E-02	0,0969
5,09E-01	0,3118	1,26E-02	0,0938	7,20E-01	0,2686	1,45E-02	0,1028
5,97E-01	0,3125	1,38E-02	0,1010	7,77E-01	0,2695	1,64E-02	0,1080
6,26E-01	0,3138	1,42E-02	0,1016	8,26E-01	0,2699	1,78E-02	0,1130
6,29E-01	0,3155	1,63E-02	0,1081	8,69E-01	0,2716	1,93E-02	0,1165
7,54E-01	0,3231	1,84E-02	0,1154	9,23E-01	0,2735	1,98E-02	0,1170
8,23E-01	0,3299	2,06E-02	0,1242			2,46E-02	0,1267
8,88E-01	0,3379	2,30E-02	0,1282			2,69E-02	0,1333
9,44E-01	0,3512	2,41E-02	0,1322				
		2,55E-02	0,1360				

Tabla A.5.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ20-6				AZ20-10			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
4,06E-03	0,1969	2,61E-04	0,0115	3,69E-03	0,2101	1,77E-04	0,0057
8,42E-03	0,2067	4,10E-04	0,0154	3,98E-03	0,2107	3,27E-04	0,0094
1,23E-02	0,2113	1,09E-03	0,0297	4,93E-03	0,2129	6,26E-04	0,0151
2,10E-02	0,2153	1,69E-03	0,0389	1,07E-02	0,2234	9,82E-04	0,0206
3,15E-02	0,2196	2,79E-03	0,0544	2,03E-02	0,2297	1,38E-03	0,0271
5,28E-02	0,2253	3,98E-03	0,0614	2,70E-02	0,2346	2,01E-03	0,0334
7,55E-02	0,2298	4,75E-03	0,0694	6,93E-02	0,2437	2,68E-03	0,0397
8,73E-02	0,2369	5,82E-03	0,0755	7,48E-02	0,2458	3,09E-03	0,0449
1,02E-01	0,2386	6,91E-03	0,0809	1,26E-01	0,2519	4,39E-03	0,0543
1,40E-01	0,2387	7,75E-03	0,0860	1,47E-01	0,2526	4,84E-03	0,0545
2,19E-01	0,2430	8,35E-03	0,0881	2,09E-01	0,2567	6,53E-03	0,0660
2,44E-01	0,2440	9,09E-03	0,0917	2,13E-01	0,2571	8,02E-03	0,0750
2,85E-01	0,2448	9,98E-03	0,0954	2,63E-01	0,2607	8,44E-03	0,0767
3,11E-01	0,2452	1,07E-02	0,1001	3,06E-01	0,2633	9,34E-03	0,0778
3,39E-01	0,2457	1,14E-02	0,1004	3,09E-01	0,2635	9,49E-03	0,0812
3,45E-01	0,2460	1,29E-02	0,1089	3,54E-01	0,2657	1,06E-02	0,0868
3,90E-01	0,2462	1,37E-02	0,1103	4,37E-01	0,2697	1,20E-02	0,0889
4,31E-01	0,2473	1,49E-02	0,1135	4,68E-01	0,2705	1,38E-02	0,0960
4,73E-01	0,2491	1,62E-02	0,1163	5,06E-01	0,2733	1,52E-02	0,0974
5,37E-01	0,2512	1,75E-02	0,1214	5,94E-01	0,2782	1,52E-02	0,1012
5,85E-01	0,2516	1,88E-02	0,1241	6,39E-01	0,2794	1,76E-02	0,1081
6,28E-01	0,2530	2,00E-02	0,1281	6,58E-01	0,2800	1,94E-02	0,1149
6,67E-01	0,2536	2,09E-02	0,1289	7,16E-01	0,2828	2,08E-02	0,1203
7,06E-01	0,2552	2,21E-02	0,1301	7,74E-01	0,2846	2,21E-02	0,1248
7,92E-01	0,2600	2,33E-02	0,1315	8,16E-01	0,2865	2,34E-02	0,1287
8,34E-01	0,2630	2,46E-02	0,1352	8,63E-01	0,2933		
8,73E-01	0,2664	2,59E-02	0,1372				
9,55E-01	0,2807	2,68E-02	0,1389				
9,97E-01	0,3000						

Tabla A.6.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ20-15				AZ20-20			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
2,28E-03	0,2019	1,40E-04	0,0036	1,59E-02	0,1596	1,66E-04	0,0076
2,73E-03	0,2050	4,57E-04	0,0097	5,19E-02	0,2041	3,24E-04	0,0131
2,87E-03	0,2059	1,04E-03	0,0176	8,50E-02	0,2251	4,36E-04	0,0147
4,47E-03	0,2113	1,82E-03	0,0274	1,05E-01	0,2436	9,12E-04	0,0239
8,59E-03	0,2177	2,98E-03	0,0367	1,27E-01	0,2478	1,21E-03	0,0288
9,25E-03	0,2198	3,57E-03	0,0377	1,48E-01	0,2495	1,86E-03	0,0394
2,36E-02	0,2300	4,51E-03	0,0478	1,78E-01	0,2513	2,48E-03	0,0467
3,20E-02	0,2320	5,51E-03	0,0485	2,18E-01	0,2517	2,99E-03	0,0503
6,44E-02	0,2474	5,77E-03	0,0534	2,58E-01	0,2523	3,56E-03	0,0548
1,05E-01	0,2479	6,25E-03	0,0565	2,86E-01	0,2532	3,57E-03	0,0556
1,81E-01	0,2480	7,48E-03	0,0608	3,32E-01	0,2536	4,28E-03	0,0595
2,09E-01	0,2499	8,24E-03	0,0615	3,69E-01	0,2543	4,56E-03	0,0645
2,75E-01	0,2513	8,92E-03	0,0659	4,18E-01	0,2564	5,49E-03	0,0697
2,84E-01	0,2520	1,00E-02	0,0730	4,53E-01	0,2568	6,54E-03	0,0755
3,39E-01	0,2551	1,01E-02	0,0734	5,02E-01	0,2587	6,77E-03	0,0771
4,19E-01	0,2596	1,21E-02	0,0763	5,36E-01	0,2602	7,69E-03	0,0815
4,94E-01	0,2607	1,27E-02	0,0813	5,79E-01	0,2625	8,66E-03	0,0855
5,17E-01	0,2628	1,56E-02	0,0858	6,16E-01	0,2628	9,27E-03	0,0902
5,93E-01	0,2643	1,75E-02	0,0937	6,47E-01	0,2639	1,03E-02	0,0939
6,15E-01	0,2654	1,93E-02	0,1004	6,87E-01	0,2654	1,11E-02	0,0960
6,61E-01	0,2669	2,08E-02	0,1057	7,19E-01	0,2669	1,24E-02	0,1010
7,18E-01	0,2695	2,26E-02	0,1103	7,62E-01	0,2684	1,34E-02	0,1033
7,58E-01	0,2715			8,06E-01	0,2703	1,47E-02	0,1093
7,85E-01	0,2718			8,45E-01	0,2738	1,58E-02	0,1099
				8,81E-01	0,2786	1,65E-02	0,1128
				9,17E-01	0,2830	1,73E-02	0,1151
				9,59E-01	0,2945	1,97E-02	0,1214
				9,87E-01	0,3103	2,21E-02	0,1251
						2,39E-02	0,1301

Tabla A.7.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ20-24				AZ46			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
3,25E-03	0,2022	3,41E-04	0,0079	1,28E-02	0,2779	1,04E-03	0,0445
5,60E-03	0,2029	8,03E-04	0,0147	2,38E-02	0,3264	2,26E-03	0,0577
6,21E-03	0,2098	2,06E-03	0,0265	3,85E-02	0,3409	3,99E-03	0,0730
1,52E-02	0,2170	2,18E-03	0,0269	5,80E-02	0,3529	5,60E-03	0,0835
1,96E-02	0,2198	4,12E-03	0,0400	8,03E-02	0,3591	7,11E-03	0,0932
2,59E-02	0,2249	5,57E-03	0,0465	1,04E-01	0,3642	8,70E-03	0,1030
6,16E-02	0,2317	5,66E-03	0,0508	1,27E-01	0,3715	1,00E-02	0,1092
8,19E-02	0,2394	7,58E-03	0,0587	1,50E-01	0,3746	1,13E-02	0,1134
1,14E-01	0,2522	7,67E-03	0,0623	1,57E-01	0,3747	1,38E-02	0,1210
2,32E-01	0,2538	9,29E-03	0,0680	1,78E-01	0,3772	1,56E-02	0,1259
2,33E-01	0,2540	1,05E-02	0,0702	2,29E-01	0,3776	1,81E-02	0,1329
3,26E-01	0,2565	1,10E-02	0,0706	2,55E-01	0,3792	1,97E-02	0,1363
3,31E-01	0,2603	1,19E-02	0,0767	2,78E-01	0,3794	2,19E-02	0,1384
3,76E-01	0,2609	1,32E-02	0,0780	3,24E-01	0,3828	2,48E-02	0,1426
3,96E-01	0,2631	1,34E-02	0,0805	3,79E-01	0,3852		
4,45E-01	0,2655	1,56E-02	0,0912	4,23E-01	0,3867		
5,61E-01	0,2671	1,70E-02	0,0917	4,85E-01	0,3881		
5,89E-01	0,2677	1,71E-02	0,0984	5,51E-01	0,3989		
7,23E-01	0,2691	1,98E-02	0,1045	6,05E-01	0,4000		
7,32E-01	0,2719	2,15E-02	0,1132	6,92E-01	0,4085		
8,69E-01	0,2786	2,34E-02	0,1190	7,73E-01	0,4160		
9,33E-01	0,2879	2,47E-02	0,1232	8,15E-01	0,4247		
		2,60E-02	0,1271	8,41E-01	0,4310		
				8,83E-01	0,4440		

Tabla A.8.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ46-0,5		AZ46-1			
N ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
4,33E-03	0,2900	7,59E-03	0,3461	1,30E-03	0,0179
5,43E-03	0,2951	1,29E-02	0,3523	2,93E-03	0,0336
6,35E-03	0,2981	1,86E-02	0,3566	4,31E-03	0,0442
1,80E-02	0,3192	2,89E-02	0,3583	5,90E-03	0,0551
3,87E-02	0,3346	4,40E-02	0,3622	7,36E-03	0,0633
6,65E-02	0,3444	7,40E-02	0,3660	8,79E-03	0,0685
6,98E-02	0,3448	9,50E-02	0,3684	9,07E-03	0,0710
1,14E-01	0,3536	1,14E-01	0,3704	9,79E-03	0,0772
1,54E-01	0,3576	1,52E-01	0,3722	1,13E-02	0,0845
1,72E-01	0,3609	1,93E-01	0,3766	1,39E-02	0,0942
1,89E-01	0,3620	2,37E-01	0,3837	1,57E-02	0,0998
2,27E-01	0,3664	3,24E-01	0,3877	1,69E-02	0,1048
2,70E-01	0,3701	3,58E-01	0,3900	1,79E-02	0,1098
3,16E-01	0,3739	4,27E-01	0,3947	1,93E-02	0,1169
3,62E-01	0,3776	4,79E-01	0,3993	2,07E-02	0,1234
4,09E-01	0,3811	5,33E-01	0,4024	2,28E-02	0,1297
4,34E-01	0,3822	5,89E-01	0,4055	2,38E-02	0,1340
4,53E-01	0,3846	6,32E-01	0,4069	2,52E-02	0,1361
4,93E-01	0,3877	6,97E-01	0,4086		
5,39E-01	0,3903	7,42E-01	0,4111		
5,61E-01	0,3919	7,49E-01	0,4117		
5,92E-01	0,3947	7,97E-01	0,4210		
6,40E-01	0,3995	8,37E-01	0,4256		
6,97E-01	0,4053	8,71E-01	0,4286		
7,46E-01	0,4127	9,29E-01	0,4365		
7,90E-01	0,4194				
8,23E-01	0,4277				
8,43E-01	0,4327				
8,74E-01	0,4431				

Tabla A.9.- Datos de las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ46-2				AZ46-3			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
2,00E-02	0,2654	5,45E-04	0,0096	1,46E-02	0,3202	3,70E-04	0,0070
3,26E-02	0,3080	1,53E-03	0,0212	3,47E-02	0,3231	1,19E-03	0,0175
8,03E-02	0,3359	2,56E-03	0,0313	3,88E-02	0,3280	2,14E-03	0,0291
1,00E-01	0,3439	3,46E-03	0,0402	6,94E-02	0,3349	3,09E-03	0,0366
1,20E-01	0,3518	3,62E-03	0,0411	8,67E-02	0,3402	3,46E-03	0,0406
1,54E-01	0,3669	5,03E-03	0,0523	1,16E-01	0,3447	4,65E-03	0,0491
1,78E-01	0,3804	6,25E-03	0,0603	1,41E-01	0,3500	5,41E-03	0,0577
2,09E-01	0,3817	7,67E-03	0,0665	1,58E-01	0,3592	6,93E-03	0,0641
2,21E-01	0,3830	7,84E-03	0,0691	2,39E-01	0,3612	6,96E-03	0,0660
2,88E-01	0,3840	9,02E-03	0,0757	3,02E-01	0,3675	8,25E-03	0,0722
3,32E-01	0,3844	1,04E-02	0,0837	3,62E-01	0,3730	9,15E-03	0,0777
3,85E-01	0,3858	1,04E-02	0,0844	4,26E-01	0,3786	9,61E-03	0,0803
4,24E-01	0,3875	1,16E-02	0,0906	4,91E-01	0,3837	1,09E-02	0,0861
4,71E-01	0,3889	1,29E-02	0,0952	6,93E-01	0,4040	1,17E-02	0,0875
4,78E-01	0,3902	1,31E-02	0,0969	7,76E-01	0,4148	1,21E-02	0,0930
5,28E-01	0,3927	1,47E-02	0,1026	8,24E-01	0,4221	1,37E-02	0,0993
5,80E-01	0,3988	1,62E-02	0,1102	8,84E-01	0,4364	1,48E-02	0,1026
6,20E-01	0,4047	1,79E-02	0,1155			1,63E-02	0,1105
6,28E-01	0,4061	1,89E-02	0,1207			1,68E-02	0,1128
6,66E-01	0,4110	2,05E-02	0,1266			1,81E-02	0,1175
7,01E-01	0,4178	2,18E-02	0,1330			1,93E-02	0,1251
						1,95E-02	0,1273
						2,11E-02	0,1303
						2,16E-02	0,1324
						2,24E-02	0,1371
						2,38E-02	0,1410
						2,43E-02	0,1420
						2,55E-02	0,1452
						2,59E-02	0,1458

Tabla A.10.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ46-4				AZ46-5			
N ₂		CO ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
2,93E-03	0,2633	6,42E-04	0,0125	9,93E-03	0,3130	9,40E-04	0,0172
1,00E-02	0,2890	2,02E-03	0,0293	2,24E-02	0,3250	2,38E-03	0,0332
2,15E-02	0,3037	3,75E-03	0,0455	3,98E-02	0,3256	3,60E-03	0,0444
6,57E-02	0,3248	4,32E-03	0,0531	6,01E-02	0,3279	4,74E-03	0,0527
1,11E-01	0,3344	5,58E-03	0,0582	7,96E-02	0,3343	6,45E-03	0,0643
1,43E-01	0,3458	7,21E-03	0,0695	9,08E-02	0,3389	9,27E-03	0,0814
1,59E-01	0,3606	7,29E-03	0,0703	1,11E-01	0,3406	1,04E-02	0,0890
2,29E-01	0,3621	8,72E-03	0,0771	1,29E-01	0,3426	1,07E-02	0,0900
2,68E-01	0,3667	8,96E-03	0,0810	1,46E-01	0,3486	1,07E-02	0,0914
3,35E-01	0,3730	9,99E-03	0,0848	1,58E-01	0,3496	1,18E-02	0,0960
3,66E-01	0,3767	1,00E-02	0,0857	1,72E-01	0,3595	1,26E-02	0,1011
4,11E-01	0,3804	1,18E-02	0,0961	2,06E-01	0,3611	1,36E-02	0,1041
4,35E-01	0,3817	1,44E-02	0,1078	2,10E-01	0,3652	1,41E-02	0,1065
4,88E-01	0,3824	1,53E-02	0,1107	2,64E-01	0,3680	1,56E-02	0,1119
5,38E-01	0,3840	1,62E-02	0,1162	3,25E-01	0,3724	1,58E-02	0,1139
5,90E-01	0,3863	1,75E-02	0,1235	3,56E-01	0,3754	1,82E-02	0,1236
6,42E-01	0,3880	1,78E-02	0,1235	3,98E-01	0,3821	1,89E-02	0,1257
6,69E-01	0,3888	1,87E-02	0,1289	4,61E-01	0,3837	2,00E-02	0,1281
7,04E-01	0,3979	1,97E-02	0,1295	5,15E-01	0,3900	2,14E-02	0,1325
7,39E-01	0,4130	1,99E-02	0,1313	5,32E-01	0,3909	2,28E-02	0,1378
7,59E-01	0,4284	2,11E-02	0,1333	5,68E-01	0,3947		
7,80E-01	0,4328	2,22E-02	0,1365	6,40E-01	0,4014		
7,96E-01	0,4608	2,33E-02	0,1392	7,47E-01	0,4143		
8,06E-01	0,4654			8,15E-01	0,4284		
8,22E-01	0,4854			8,51E-01	0,4362		
8,42E-01	0,5041			9,00E-01	0,4595		
8,55E-01	0,5185						
8,66E-01	0,5295						

Tabla A.11.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

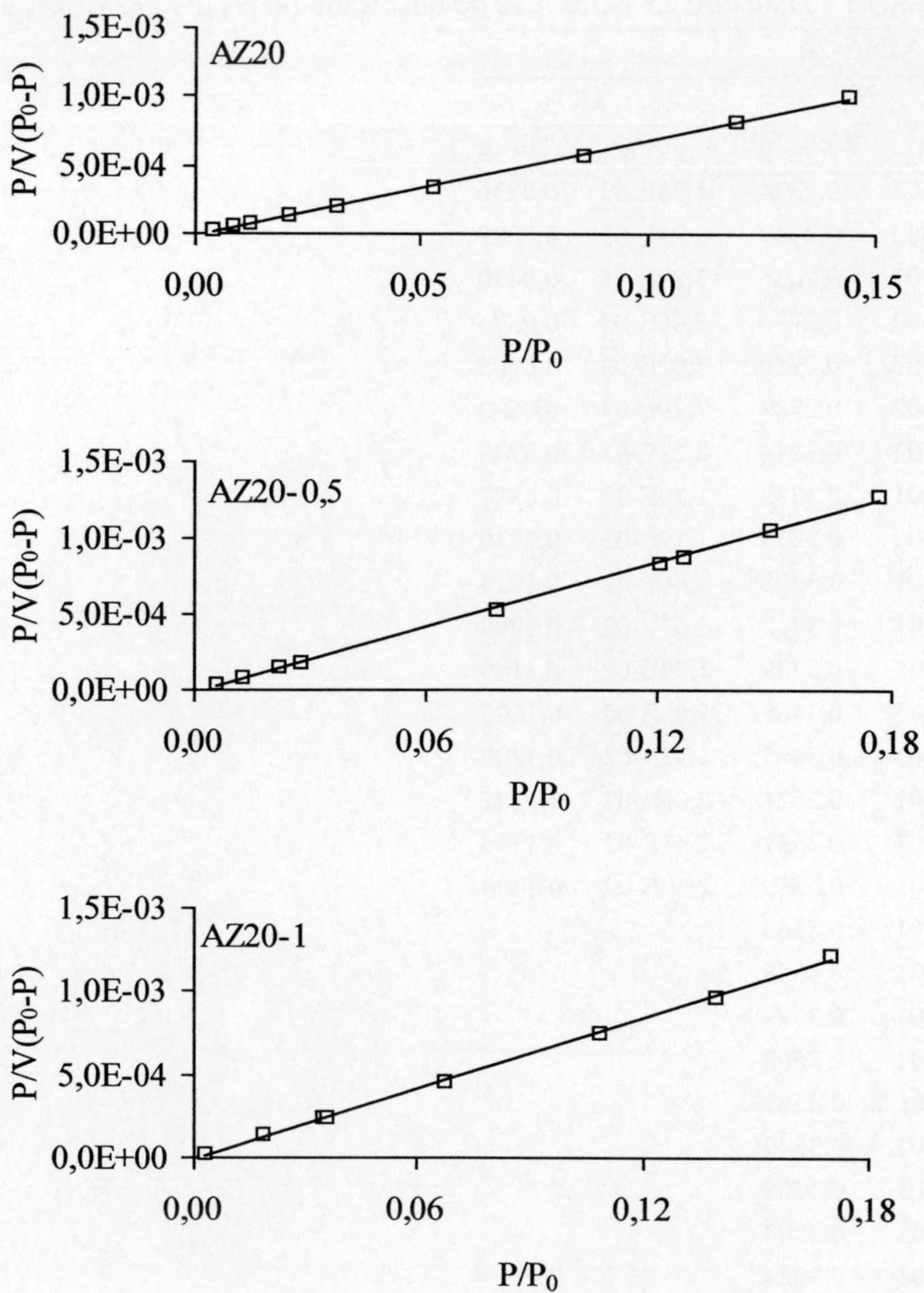
AZ46-6		AZ46-10			
N ₂		N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
2,79E-03	0,2694	7,60E-03	0,2508	4,87E-04	0,0115
4,35E-03	0,2788	3,11E-02	0,2675	1,16E-03	0,0221
8,18E-03	0,2914	5,46E-02	0,3064	2,21E-03	0,0339
1,37E-02	0,3018	1,02E-01	0,3236	3,60E-03	0,0455
2,05E-02	0,3102	1,07E-01	0,3291	4,86E-03	0,0547
2,47E-02	0,3123	1,29E-01	0,3400	6,19E-03	0,0629
9,71E-02	0,3379	1,61E-01	0,3472	7,62E-03	0,0710
1,04E-01	0,3386	1,73E-01	0,3490	8,39E-03	0,0756
1,43E-01	0,3426	2,77E-01	0,3506	8,92E-03	0,0776
1,64E-01	0,3450	3,39E-01	0,3522	1,01E-02	0,0843
1,85E-01	0,3475	3,40E-01	0,3532	1,15E-02	0,0907
2,31E-01	0,3518	3,96E-01	0,3579	1,36E-02	0,0990
2,81E-01	0,3567	4,48E-01	0,3630	1,63E-02	0,1103
2,86E-01	0,3576	5,08E-01	0,3686	1,77E-02	0,1162
3,41E-01	0,3601	5,77E-01	0,3759	1,93E-02	0,1244
3,60E-01	0,3630	5,97E-01	0,3772	2,06E-02	0,1305
4,36E-01	0,3682	6,18E-01	0,3807	2,20E-02	0,1359
5,34E-01	0,3760	7,30E-01	0,3926	2,36E-02	0,1405
5,49E-01	0,3765	7,99E-01	0,4072	2,47E-02	0,1427
6,27E-01	0,3837	8,57E-01	0,4257		
6,51E-01	0,3854	9,08E-01	0,4521		
6,68E-01	0,3871				
6,98E-01	0,3910				
7,55E-01	0,3976				
7,89E-01	0,4031				
8,36E-01	0,4125				

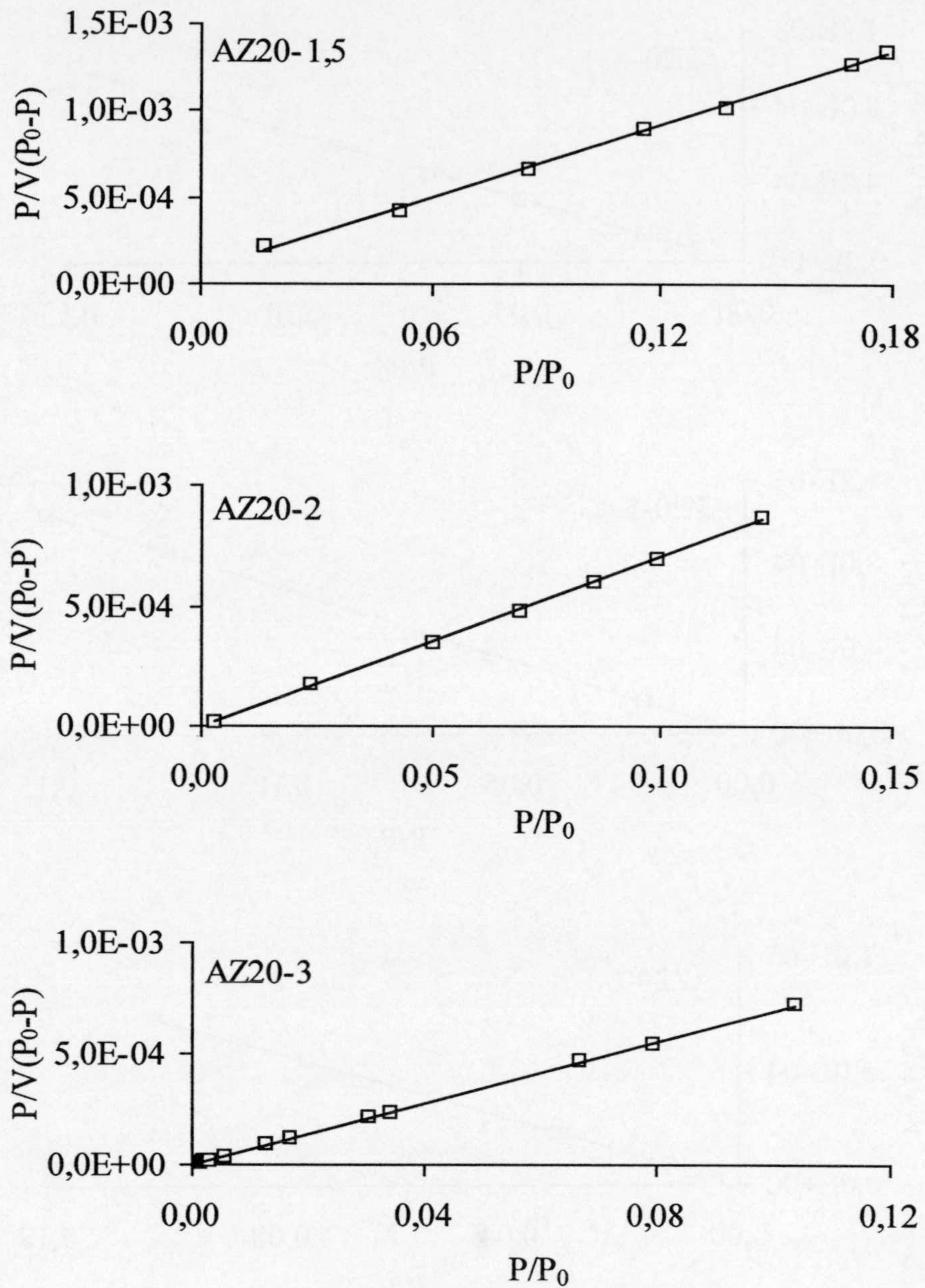
Tabla A.12.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

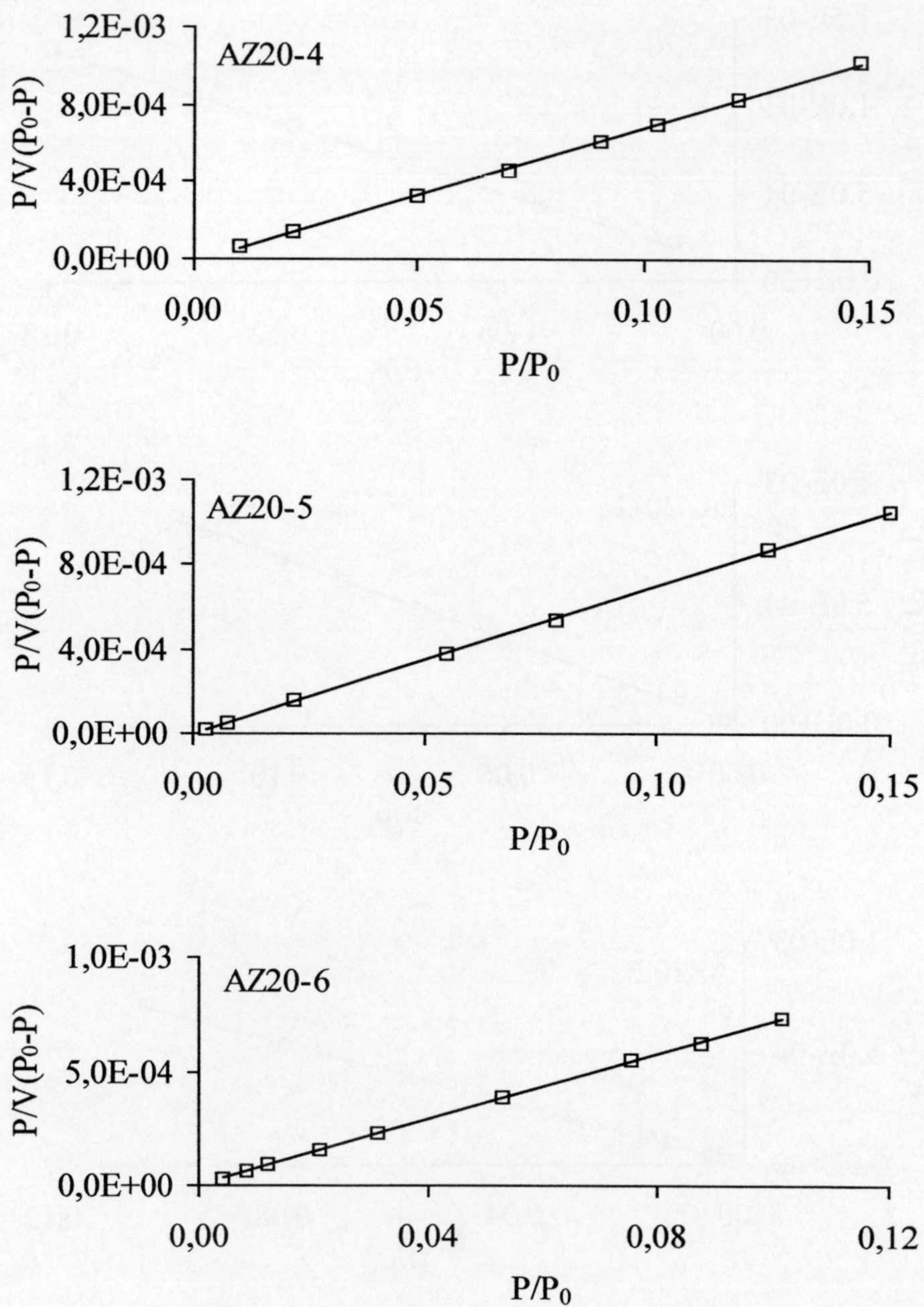
AZ46-15		AZ46-20	
N ₂		N ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
2,49E-02	0,3339	9,61E-03	0,2324
6,92E-02	0,3345	1,42E-02	0,2443
9,10E-02	0,3361	2,31E-02	0,2635
1,07E-01	0,3385	4,31E-02	0,2796
1,28E-01	0,3414	6,58E-02	0,2950
1,44E-01	0,3446	6,88E-02	0,2989
1,64E-01	0,3464	1,06E-01	0,3244
1,76E-01	0,3487	1,42E-01	0,3332
1,90E-01	0,3570	1,56E-01	0,3373
3,25E-01	0,3663	1,74E-01	0,3398
3,56E-01	0,3689	2,19E-01	0,3412
3,98E-01	0,3708	2,81E-01	0,3439
4,61E-01	0,3777	2,85E-01	0,3465
5,15E-01	0,3805	3,61E-01	0,3485
5,32E-01	0,3848	4,19E-01	0,3521
5,68E-01	0,3857	4,61E-01	0,3537
6,40E-01	0,3892	5,09E-01	0,3559
7,47E-01	0,4010	5,40E-01	0,3563
8,15E-01	0,4138	5,65E-01	0,3596
8,51E-01	0,4206	5,75E-01	0,3599
9,00E-01	0,4409	5,88E-01	0,3602
		6,15E-01	0,3621
		6,47E-01	0,3640
		6,89E-01	0,3706
		7,09E-01	0,3800
		8,13E-01	0,3924
		8,44E-01	0,3977

Tabla A.13.- Datos de las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

AZ46-24			
N ₂		CO ₂	
P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)	P/P ₀	V(cm ³ .g ⁻¹)
9,61E-03	0,2324	1,38E-03	0,0236
1,42E-02	0,2443	2,24E-03	0,0329
2,31E-02	0,2635	3,89E-03	0,0470
4,31E-02	0,2796	5,46E-03	0,0576
6,58E-02	0,2950	7,02E-03	0,0665
6,88E-02	0,2989	7,29E-03	0,0682
1,06E-01	0,3244	8,23E-03	0,0745
1,42E-01	0,3332	1,10E-02	0,0877
1,56E-01	0,3373	1,19E-02	0,0910
1,74E-01	0,3398	1,46E-02	0,1026
2,19E-01	0,3412	1,63E-02	0,1099
2,81E-01	0,3439	1,74E-02	0,1149
2,85E-01	0,3465	1,90E-02	0,1206
3,61E-01	0,3485	1,92E-02	0,1208
4,19E-01	0,3521	2,08E-02	0,1247
4,61E-01	0,3537	2,45E-02	0,1374
5,09E-01	0,3559	2,59E-02	0,1403
5,40E-01	0,3563		
5,65E-01	0,3596		
5,75E-01	0,3599		
5,88E-01	0,3602		
6,15E-01	0,3621		
6,47E-01	0,3640		
6,89E-01	0,3706		
7,09E-01	0,3800		
8,13E-01	0,3924		
8,44E-01	0,3977		

Figura A.1.- Aplicación del método BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K

Figura A.2.- Aplicación del método BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K

Figura A.3.- Aplicación del método BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K

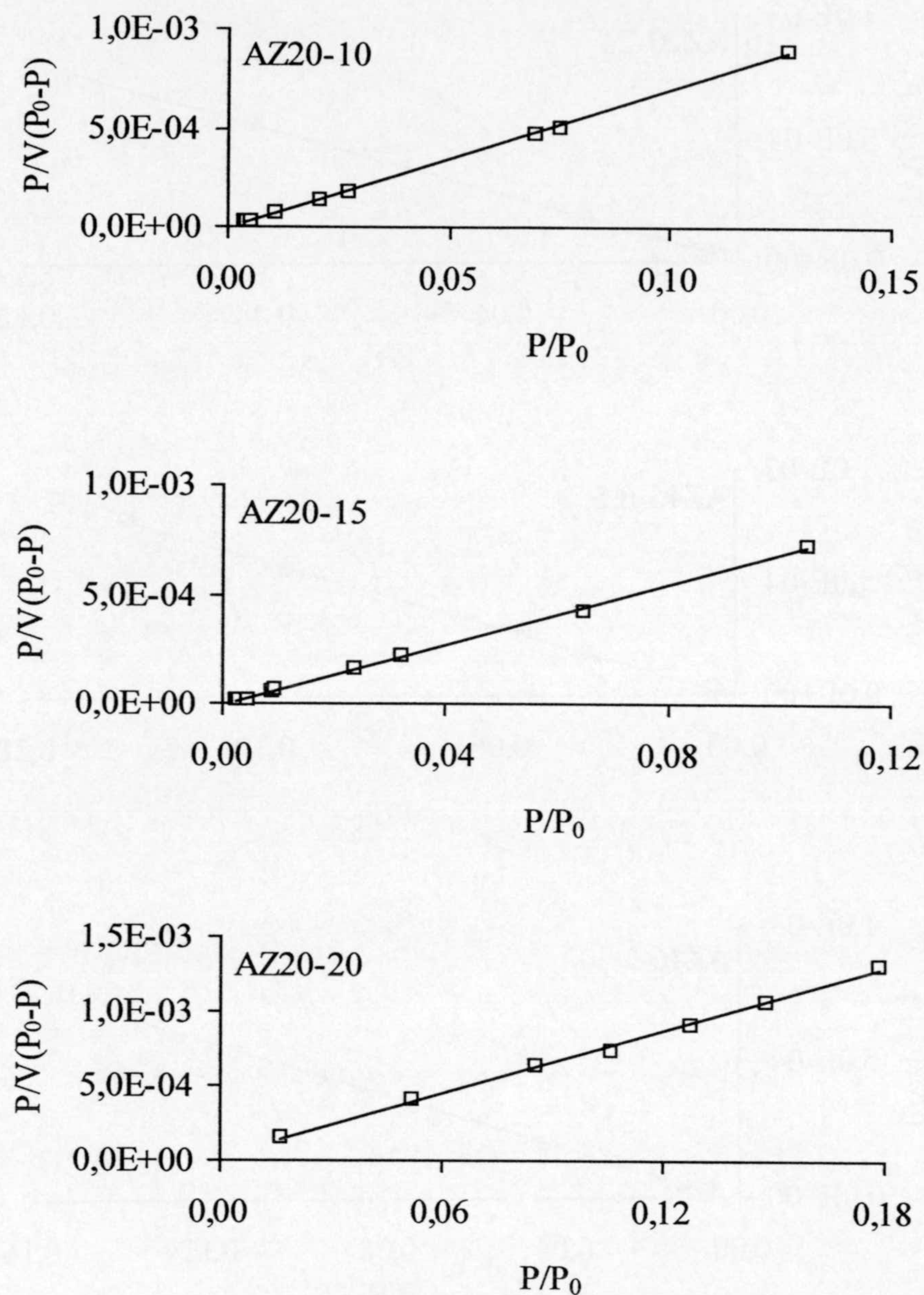
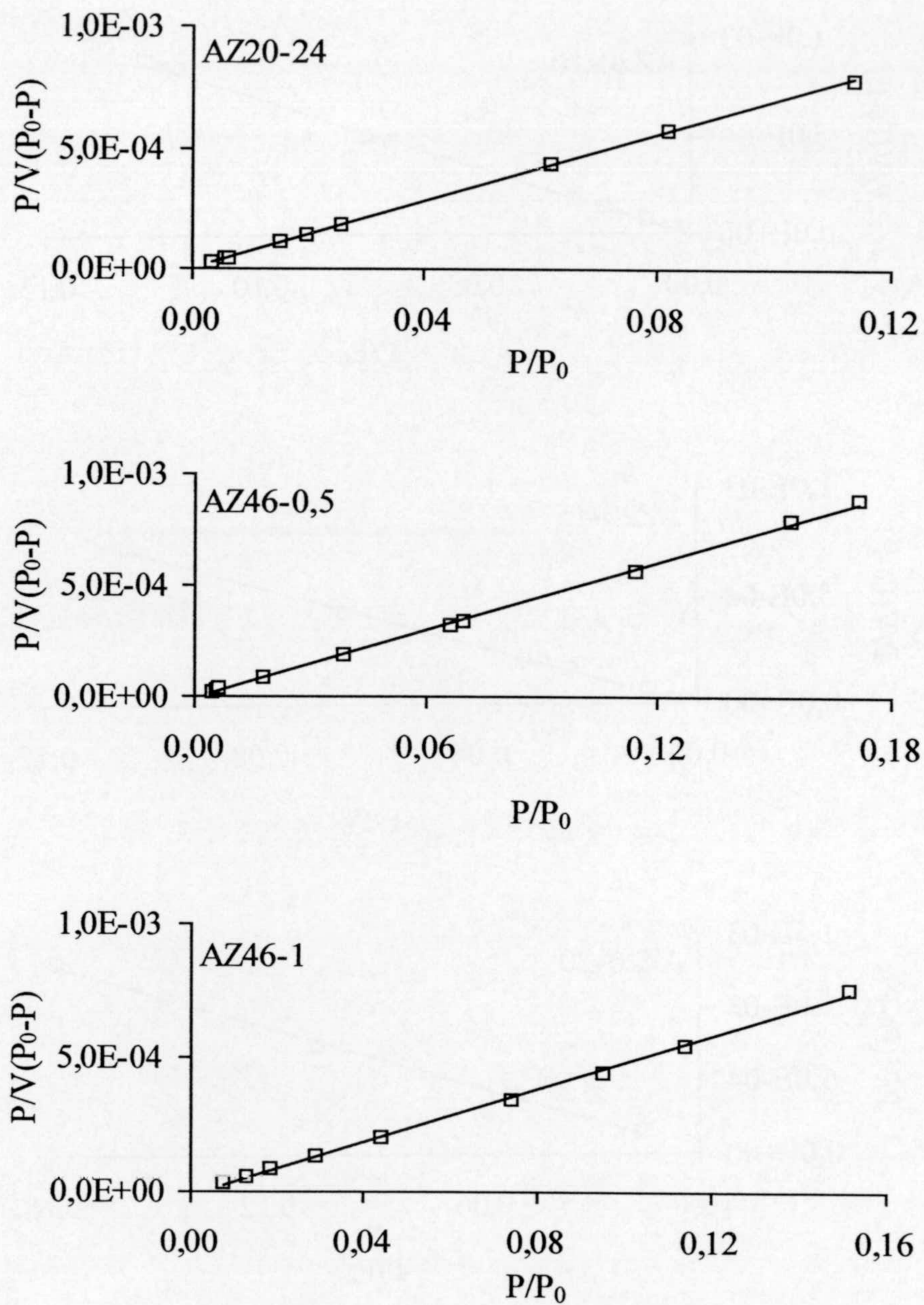
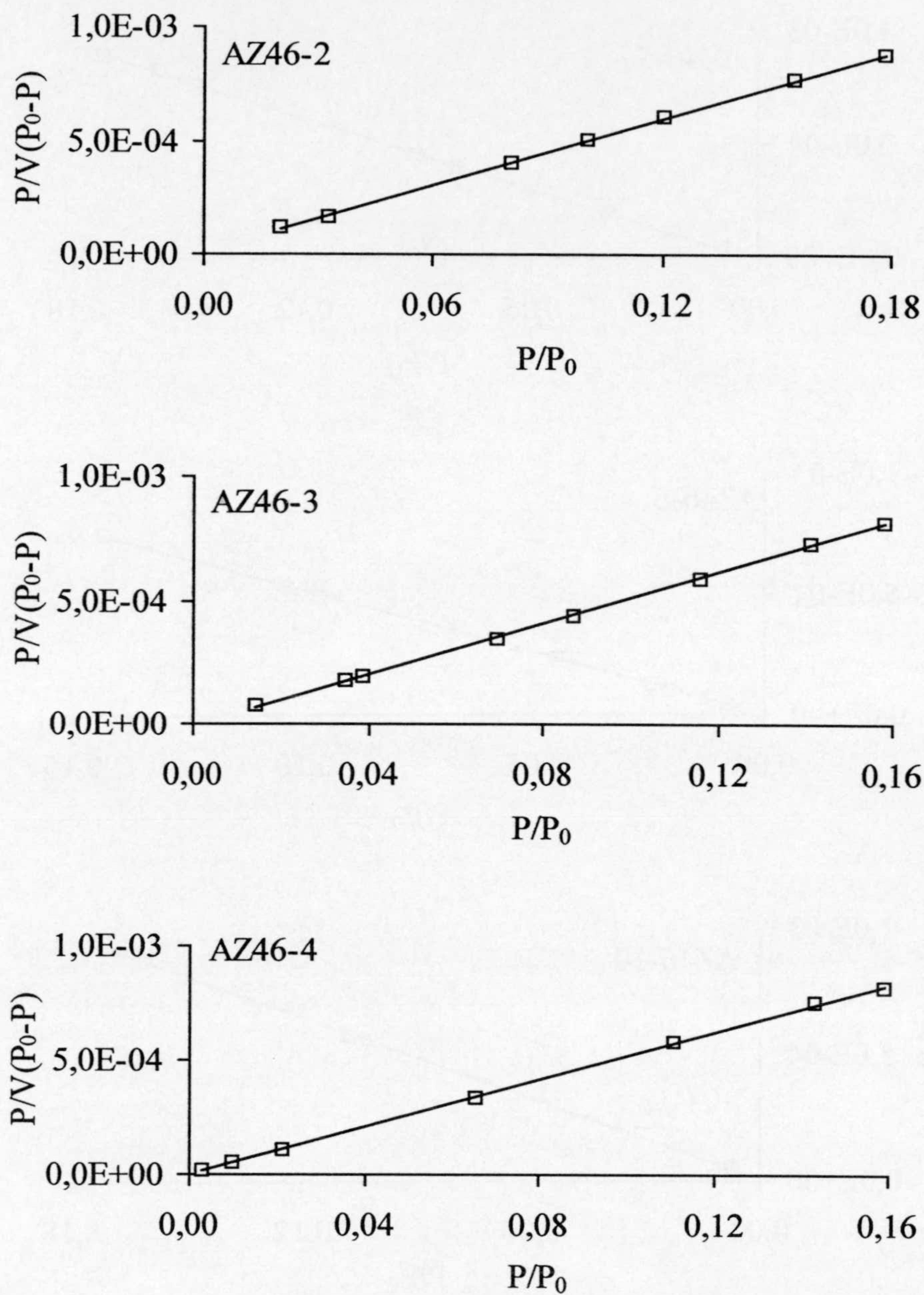


Figura A.4.- Aplicación del método BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K

Figura A.5.- Aplicación del método BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K

Figura A.6.- Aplicación del método BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K

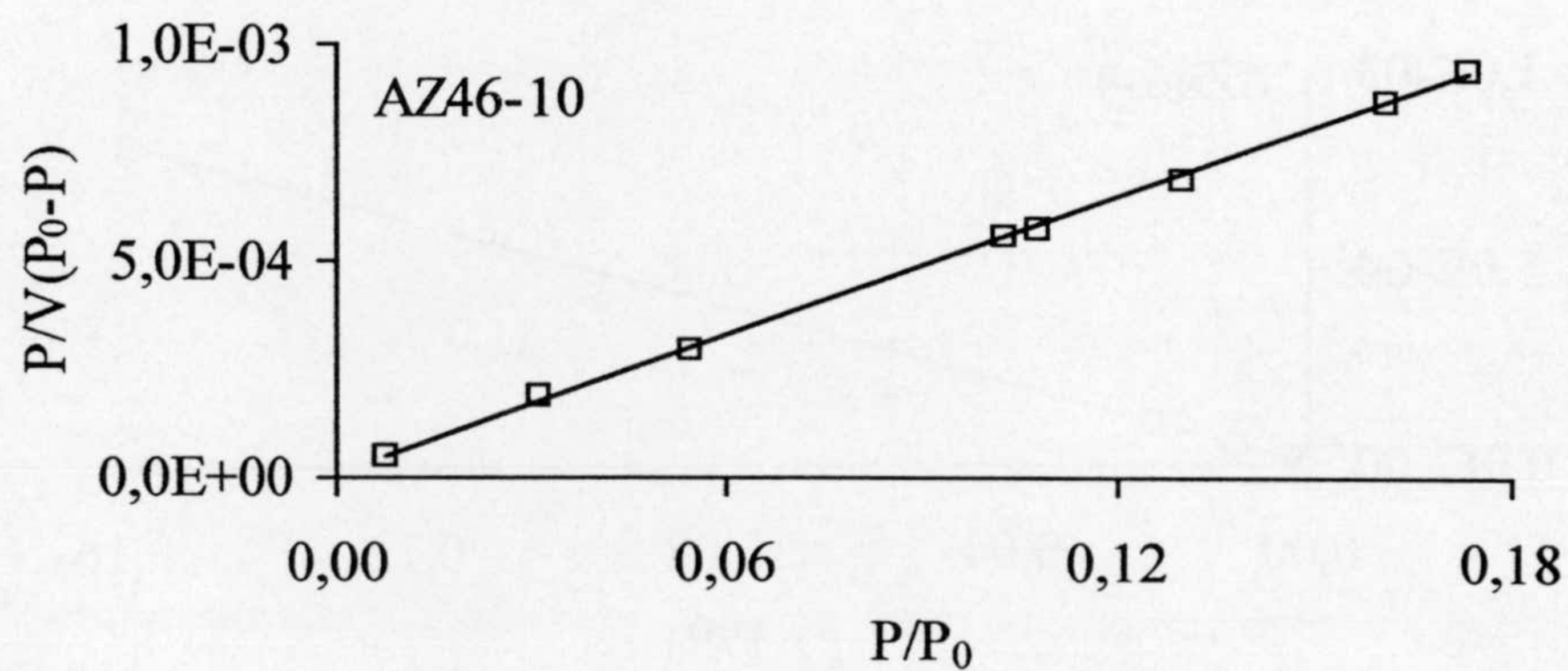
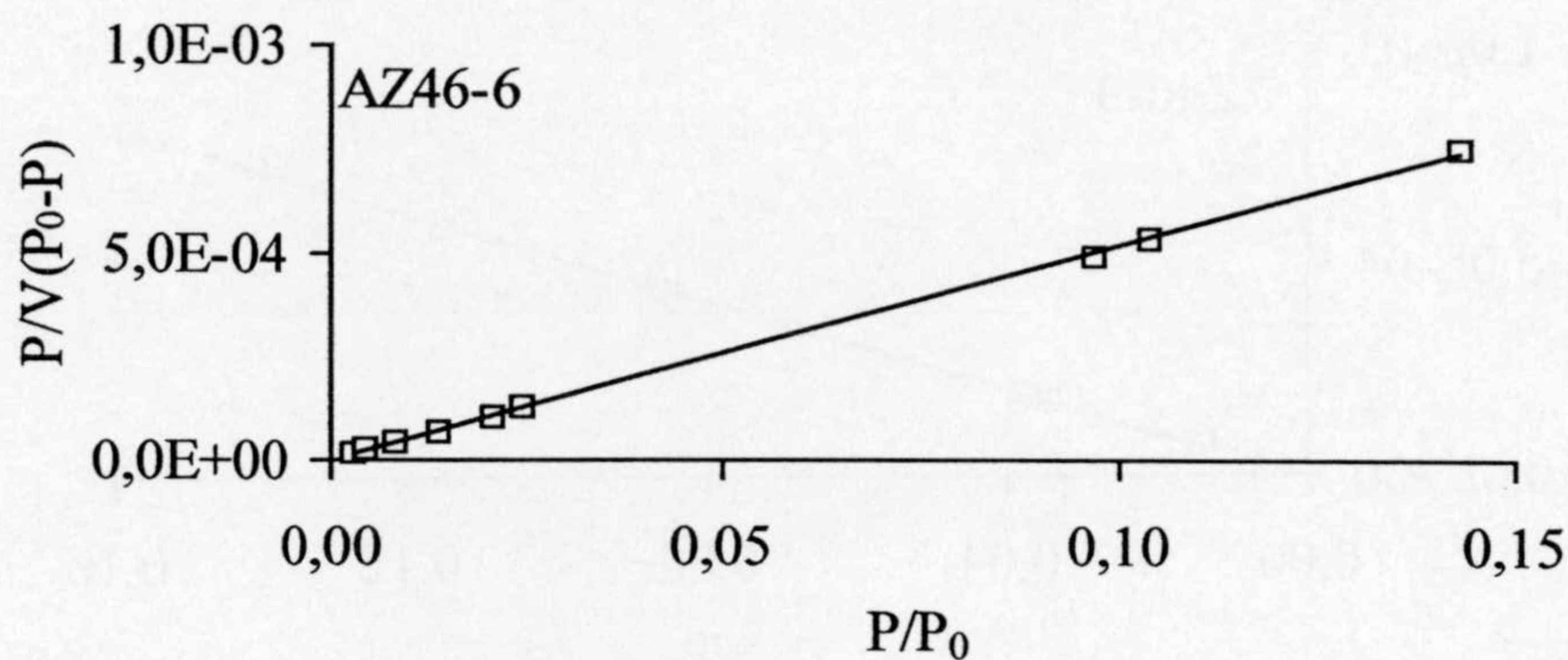
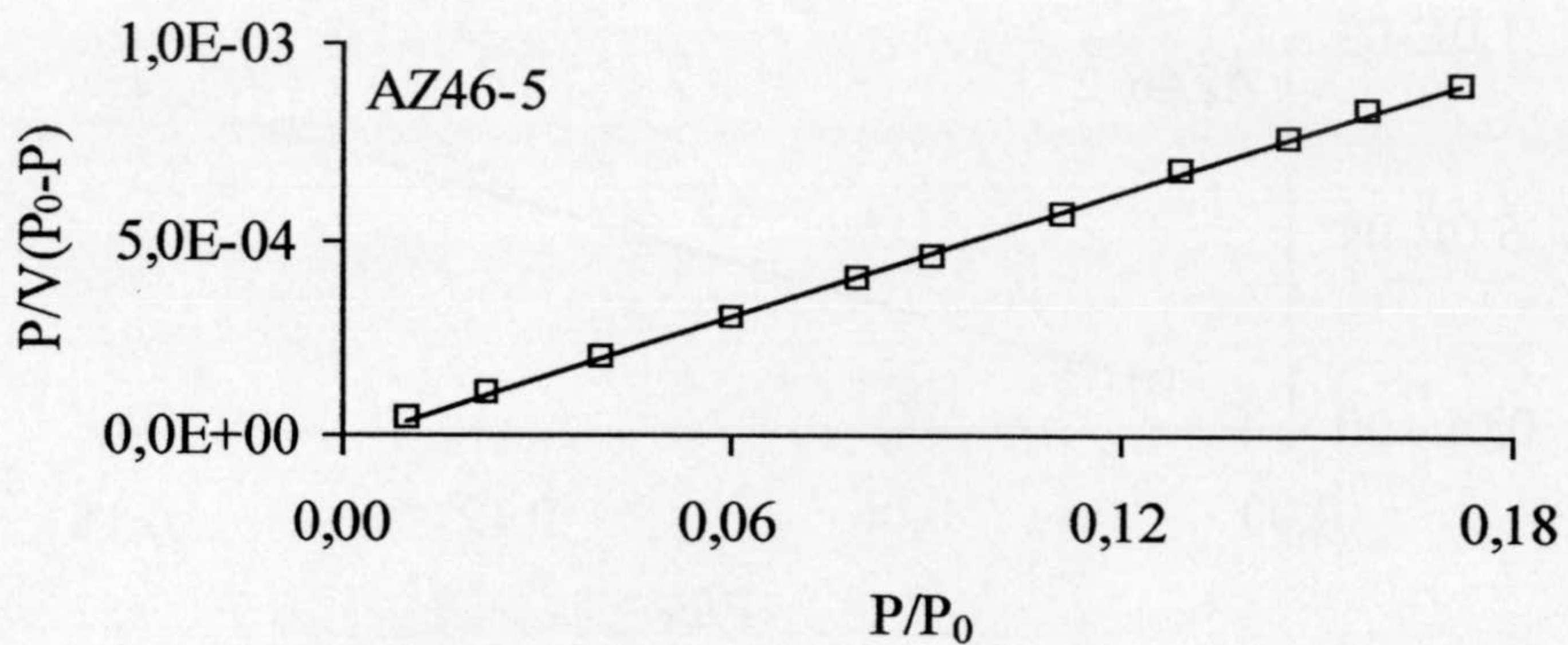
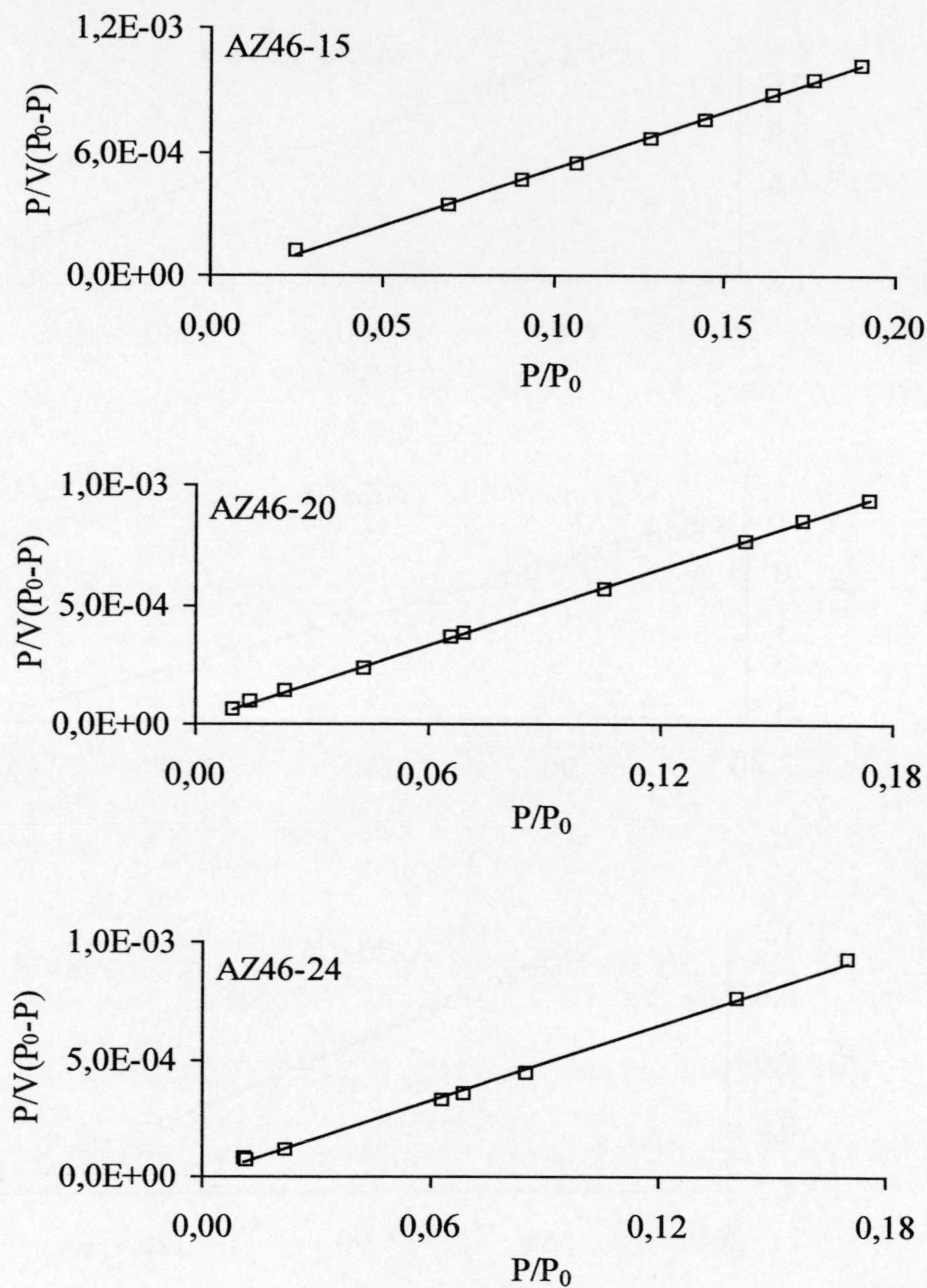


Figura A.7.- Aplicación del método BET a los datos de adsorción de N₂ a 77 K.

Figura A.8.- Aplicación del método BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K

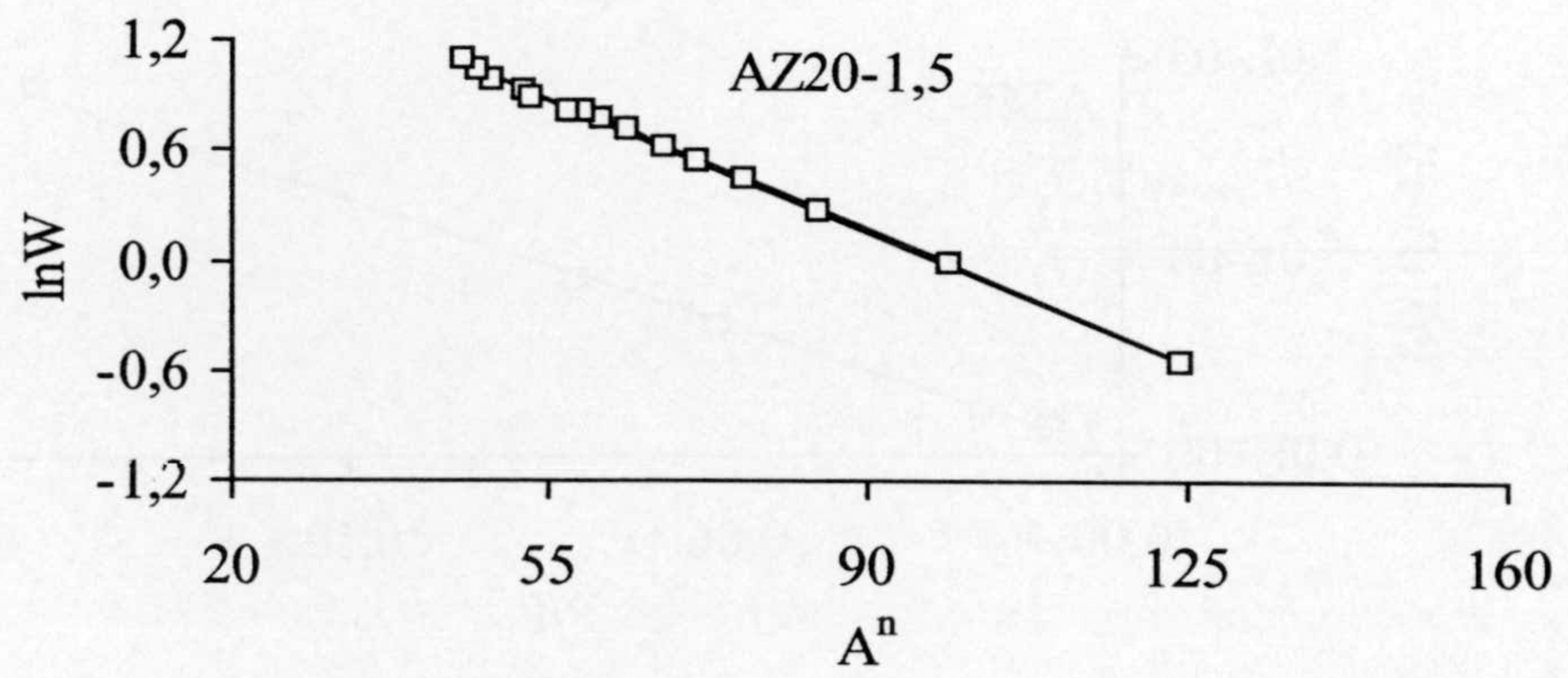
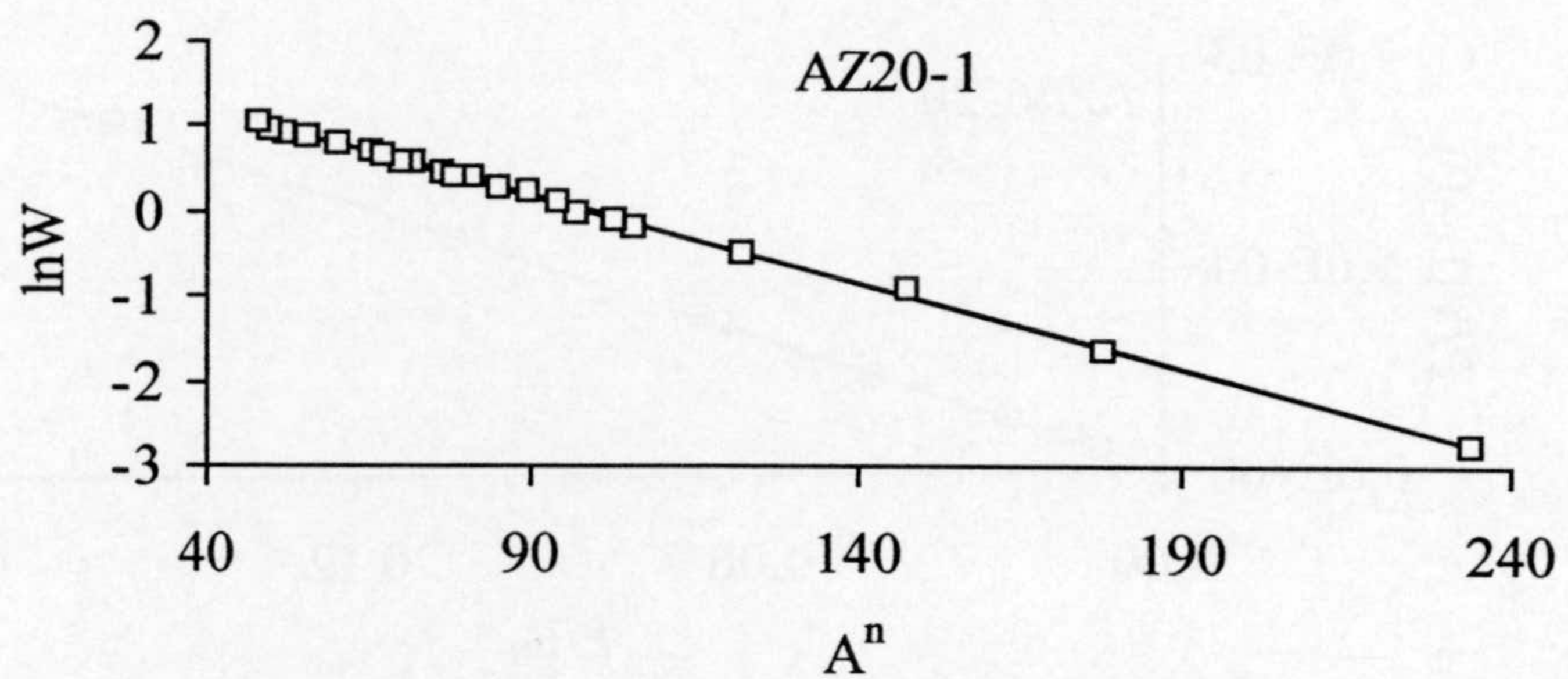
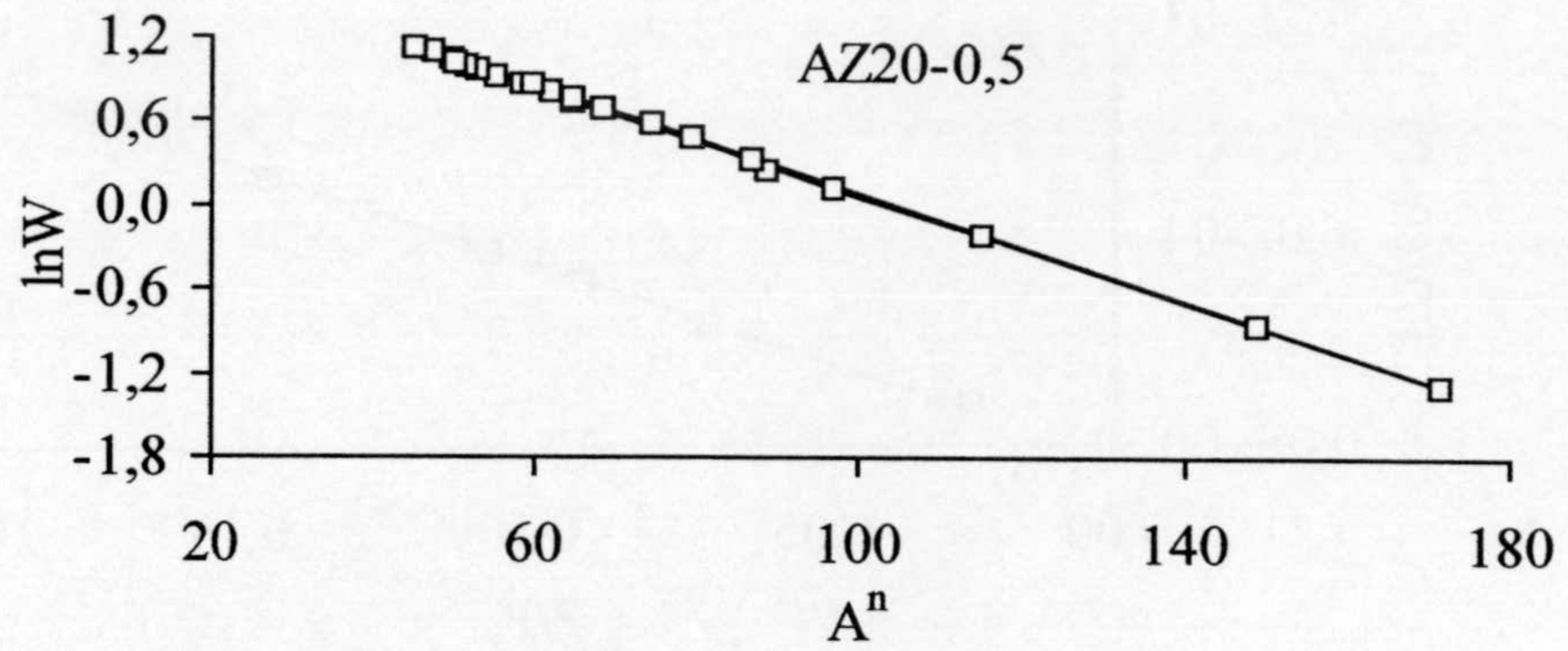


Figura A.9.- Aplicación de la ecuación de DA a los datos de adsorción de CO₂ a 273 K

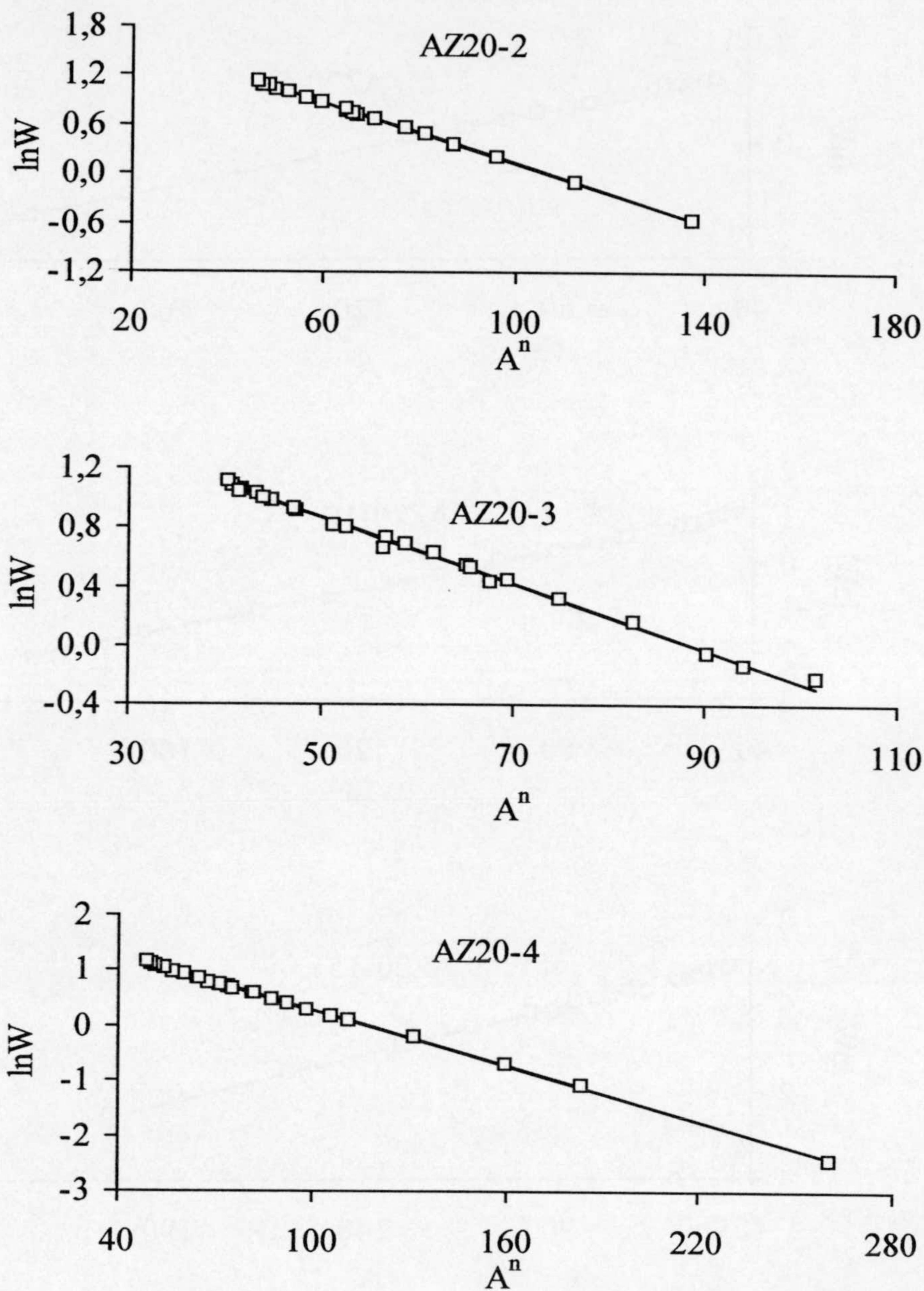


Figura A.10.- Aplicación de la ecuación de DA a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K

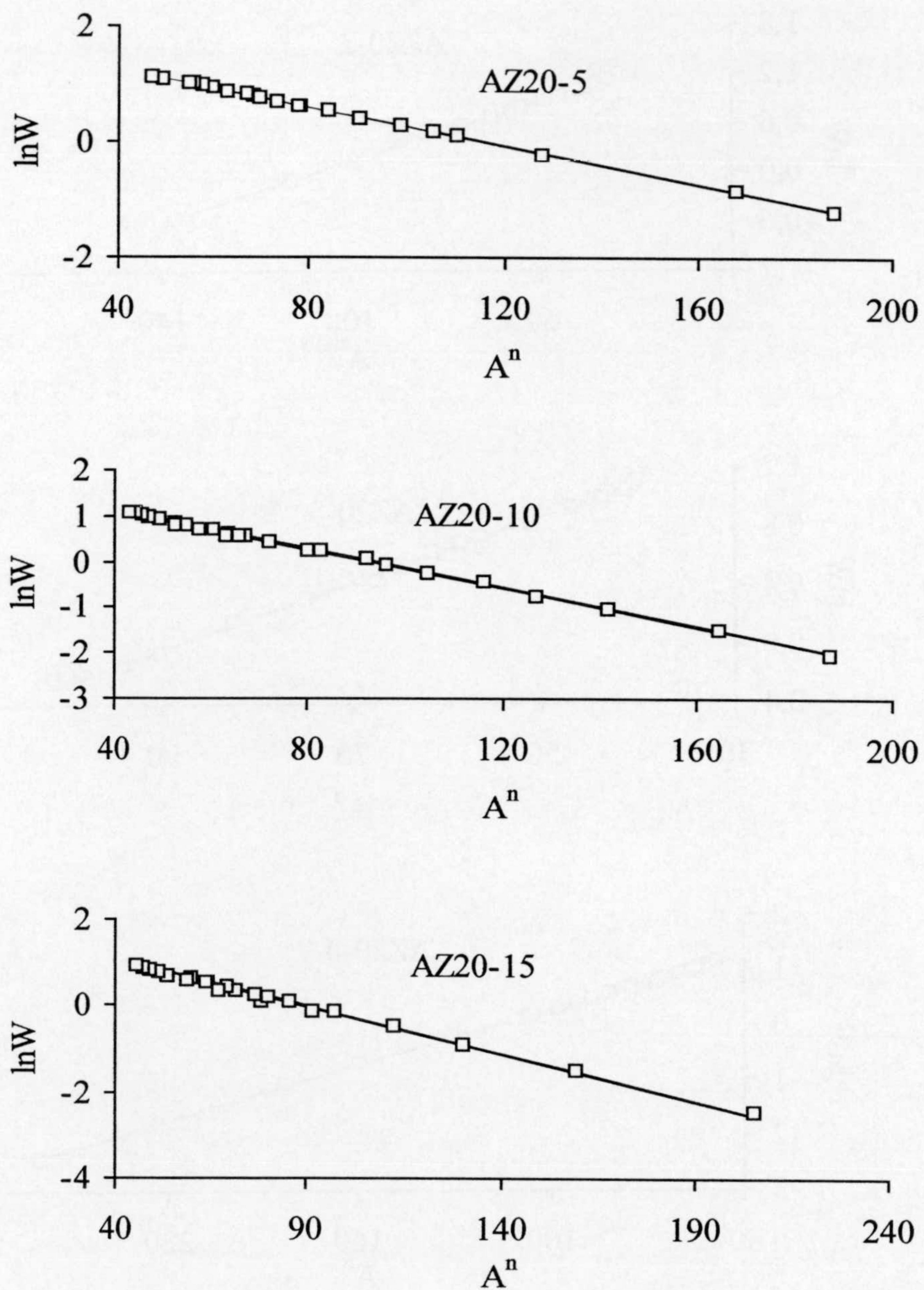


Figura A.11.- Aplicación de la ecuación de DA a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K

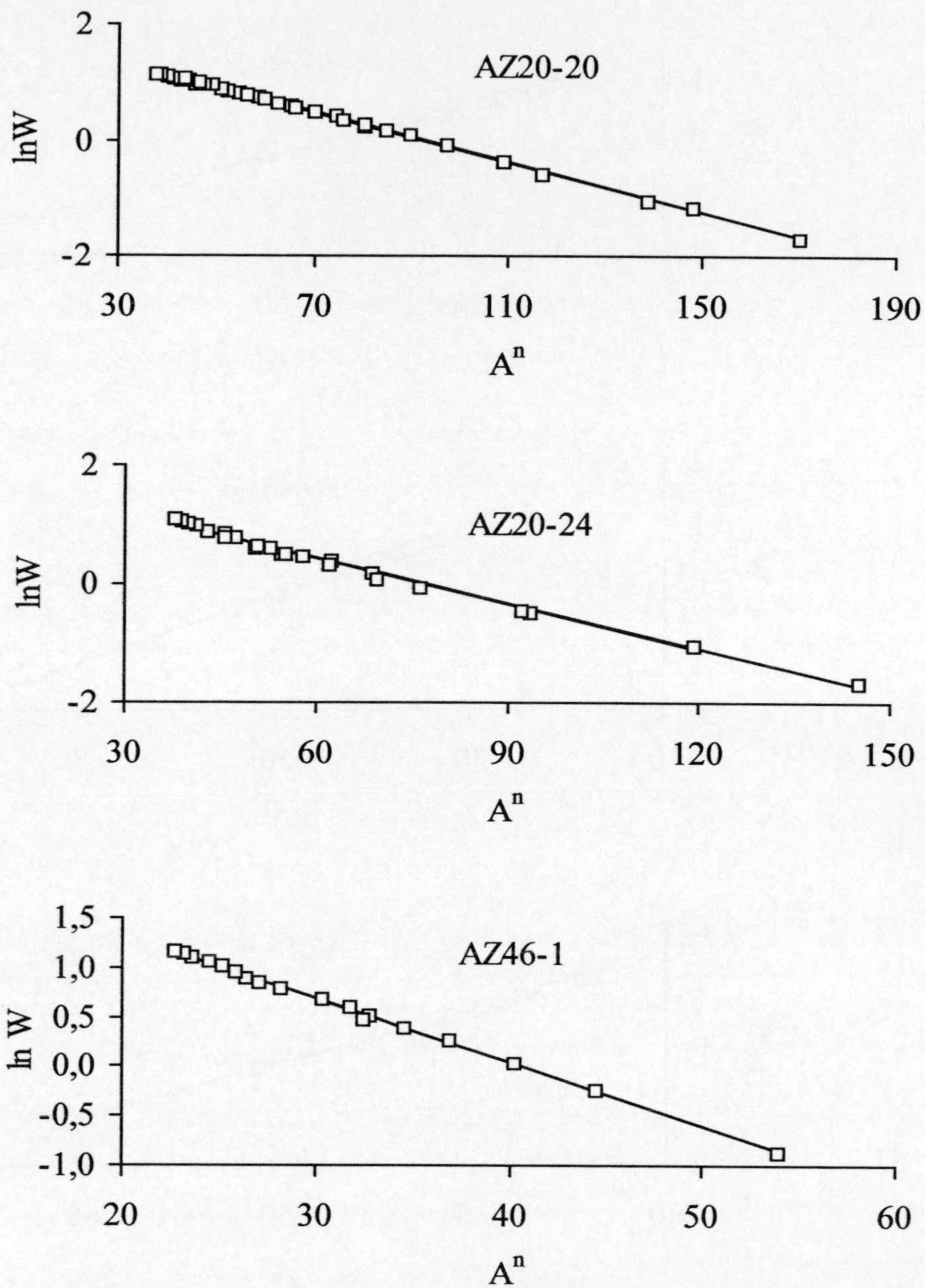


Figura A.12.- Aplicación de la ecuación de DA a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K

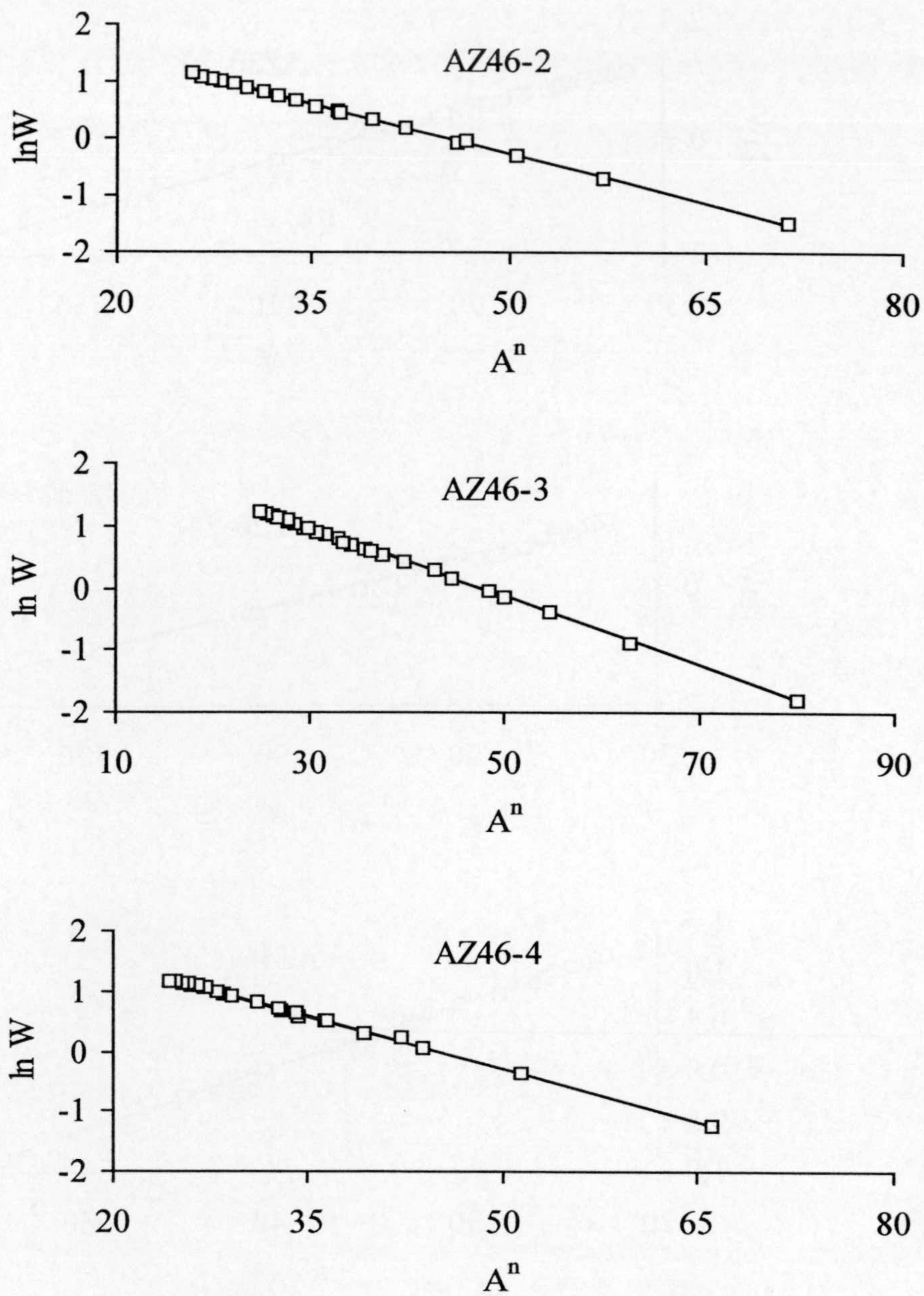


Figura A.13.- Aplicación de la ecuación de DA a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K

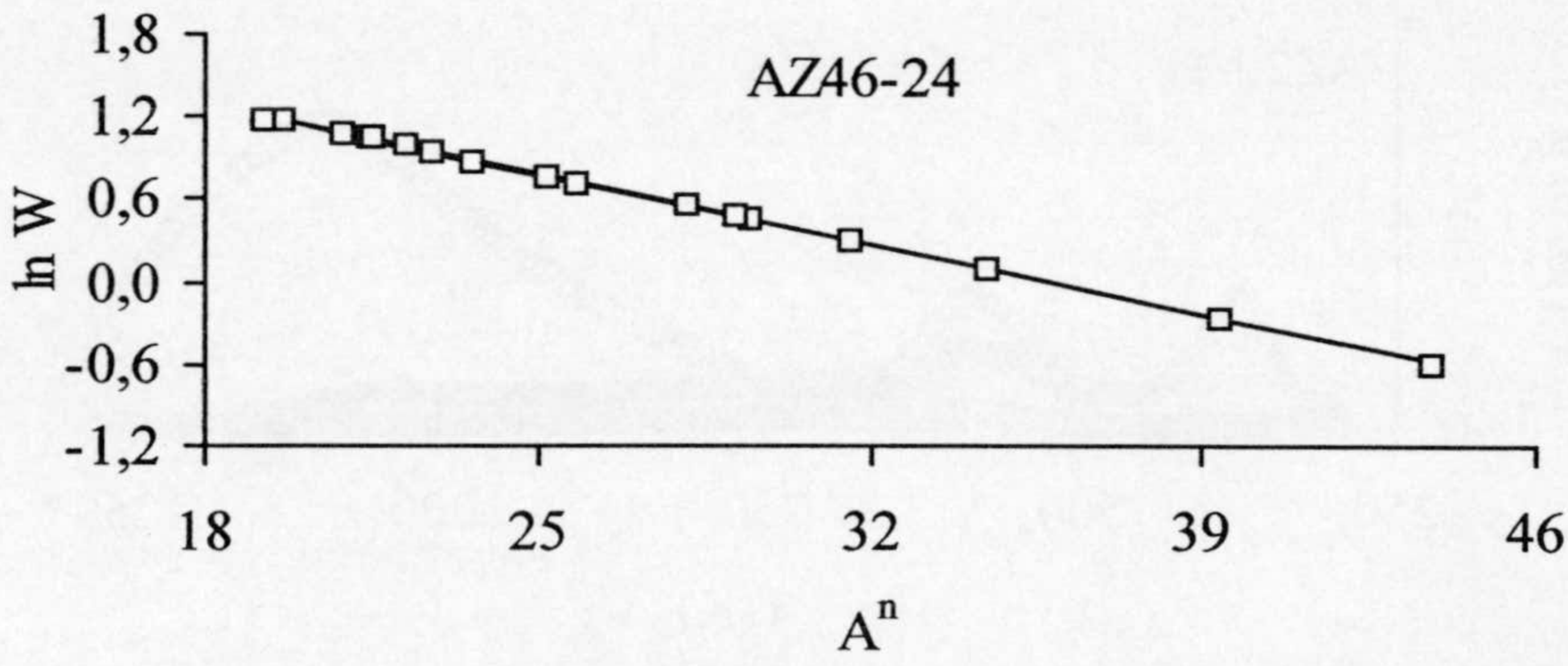
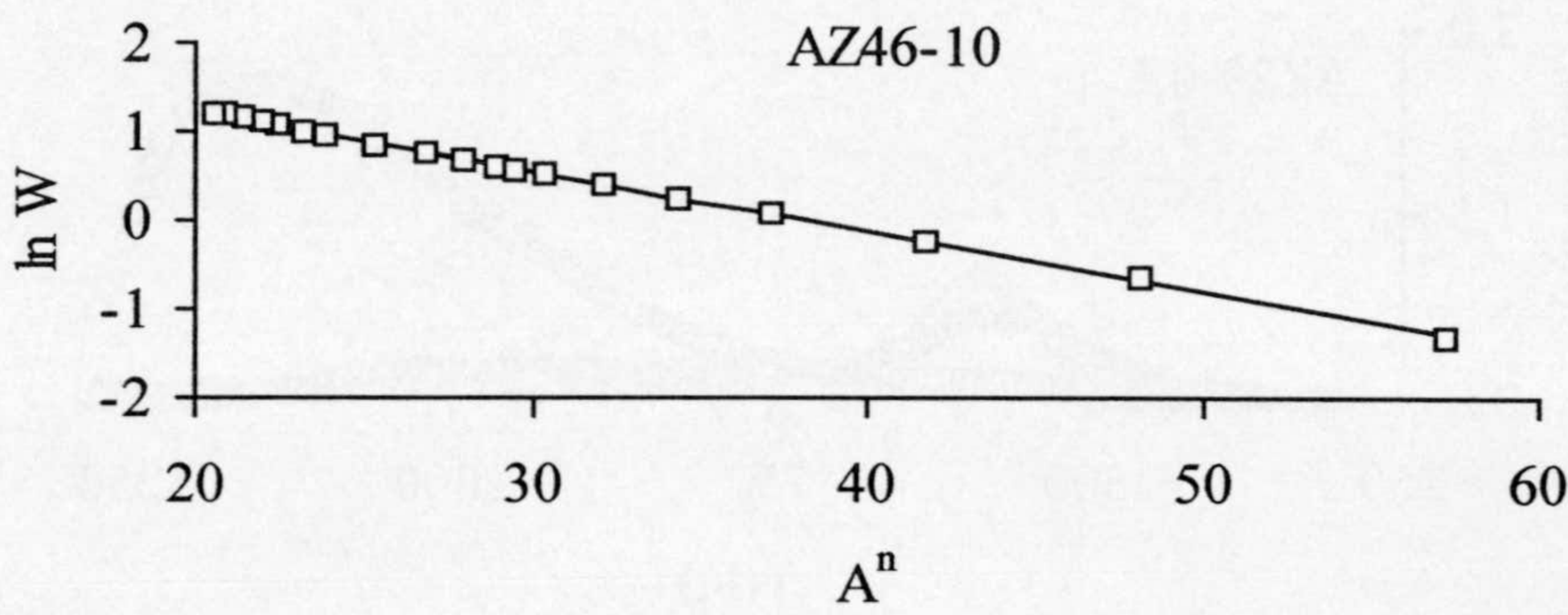
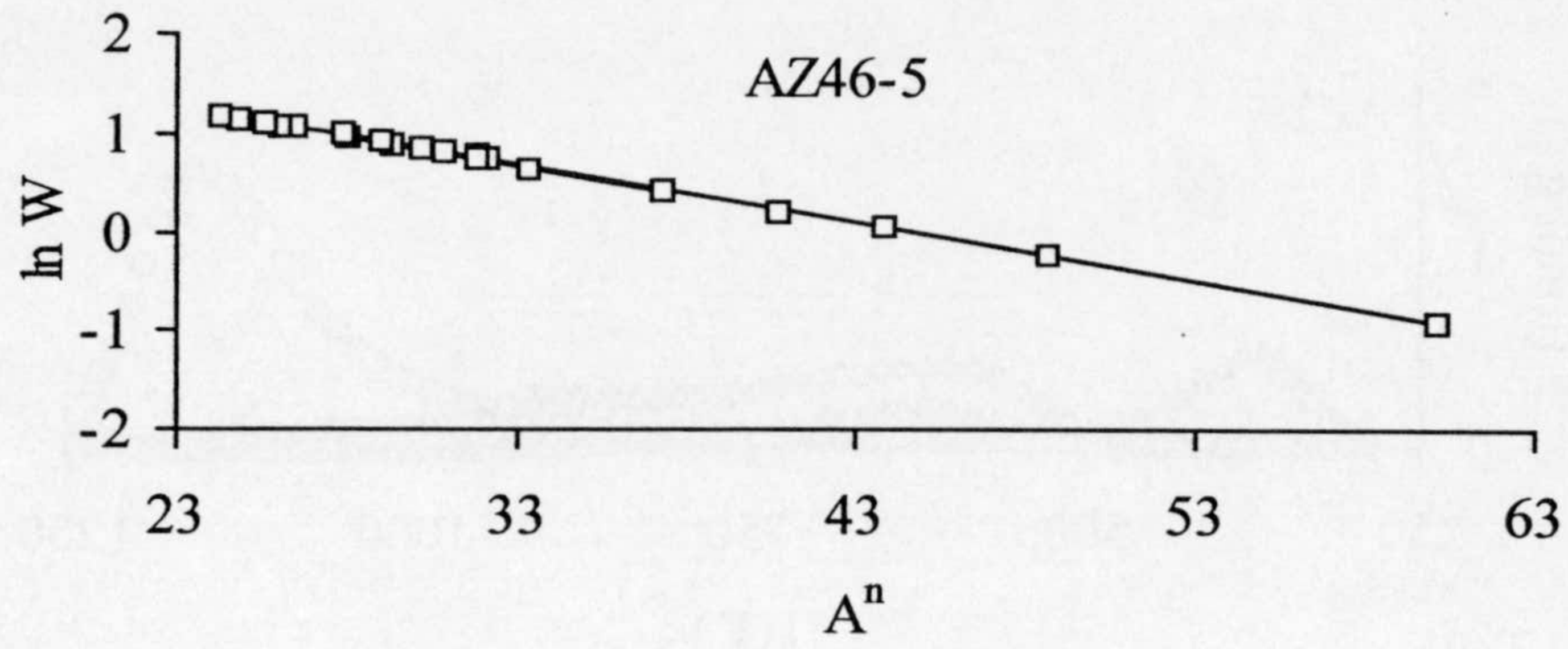


Figura A.14.- Aplicación de la ecuación de DA a los datos de adsorción de CO_2 a 273 K

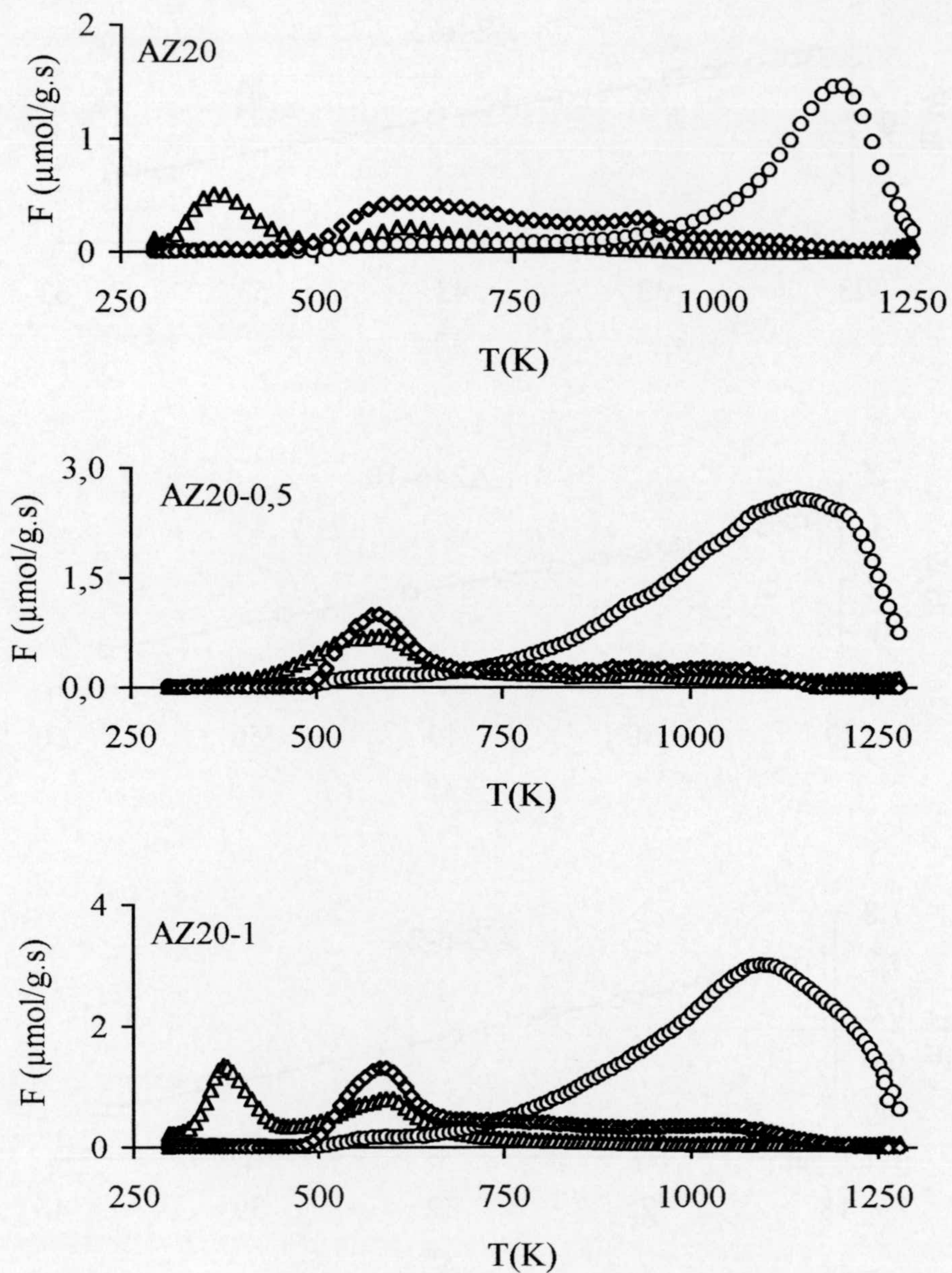


Figura A.15.- Perfiles de desorción de Δ , H_2O ; \circ , CO y \diamond , CO_2 calentando en He hasta 1273 K

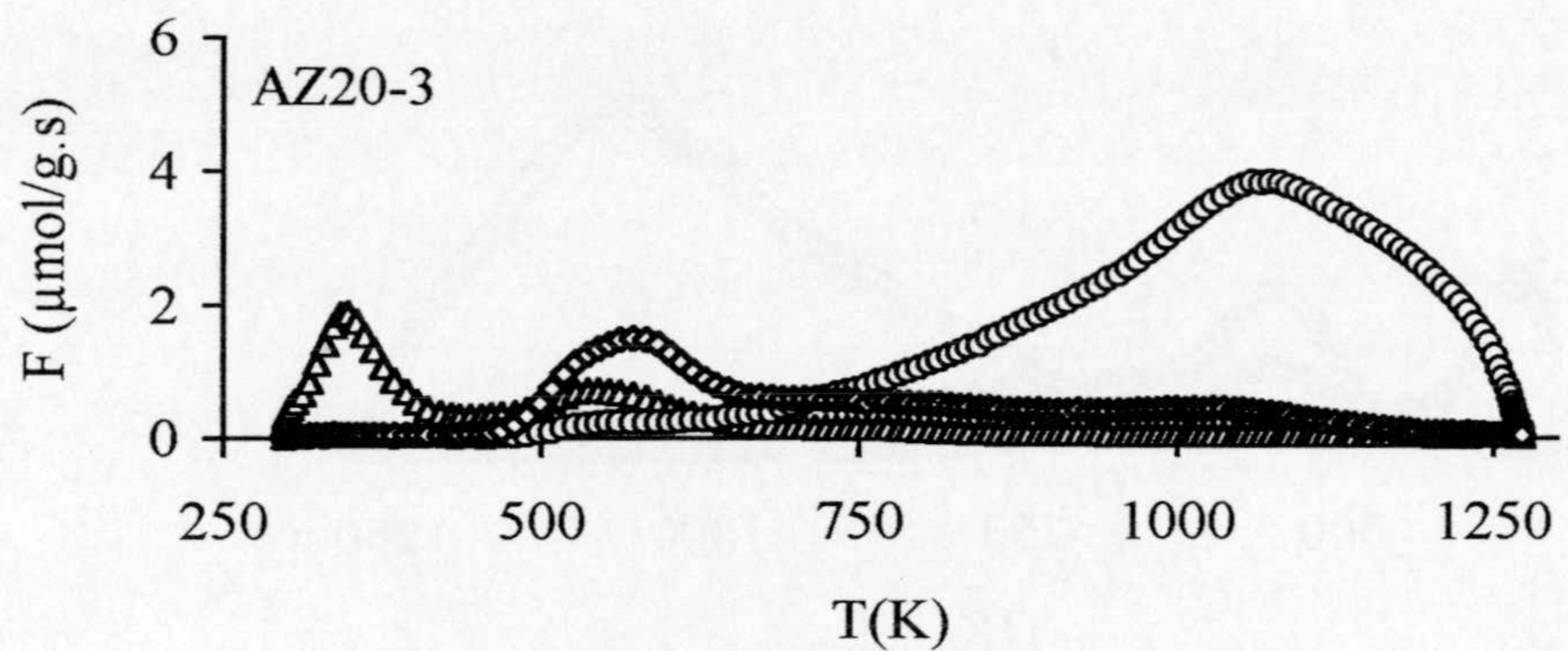
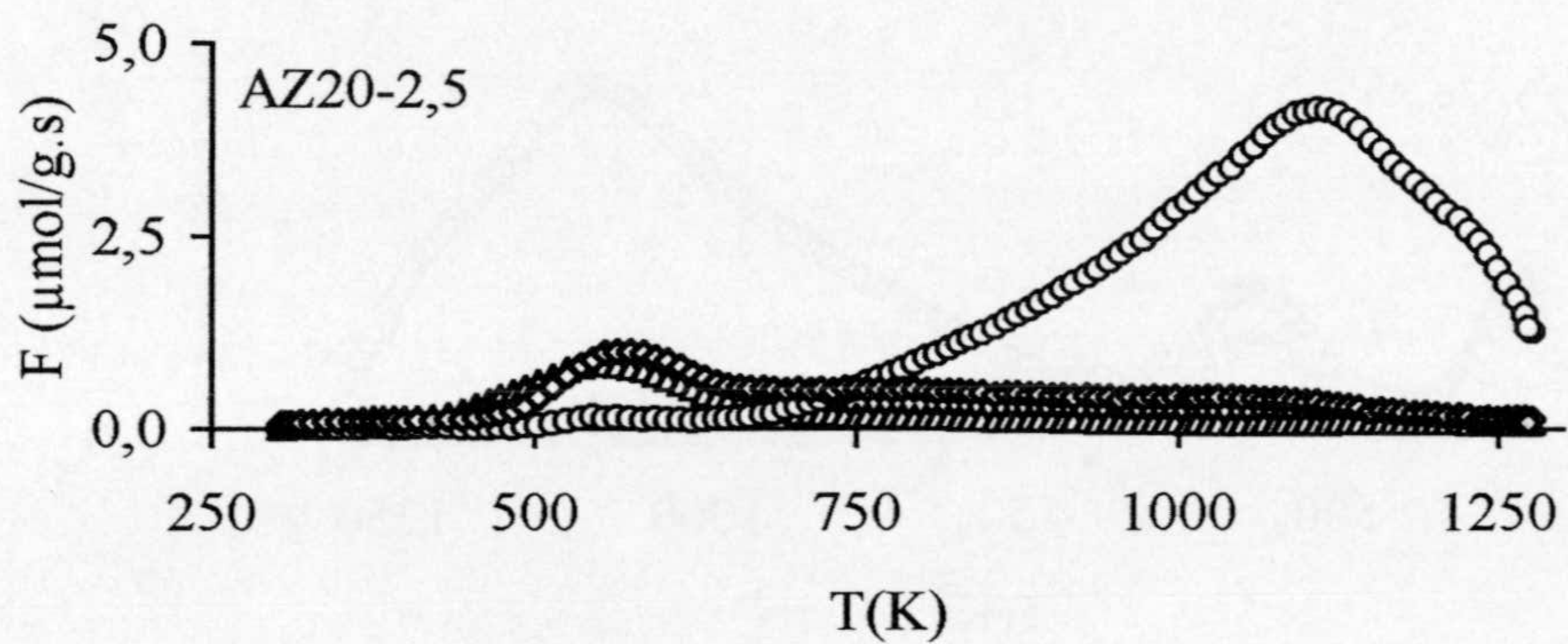
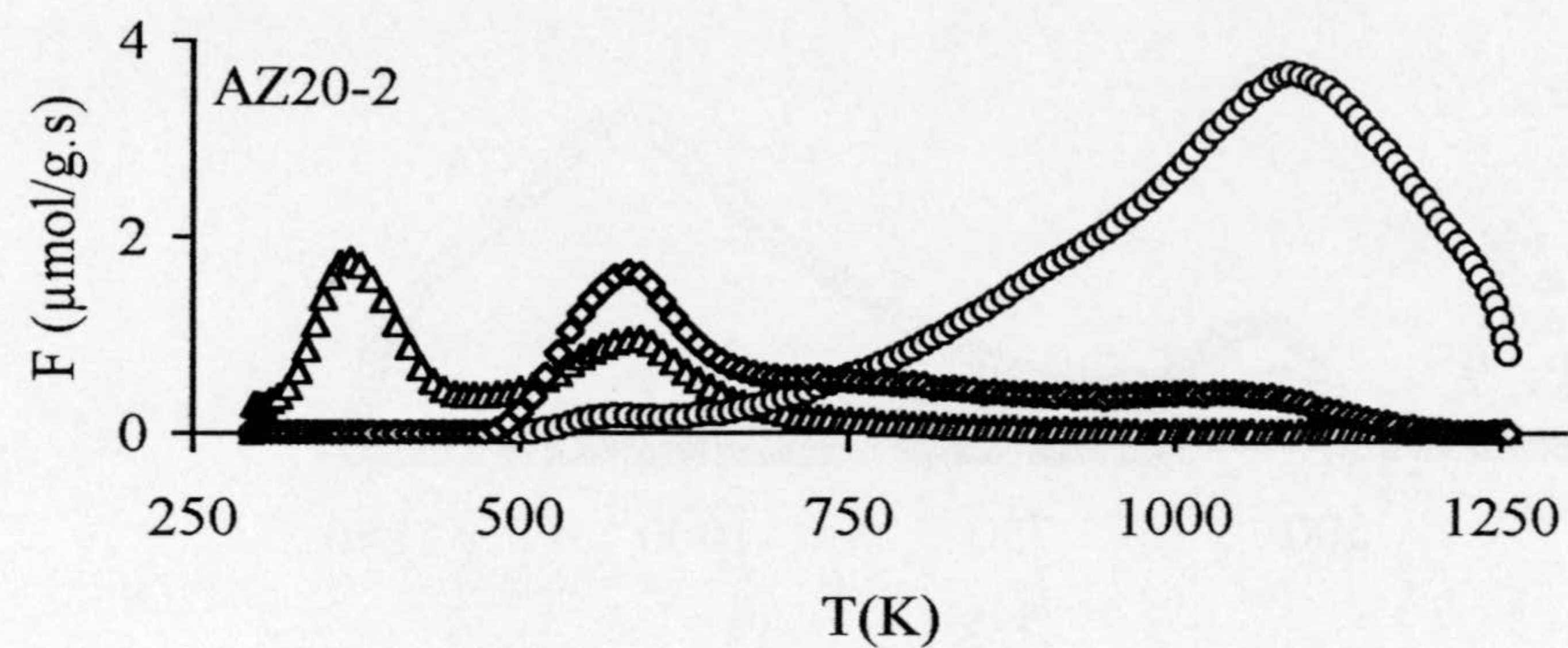


Figura A.16.- Perfiles de desorción de Δ , H_2O ; \circ , CO y \diamond , CO_2 calentando en He hasta 1273 K

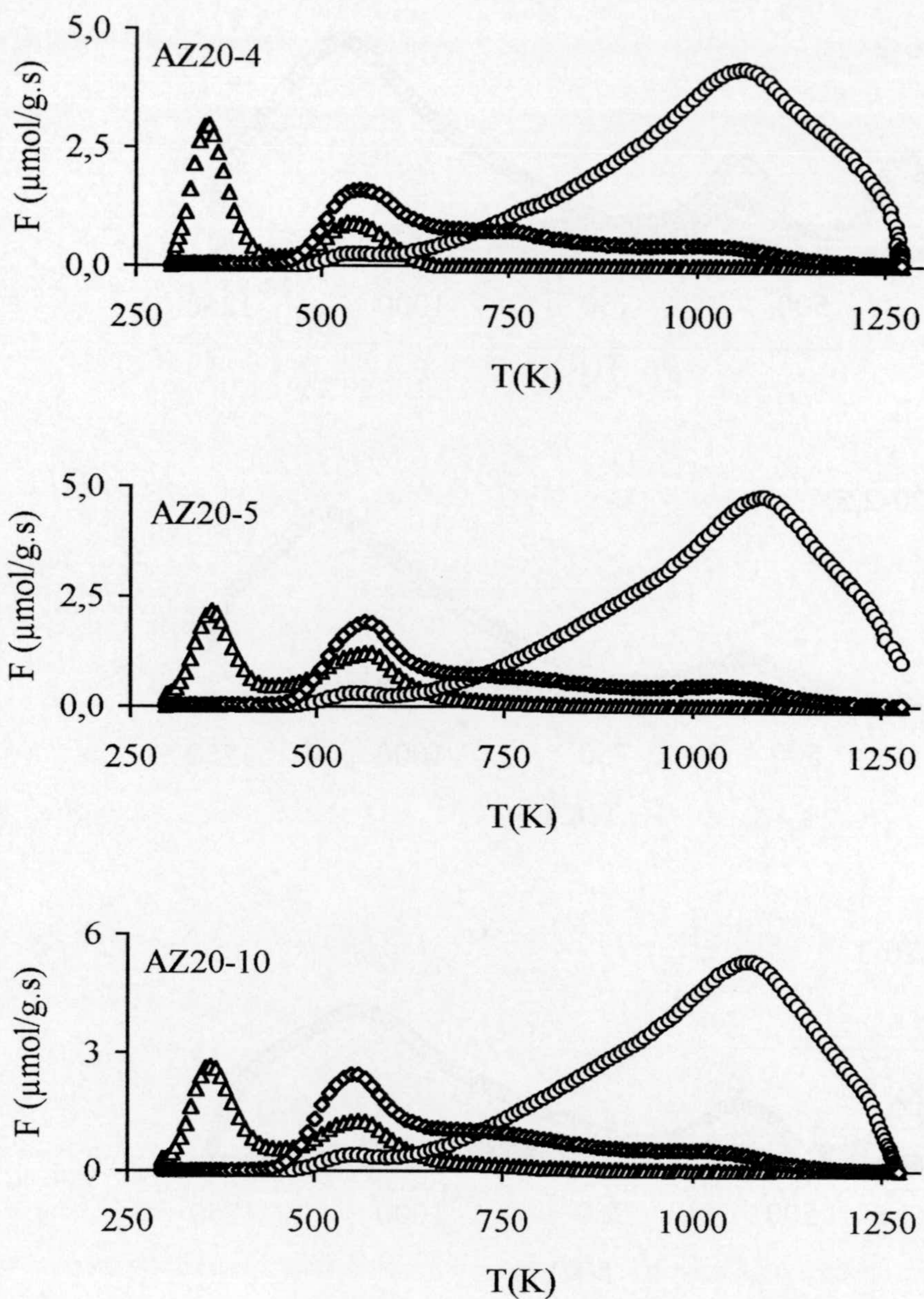


Figura A.17.- Perfiles de desorción de Δ , H_2O ; \circ , CO y \diamond , CO_2 calentando en He hasta 1273 K

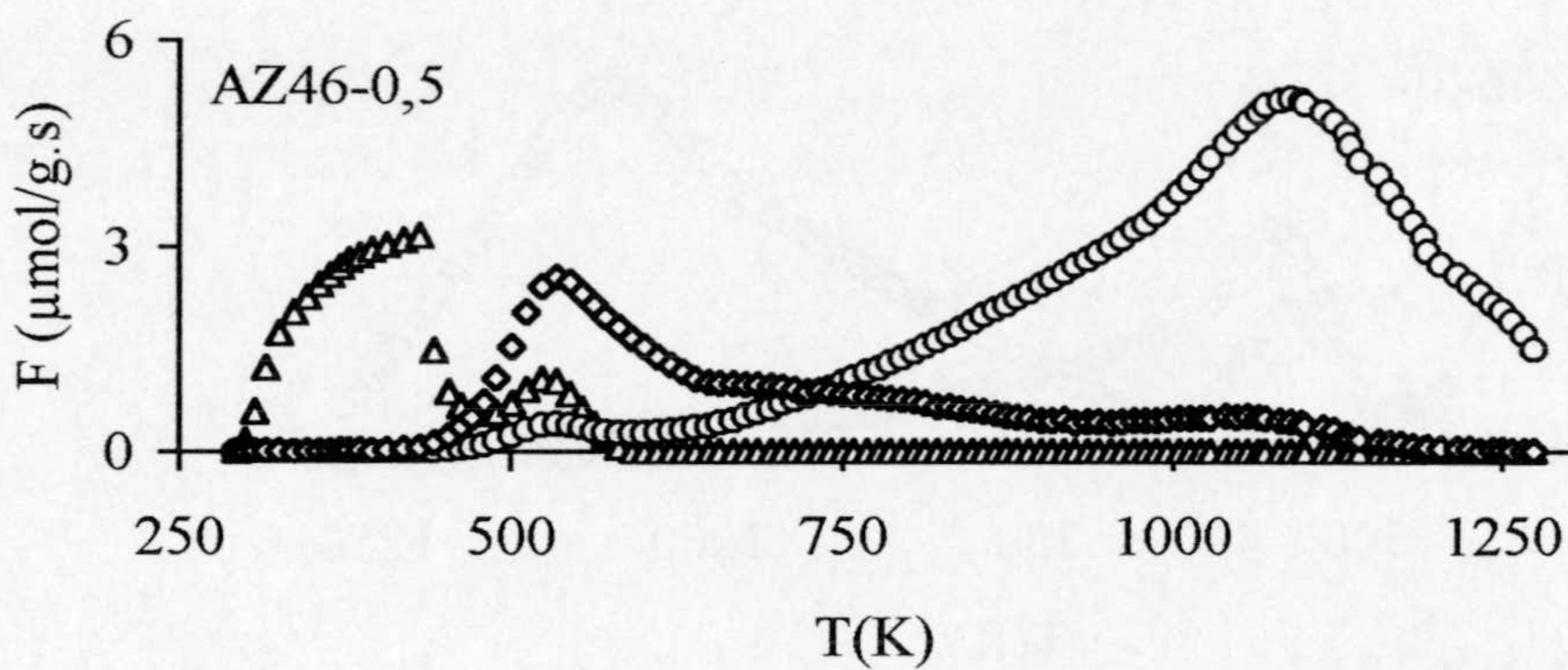
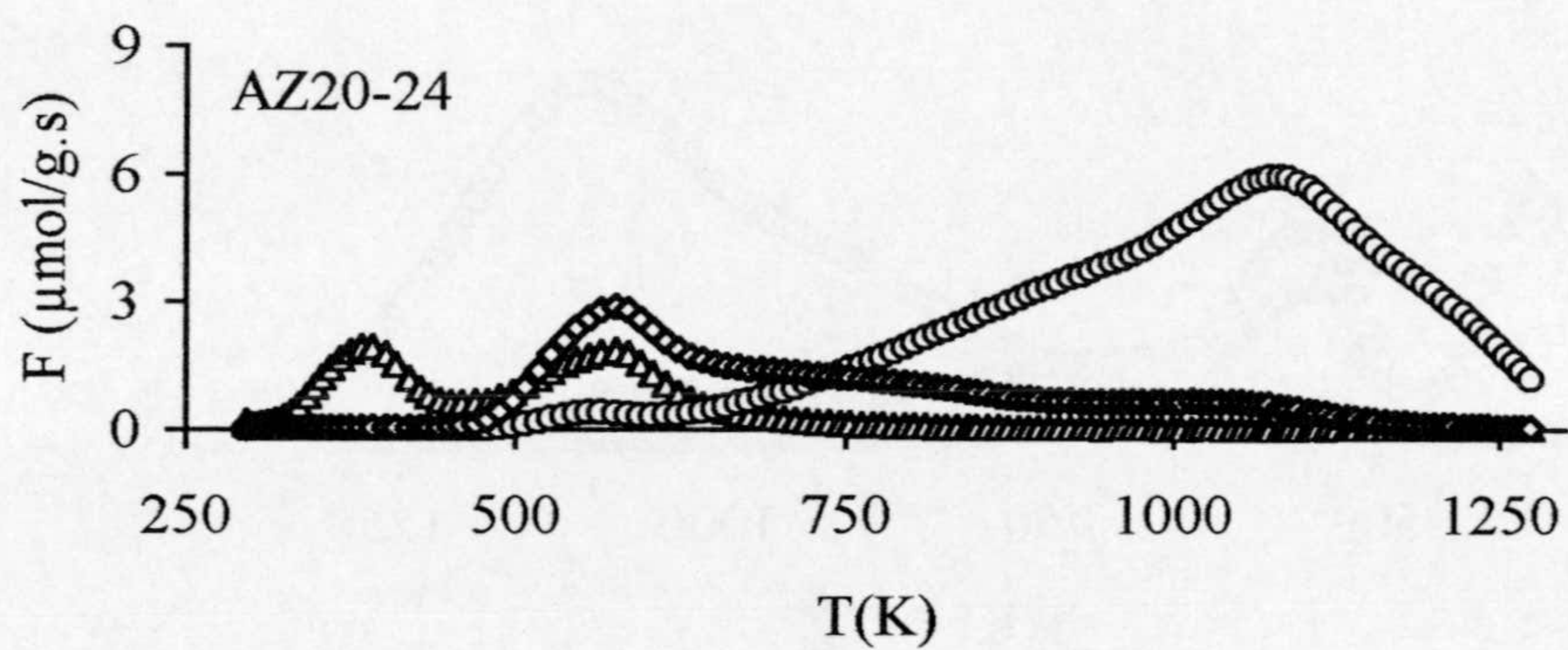
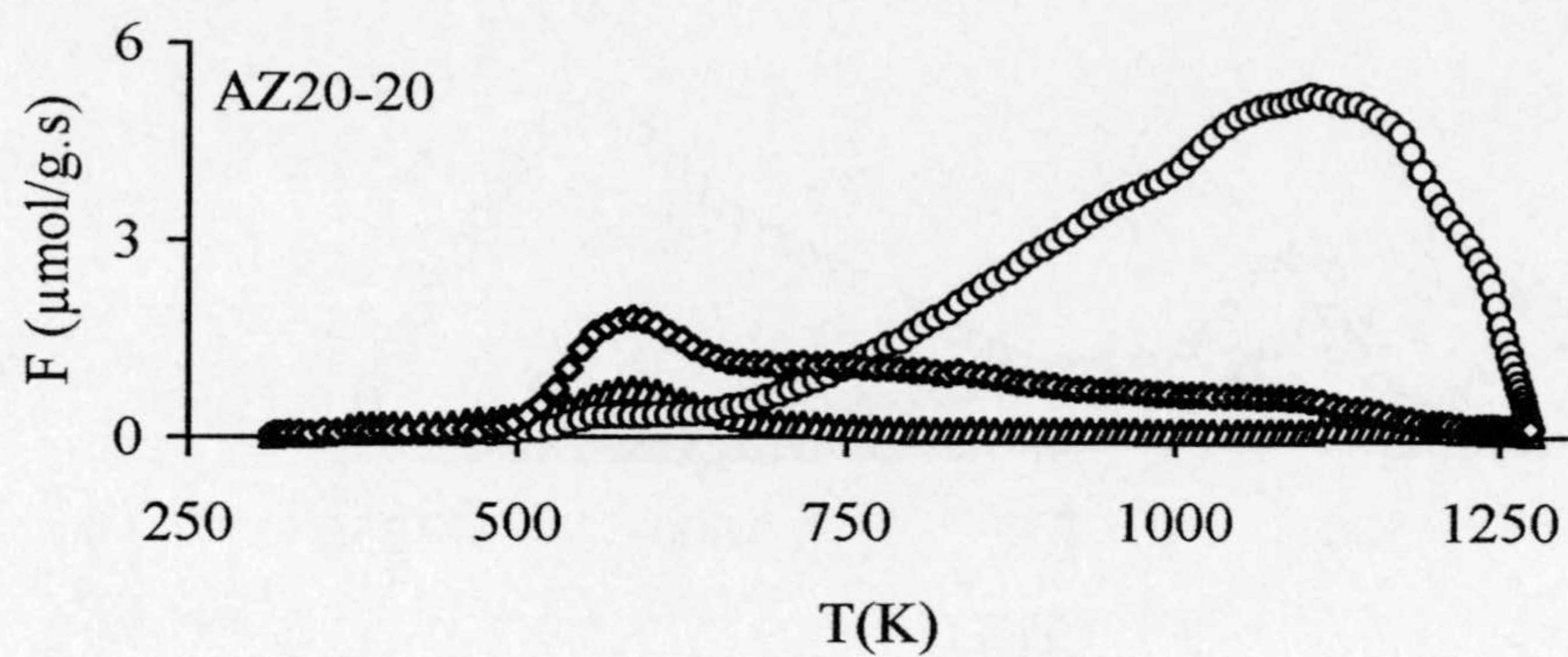


Figura A.18.- Perfiles de desorción de Δ , H₂O; O, CO y \diamond , CO₂ calentando en He hasta 1273 K

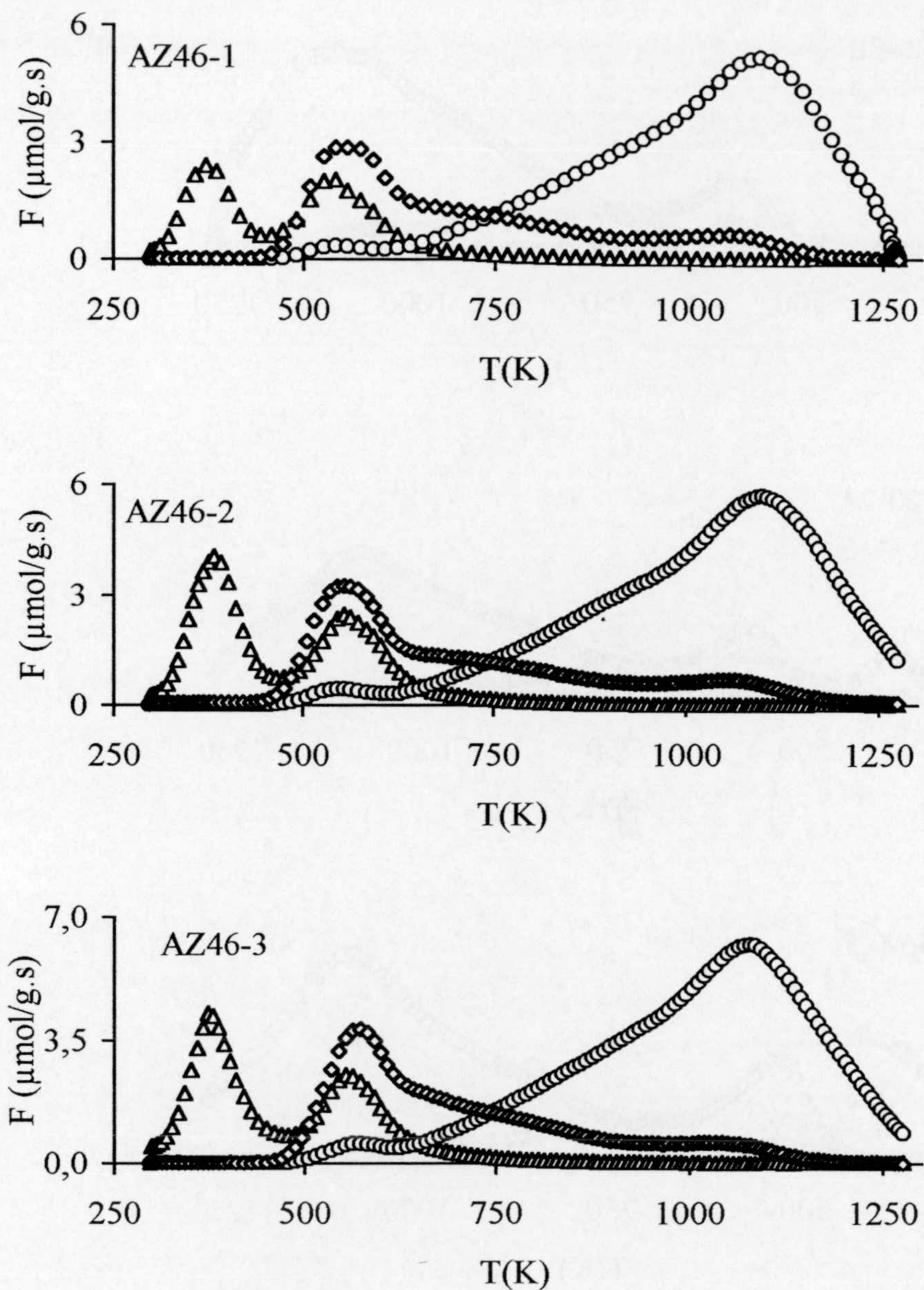


Figura A.19.- Perfiles de desorción de Δ , H_2O ; \circ , CO y \diamond , CO_2 calentando en He hasta 1273 K

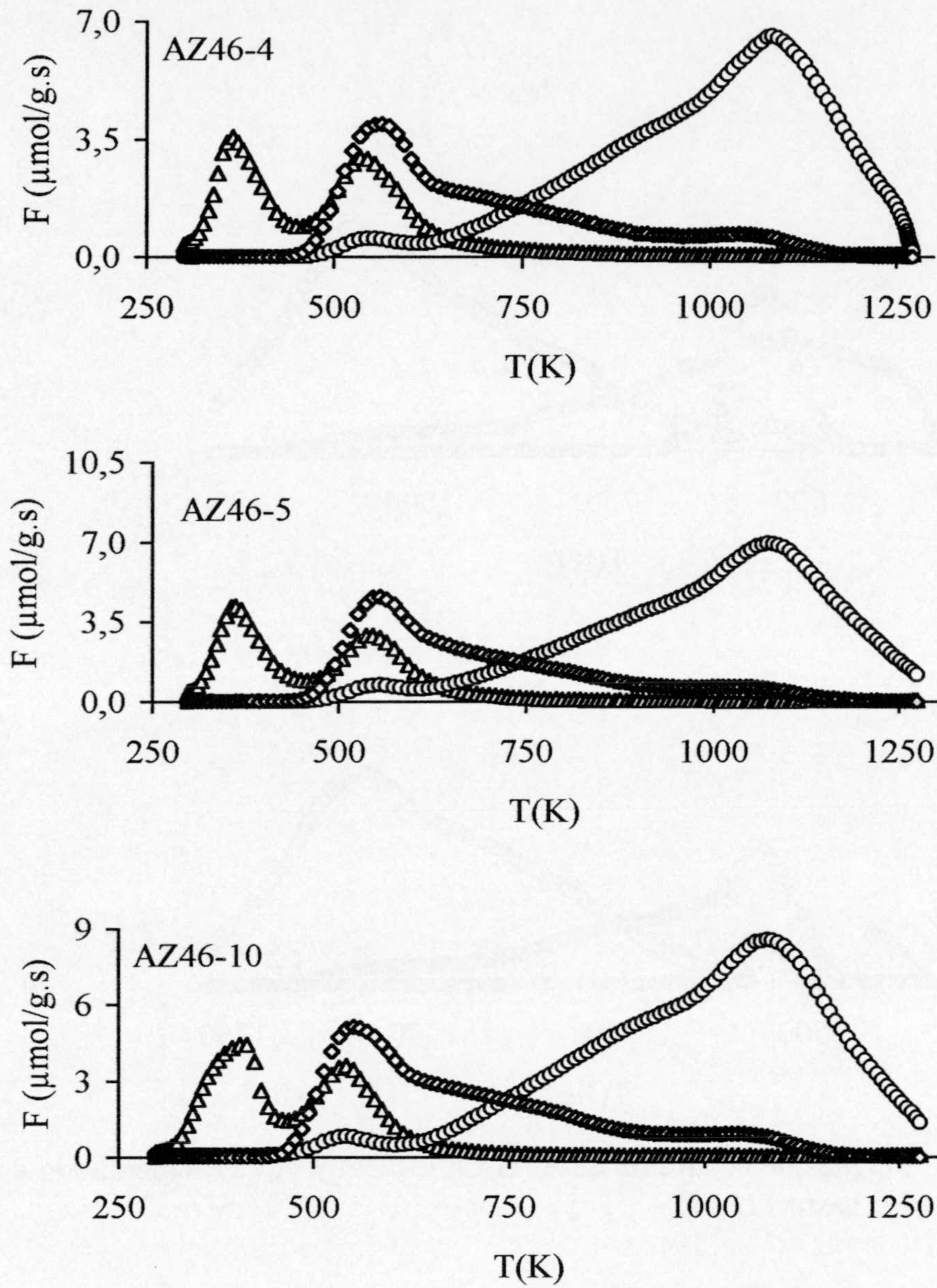
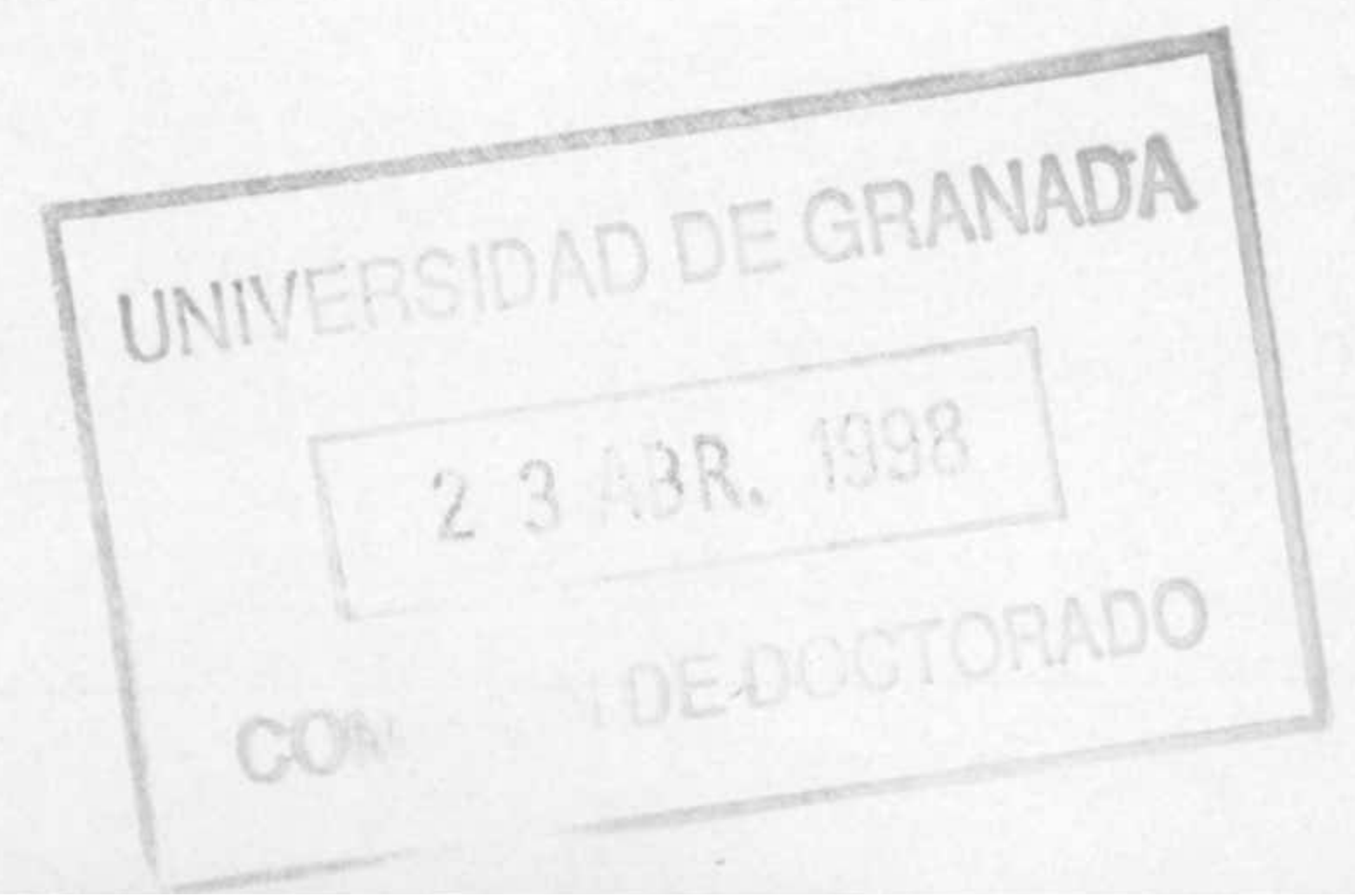


Figura A.20.- Perfiles de desorción de Δ , H_2O ; \circ , CO y \diamond , CO_2 calentando en He hasta 1273 K



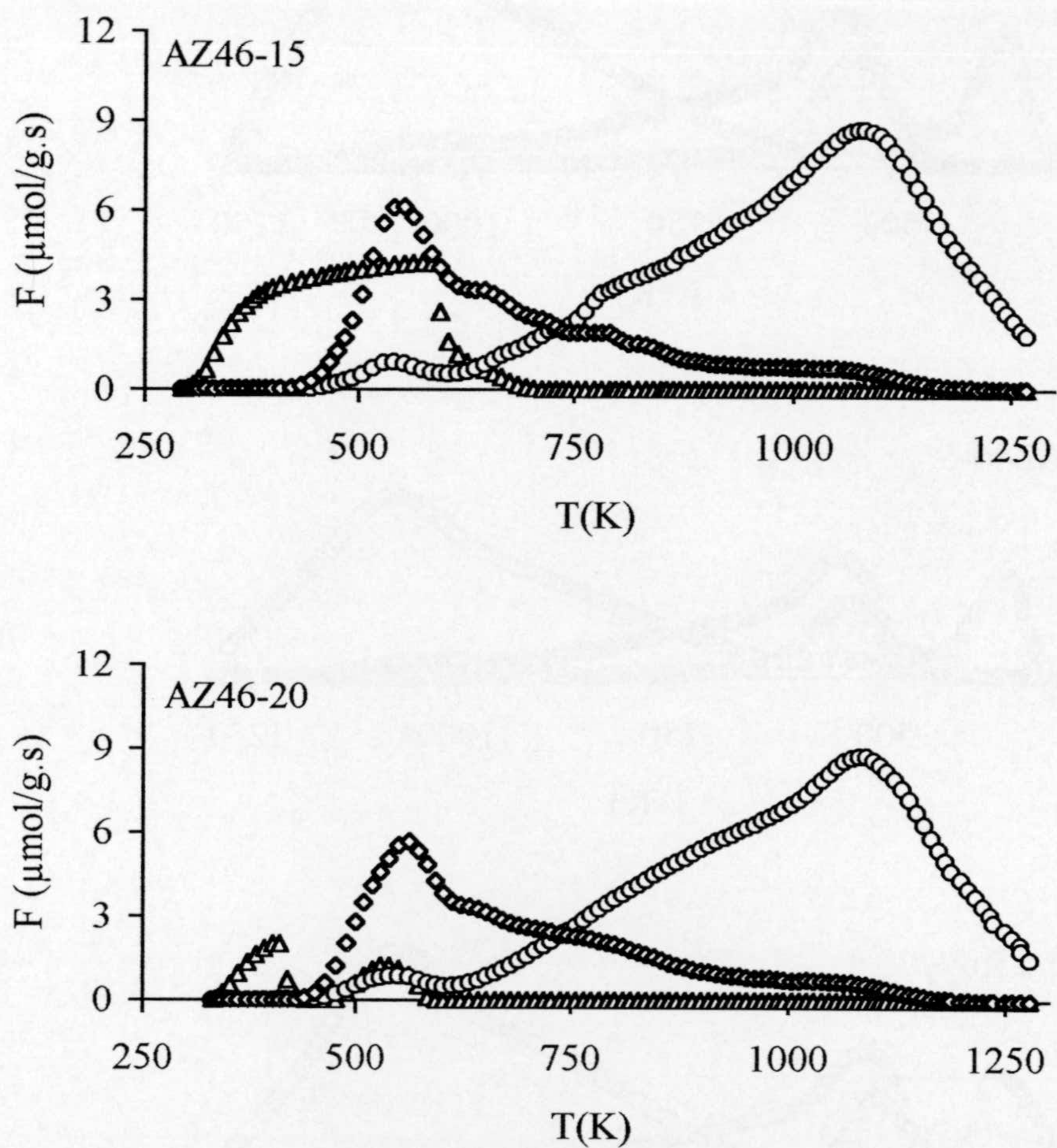
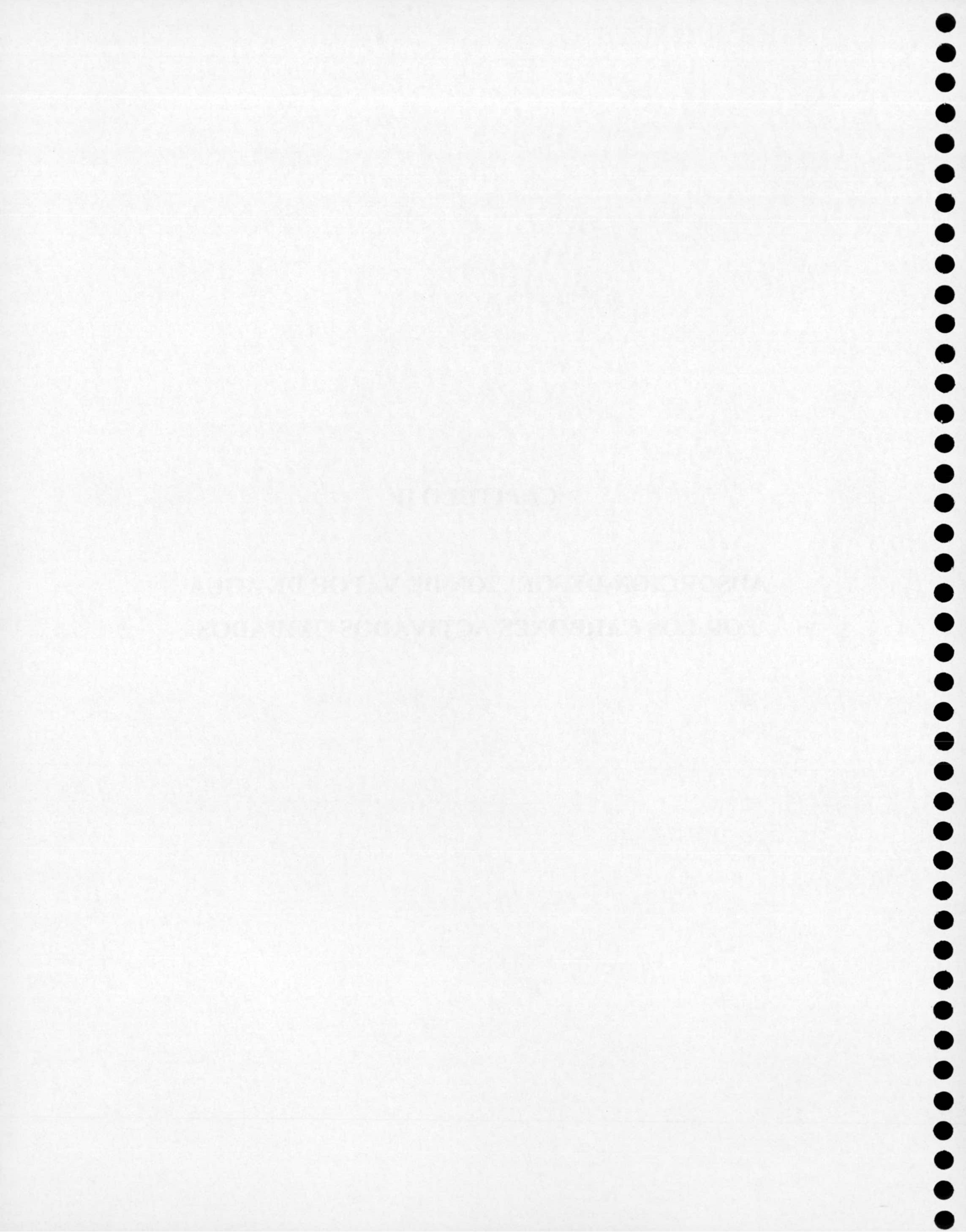


Figura A.21.- Perfiles de desorción de Δ , H_2O ; \circ , CO y \diamond , CO_2 calentando en He hasta 1273 K

CAPITULO II

**ADSORCION-DESORCION DE VAPOR DE AGUA
POR LOS CARBONES ACTIVADOS OXIDADOS**



1. INTRODUCCION

El vapor de agua está presente con frecuencia en procesos de filtración y puede afectar a las características de adsorción de los carbones activados, así como a los procesos de catálisis en los que se produzca agua como subproducto. Sin embargo, en vista de las bajas energías de dispersión que existen entre las moléculas de agua y las láminas de grafito, la adsorción depende fundamentalmente de la presencia de sitios hidrofílicos, también llamados centros primarios de adsorción, los cuales son esencialmente complejos superficiales de oxígeno, siendo en estos centros donde comienza la formación de clusters por enlaces de hidrógeno.

Como se ha visto en el capítulo anterior los complejos superficiales de oxígeno se formaron en distintas cantidades sobre los carbones activados cuando se les trató con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

El objetivo del presente estudio es conocer con más detalle la química de los grupos superficiales de oxígeno y su relación con la adsorción de agua.

La adsorción de vapor de agua por carbones no tratados ha sido estudiada en profundidad, y el mecanismo de adsorción fue sugerido por Dubinin¹ y también por Dubinin y Serpinski². Las isothermas de vapor de agua sobre carbones son del tipo IV o V de la clasificación BDDT³, y la ecuación correspondiente que las describe en el rango de presiones relativas $0,3-0,4 < P/P_0 < 0,8$ viene dada por la expresión (2.1)

$$p/p_0 = a/[c(a_0 + a)(1-ka)] \quad (2.1)$$

En esta expresión, a , representa la cantidad de agua adsorbida a una presión relativa p/p_0 , por lo general en mmol.g^{-1} ; a_0 es el número de centros primarios, caracterizados por el número de moléculas de agua unidas directamente a ellos, implícitamente en relación 1:1; k es una constante relacionada con la cantidad de agua adsorbida a $p/p_0=1$ y c es la relación entre las constantes de velocidad para la adsorción y la desorción, habiéndose demostrado⁴ que c está relacionada con la entalpía de inmersión en agua, lo cual proporciona una prueba de la interrelación entre adsorción e inmersión.

El modelo propuesto por Dubinin-Serpinski², supone que las moléculas de agua adsorbidas en los sitios primarios actúan como nuevos sitios para la adsorción posterior, de este modo si la superficie contiene relativamente pocos sitios primarios, la isoterma de adsorción de vapor de agua se corresponderá con una isoterma tipo V de la clasificación BDDT, mientras que, si existe un número significativo de sitios primarios, la isoterma de adsorción de vapor de agua corresponderá a una isoterma tipo IV, es decir con una sección inicial tipo I seguida de un rápido aumento en la adsorción al aumentar la presión relativa, para finalizar en una porción estable como consecuencia de que existe un volumen límite para la adsorción.

La sección inicial, correspondiente a la adsorción en los centros primarios, juega un papel muy importante en los valores de la entalpía de inmersión en agua de los carbones activados. Así, Stoeckli y Kraehenbuehl⁵ con objeto de poner en manifiesto los bajos valores de las interacciones no específicas entre el carbón y el agua, y los altos valores de las interacciones específicas entre el agua y los grupos superficiales de oxígeno presentes en la superficie del carbón, encontraron que los valores de $\Delta_i H(\text{H}_2\text{O})$ en agua de un carbón activado MSC-5 pasaba de 23,4 J/g para el carbón original, a 17,1 J/g cuando la muestra fue tratada en H_2 a 923 K durante 3 horas (para eliminar los grupos superficiales de oxígeno), mientras que los valores de $\Delta_i H(\text{C}_6\text{H}_6)$ para ambas muestras no cambiaban prácticamente. Por tanto, la calorimetría de inmersión en agua es una técnica muy útil tanto como técnica complementaria para el estudio de la porosidad en el marco de la teoría del llenado del volumen de microporos, como para el estudio de la naturaleza de los grupos superficiales presentes en los carbones activados. Así, Stoeckli y col⁵, establecieron la siguiente relación empírica para la entalpía de inmersión en agua de un gran número de carbones activados no tratados.

$$\Delta_i H / \text{J.g}^{-1} = -25a_o - 0,6(a_s - a_o) \quad (2.2)$$

En este caso, los centros primarios eran probablemente de tipo carbonilo, conduciendo a la desorción de CO a alta temperatura.

Más recientemente, Stoeckli y col.^{4,6,7} demostraron que las isotermas de vapor de agua, de los tipos IV y V, pueden también ser descritas dentro del marco de la teoría de Dubinin. La relación fundamental es la ecuación de Dubinin-Astakhov^{8,9}, utilizada para representar las isotermas tipo I para la adsorción sobre sólidos microporosos.

$$N_a = N_{a0} \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (2.3)$$

donde: N_a representa la cantidad adsorbida a la temperatura de adsorción T y a la presión relativa p/p_0 ; N_{a0} es la cantidad máxima adsorbida en los microporos; $A = RT \ln(p_0/p)$, y corresponde al trabajo molar de adsorción; E y n son parámetros característicos del sistema bajo estudio e independientes de la temperatura de adsorción.

En el caso de las isothermas del tipo I correspondientes al llenado de los microporos con compuestos orgánicos y muchos inorgánicos, se puede utilizar el factor β , llamado coeficiente de afinidad, que depende del adsorbato, de manera que $E = \beta E_0$, siendo convencionalmente $\beta(C_6H_6)=1$.

Las isothermas tipo V, en forma de S, obtenidas para la adsorción de vapor de agua sobre carbones con un contenido bajo de oxígeno⁶, también pueden ser descritas mediante la ecuación de Dubinin-Astakhov. En éstas, la energía característica E es más baja (1-2 kJ.mol⁻¹) que para la isoterma de tipo I, donde E está generalmente alrededor de 15-25 kJ.mol⁻¹. En el caso de las isothermas de adsorción de vapor de agua del tipo V, el coeficiente de afinidad β pierde su significado y en consecuencia se utiliza sólo el valor de E .

Stoeckli y col.⁷ han puesto de manifiesto que en el caso de carbones oxidados, la isoterma de adsorción de vapor de agua del tipo IV se puede descomponer en dos contribuciones, siguiendo ambas la ecuación de Dubinin-Astakhov (2.3). La primera, a presiones relativas bajas es de tipo I y la segunda, a presiones relativas medias y altas, es de tipo V. La primera contribución ha sido asociada con la adsorción sobre centros ácidos¹⁰. La segunda contribución, la cual puede ser descrita también mediante la ecuación de Dubinin-Serpinski (2.2), corresponde a la adsorción sobre centros hidrofílicos, como los que se encuentran en los carbones activados antes de la oxidación, los cuales son probablemente de tipo carbonilo^{4,5}.

Stoeckli y colaboradores^{6,9}, en base a un tratamiento termodinámico, han demostrado que la entalpía de inmersión de un carbón microporoso en un líquido cuyo vapor es adsorbido se puede determinar mediante la expresión (2.4)

$$\Delta_i H/J.g^{-1} = -E N_{aO} (1 + \alpha T) \Gamma \left(1 + \frac{1}{n} \right) \quad (2.4)$$

donde α es el coeficiente térmico de expansión del líquido y Γ es la función tabulada "Gamma". La suposición fundamental es la invariabilidad de E y n con la temperatura, lo cual se ha comprobado en gran número de isothermas de adsorción de agua del tipo IV y V. Si esto se cumple, entonces se pueden usar las ecuaciones 2.3 y 2.4.

2. EXPERIMENTAL

Para el estudio de las isothermas de adsorción de vapor de agua sobre carbones activados, se han empleado algunas de las muestras de la serie AZ46, cuya preparación y caracterización se han descrito en el Capítulo anterior.

Las isothermas de adsorción de vapor de agua se obtuvieron a 298 K utilizando un aparato gravimétrico equipado con espirales de cuarzo. Antes de la adsorción, las muestras fueron desgasificadas a 383 K durante 24 horas bajo un vacío de 10^{-6} Torr, conseguido mediante la acción combinada de una bomba rotatoria y una difusora de aceite de silicona. Las isothermas de adsorción se obtuvieron después de alcanzar el equilibrio de adsorción para cada punto, es decir después de que no se apreciase ningún cambio discernible en la adsorción. El tiempo de equilibrio depende de la muestra y de la región de la isoterma sometida a investigación, pudiendo ser este tiempo como máximo entre 2 y 3 días para cada punto de la isoterma.

Con el fin de comparar el efecto del tiempo de equilibrio, se determinaron las isothermas de adsorción de algunas muestras seleccionadas, dándoles un tiempo de equilibrio arbitrario de sólo 2 horas para cada punto, resultando que bajo tales condiciones la parte inicial de la isoterma, de tipo Langmuir, no se observaba. Como consecuencia, los análisis matemáticos descritos posteriormente, conducían a unos resultados que no eran consistentes con otras determinaciones, en particular con las entalpías de inmersión. Estas últimas fueron determinadas con un calorímetro del tipo Tian-Calvet, descrito anteriormente^{6,9,11}. Para ello, 0,1 g de muestra fueron previamente desgasificados a alrededor de 10^{-6} Torr y a 383 K en la misma ampolla que una vez cerrada a vacío se introducía en el calorímetro. La inmersión se realizó en 5 mL de agua desionizada.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las características de la textura y de la química superficial de los carbones activados utilizados se recogen en la Tabla 2.1. Todos los parámetros recogidos en ella se discutieron en el Capítulo anterior.

La calorimetría de inmersión en CH_2Cl_2 a 293 K confirmó los datos de adsorción de CO_2 e indicó la presencia de una superficie externa de alrededor de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la cual es razonable para este tipo de carbones activados.

Las isotermas de adsorción de agua, medidas a 298 K, son todas del tipo IV. La Figura 2.1 muestra, como ejemplo, las isotermas obtenidas para las muestras AZ46 y AZ46-24. Como es de esperar, al aumentar el tiempo de oxidación el punto de inflexión se desplaza a presiones relativas más bajas, aumentando también la sección inicial del tipo I^{5,6}. Estas modificaciones reflejan directamente el aumento en la concentración de complejos superficiales de oxígeno, ya que la estructura del carbón original no se ve muy afectada durante el proceso de oxidación como se puso de manifiesto en el Capítulo anterior, y puede observarse en la Tabla 2.1 de este. Todas las isotermas muestran ciclos de histéresis a bajas y altas presiones, lo cual es típico de la condensación capilar y del llenado de los microporos con agua. Los datos de las isotermas de adsorción de vapor de agua obtenidas con todas las muestras se encuentran en las Tablas B.1 a B.7 del Apéndice de este Capítulo.

Como se ha indicado anteriormente, las isotermas de adsorción del tipo IV pueden ser consideradas como la suma de una contribución de tipo I a bajas presiones relativas y de otra sección clásica tipo V que empieza a ser importante a $p/p_0 > 0,1-0,3$. Este comportamiento ha sido observado para numerosos carbones activados^{6,7,10,12-15}. La Figura 2.2 muestra, como ejemplo, el resultado de la descomposición de la isoterma de vapor de agua en las dos contribuciones, tipo I y V, para las muestras AZ46 y AZ46-24. Para el resto de las muestras se recogen en las Figuras B.1 a B.3 del Apéndice de este Capítulo.

Las isotermas de tipo I y de tipo V se han ajustado mediante la ecuación de Dubinin-Astakhov (2.3), y los parámetros correspondientes E , N_{a0} y n se recogen en la Tabla 2.2. Al contrario que en el caso de los vapores orgánicos, donde el potencial de adsorción domina el proceso del llenado del volumen de microporos, la adsorción de agua depende básicamente de los sitios específicos, por lo tanto E depende del carácter hidrofílico del sólido más que del tamaño del poro.

Tabla 2.1.- Textura porosa y química superficial de los carbones activados utilizados en la adsorción de vapor de agua.

Muestra	W_0 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	E_0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	n	V^* $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	CO $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	CO ₂ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	O** %	Carbo $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$	Lacto $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$	Fenol $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$	Bases $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$
AZ46	0,595	14,1	1,41	0,390	0,33	0,24	1,3	0,23	0,20	0,14	0,72
AZ46-1	0,586	14,0	1,47	0,394	2,16	0,83	6,1	0,48	0,32	0,42	0,23
AZ46-3	0,585	14,7	1,52	0,400	2,59	0,97	7,2	0,80	0,50	0,60	0,21
AZ46-4	0,586	14,7	1,49	0,400	2,72	1,04	7,7	0,95	0,55	0,53	0,17
AZ46-5	0,579	14,7	1,48	0,407	2,94	1,17	8,5	1,06	0,64	0,40	0,15
AZ46-10	0,565	14,5	1,42	0,388	3,64	1,46	10,5	1,28	0,94	0,18	0,14
AZ46-24	0,571	14,2	1,40	0,360	3,90	1,55	11,2	1,47	0,97	0,28	0,21

* volumen de poros de tamaño mayor a 4.9 nm

**a partir de las cantidades de CO y CO₂

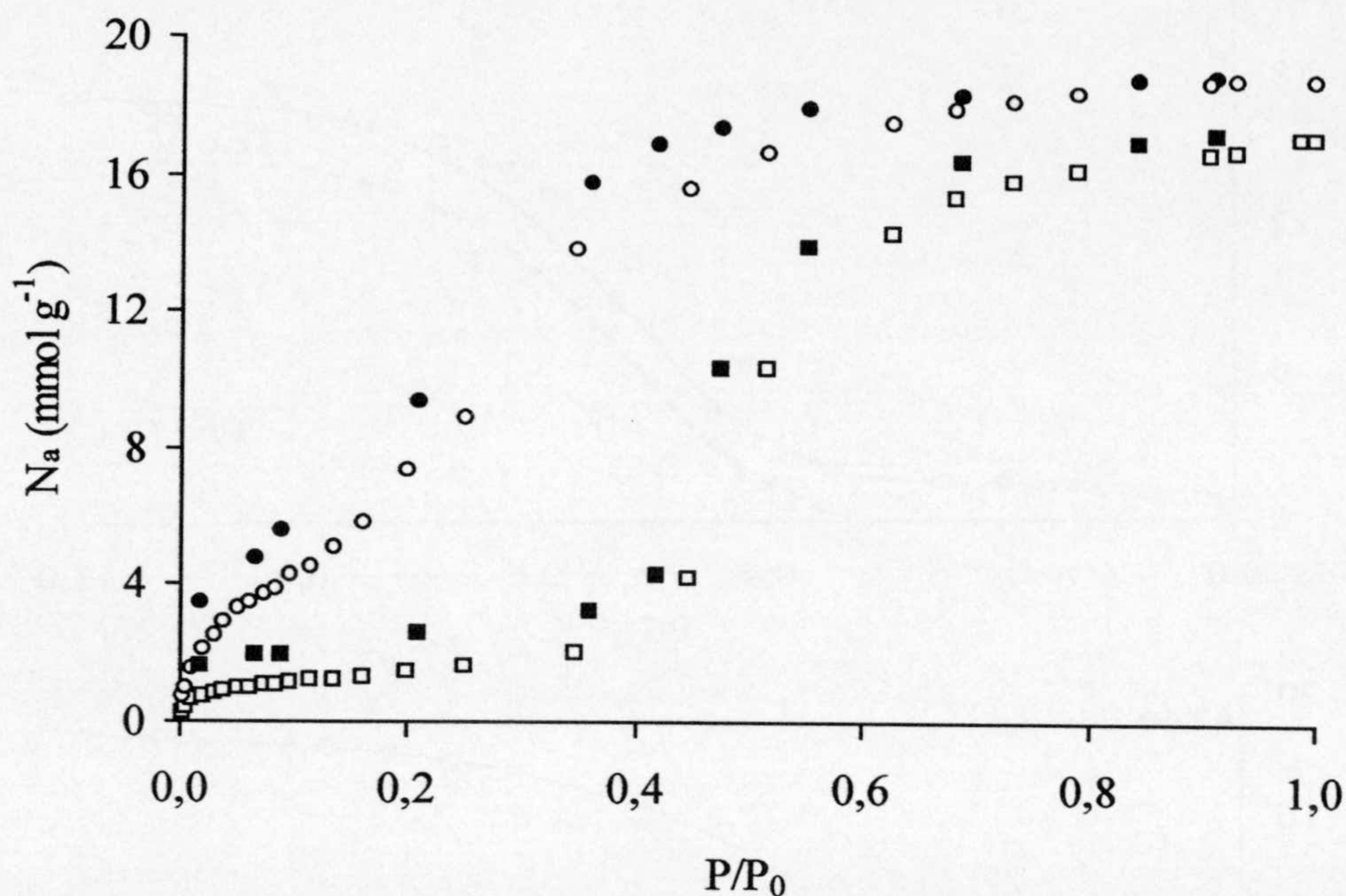


Figura 2.1.- Isothermas de adsorción de vapor de agua a 298 K sobre los carbones activados: \square AZ46 y \circ AZ46-24. Símbolos blancos adsorción y negros desorción.

Es interesante señalar que los valores de las energías características $E(I)$ para la sección inicial de las isothermas ($6,48-7,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$), son similares a los valores obtenidos con otros carbones⁷ sometidos a diferentes tratamientos.

Los parámetros $E(I)$ y n fueron independientes de la temperatura ya que en las isothermas de vapor de agua obtenidas a 308 K sobre algunas muestras seleccionadas se obtuvieron los mismos valores que a 298 K. Por tanto, las consecuencias termodinámicas de la ecuación (2.3) son también válidas y es posible calcular la contribución formal de la sección tipo I a la entalpía de inmersión en agua, $\Delta_i H(I)$, mediante la ecuación (2.4).

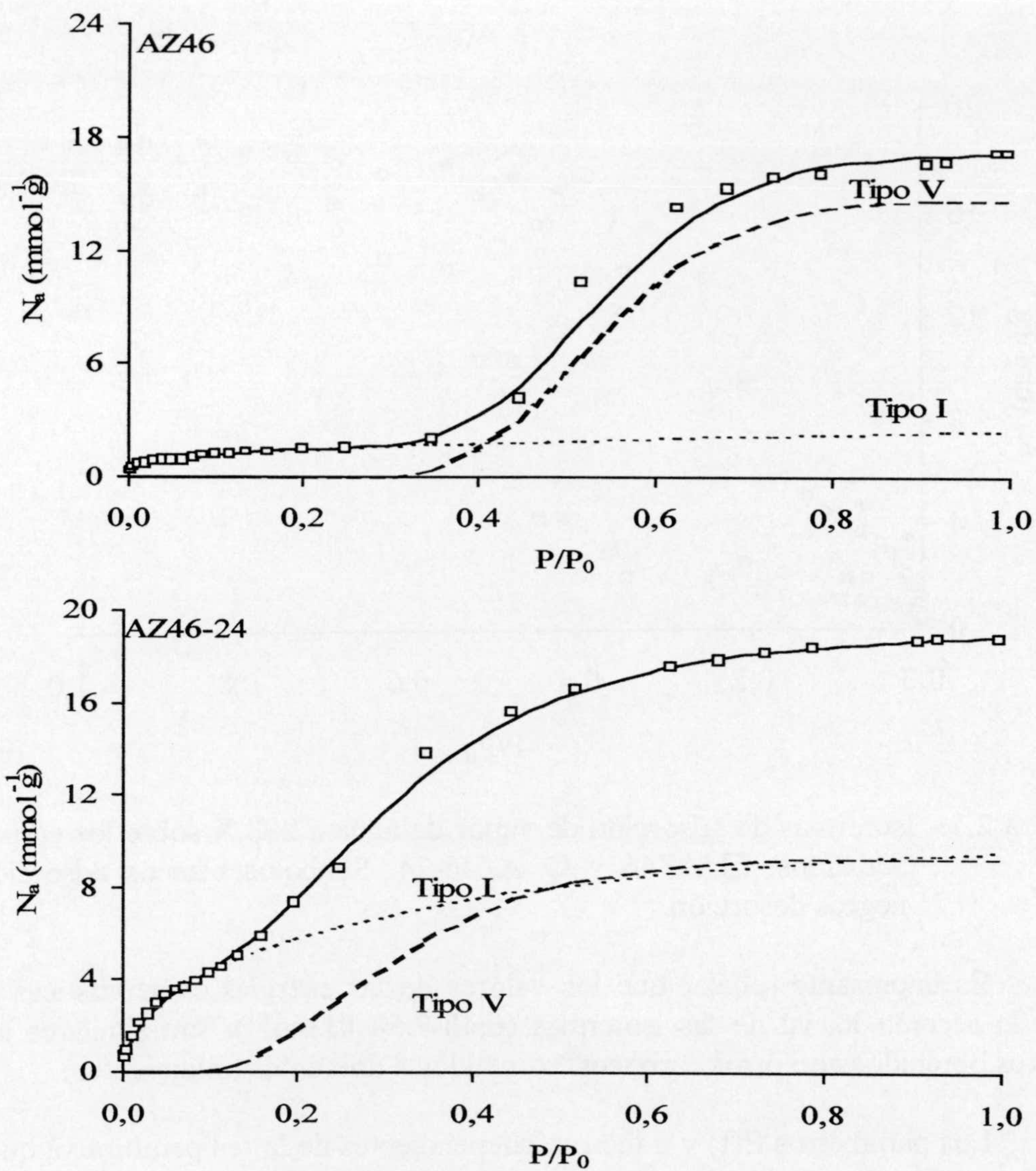


Figura 2.2.-Isotermas de adsorción de agua a 298 K y su descomposición según Dubinin-Astakhov en Tipo I y V.

Tabla.2.2.- Análisis de las isotermas completas de adsorción de vapor de agua a 298 K en los carbones activados.

Muestra	Sección inicial (Tipo I)					Sección segunda (Tipo V)					$-\Delta_i H_{total}$	$-\Delta_i H_{exp}$	
	n	E(I)	$N_{ao}(I)$	$-\Delta_i H(I)$	$\frac{-\Delta_i H(I)}{N_{ao}(I)}$	n	E(V)	$N_{ao}(V)$	$-\Delta_i H(V)$	$N_{ao}(total)$			
		$kJ.mol^{-1}$	$mmol.g^{-1}$	$J.g^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$		$kJ.mol^{-1}$	$mmol.g^{-1}$	$J.g^{-1}$	$mmol.g^{-1}$			$J.g^{-1}$
AZ46	0,89	7,54	2,52	21,37	8,48	3,19	1,74	14,67	24,34	17,19	45,71	(23,12)*	31
AZ46-1	1,19	7,58	4,18	31,80	7,61	2,64	2,55	13,41	32,35	17,59	64,16		--
AZ46-3	1,08	6,80	4,90	34,45	7,03	3,01	2,80	12,75	33,94	17,65	68,39		78
AZ46-4	0,98	6,48	5,30	36,88	6,96	2,94	3,08	12,75	37,30	18,05	74,18	(43,95)	--
AZ46-5	0,99	6,81	5,95	43,32	7,28	3,23	3,08	12,10	35,55	18,05	78,87		--
AZ46-10	1,21	6,68	7,27	48,54	6,68	3,35	3,05	10,96	31,95	18,23	80,48		--
AZ46-24	1,29	6,91	9,55	64,99	6,81	3,00	3,36	9,30	29,71	18,85	94,70	(54,21)	94

*Los valores de $-\Delta_i H(total)$ entre paréntesis fueron obtenidos a partir de las isotermas que no alcanzaron el equilibrio dejándoles un tiempo arbitrario de 2 horas para cada punto.

Como se muestra en la Tabla 2.2, la cantidad $\Delta_i H(I)/N_{a0}(I)$ varía desde 6,7 hasta 8,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y concuerda muy bien con resultados anteriores⁷. $\Delta_i H(I)/N_{a0}(I)$ representa la contribución media a $\Delta_i H(I)$ de las moléculas de agua unidas a los sitios valorados, suponiendo implícitamente que $N_{a0}(I)$ corresponde enteramente a la saturación de los sitios activos con agua.

Dubinín y col¹⁰ observaron que para los carbones activados oxidados en aire húmedo a 673 K, $N_{a0}(I)$ es próximo al número de sitios ácidos, pero esto no tiene porque cumplirse en el caso de la oxidación con otros tratamientos. En el presente estudio, esta aproximación puede ser refinada al ser posible evaluar el número de moléculas de agua, w_i , que interaccionan con cada tipo de sitio, ya que sus cantidades, m , son conocidas a partir de las valoraciones (Tabla 2.1). Una regresión lineal múltiple, siguiendo el método de Newton y basada en el balance de masas, muestra la siguiente relación para los siete carbones activados.

$$N_{a0}(I)/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1} = w_1 m(\text{carboxílicos}) + w_2 m(\text{lactónicos}) + w_3 m(\text{fenólicos}) + w_4 m(\text{bases}) \quad (2.5)$$

con $w_1 = 2,81$, $w_2 = 2,74$, $w_3 = 1,40$ y $w_4 = 1,58$ y donde $m(\text{carboxílicos})$, $m(\text{lactónicos})$, $m(\text{fenólicos})$ y $m(\text{bases})$ representan las cantidades de los grupos superficiales carboxílicos, lactónicos, fenólicos y bases. Estos resultados están representados en la Figura 2.3 (coeficiente de correlación = 0,9262) y sugieren que, teniendo en cuenta los errores experimentales, hay aproximadamente tres moléculas de agua interaccionando con los grupos carboxílicos y lactónicos y 1,5 con los grupos fenólicos y básicos.

Puesto que la contribución de la sección del tipo I a la entalpía de inmersión en agua, $\Delta_i H(I)$, se puede calcular a través de la ecuación (2.4), es posible establecer por tanto, el balance energético asociado a los distintos grupos superficiales. Los datos de las siete muestras se han ajustados a la ecuación:

$$\Delta_i H(I)/\text{J}\cdot\text{g}^{-1} = h_1 m(\text{carboxílicos}) + h_2 m(\text{lactónicos}) + h_3 m(\text{fenólicos}) + h_4 m(\text{bases}) \quad (2.6)$$

con $h_1 = 17,4$, $h_2 = 17,5$, $h_3 = 9,5$ y $h_4 = 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La correlación encontrada se representa en la Figura 2.4. (coeficiente de correlación 0,8940).

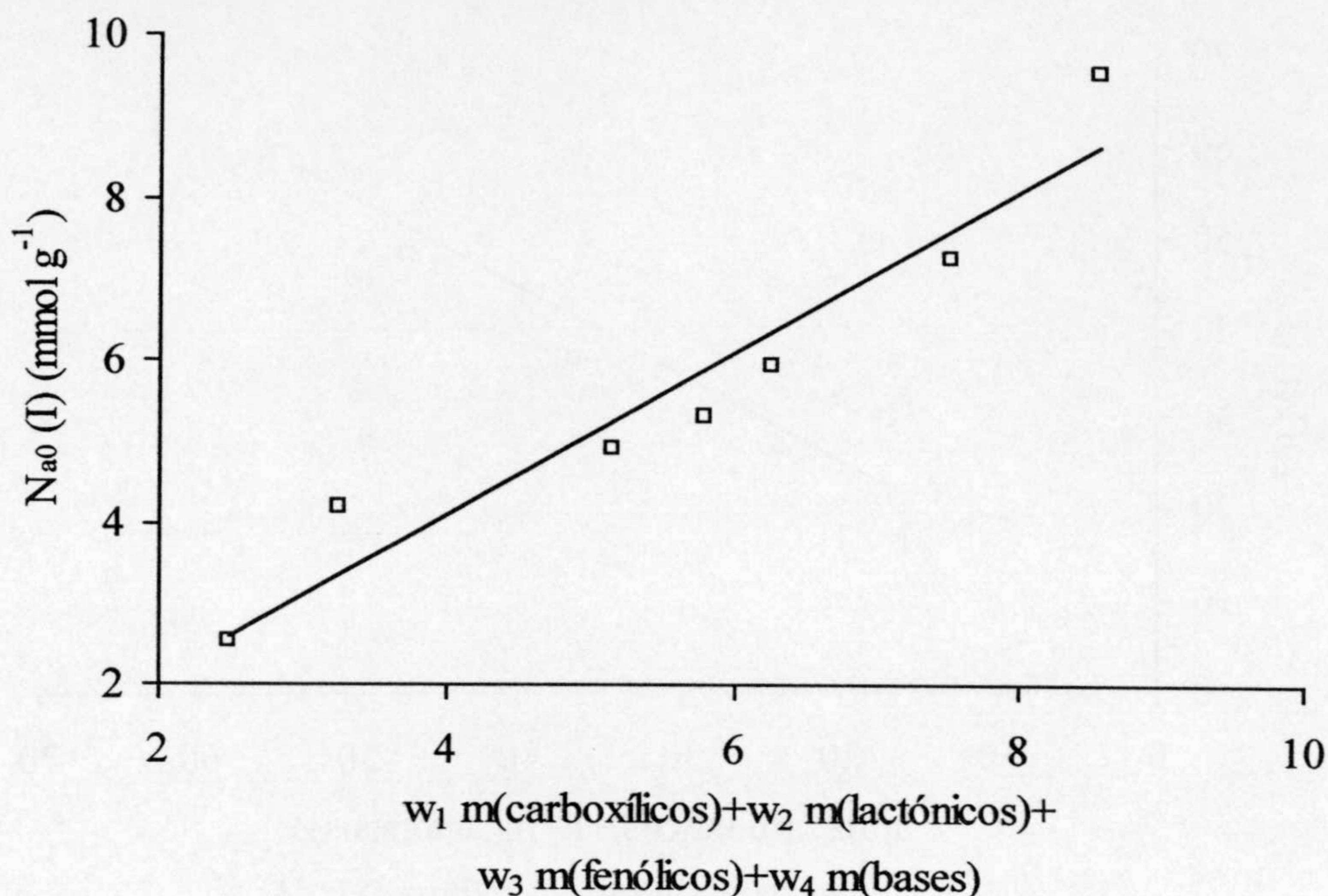


Figura 2.3.- Relación entre $N_{ao}(I)$ y $w_1 m(\text{carboxílicos}) + w_2 m(\text{lactónicos}) + w_3 m(\text{fenólicos}) + w_4 m(\text{bases})$. Las cantidades w_1 hasta w_4 indican el número de moléculas unidas a los sitios correspondientes.

A partir de las ecuaciones (2.5) y (2.6) se deduce que las contribuciones específicas h_i/w_i de las moléculas de agua unidas a los diferentes grupos superficiales son similares y varían desde $-6,2$ hasta $-6,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Como se esperaba⁷, para la segunda parte de las isothermas de adsorción de vapor de agua, tipo V, se obtiene un valor de E mucho menor que para la sección inicial (Tabla 2.2). Esto pone de manifiesto que el mecanismo de adsorción es menos favorable, el cual comienza mediante la adsorción en los centros primarios y continua con el llenado del volumen de los microporos. Como consecuencia, la contribución de la entalpía de inmersión $\Delta_i H(V)$ calculada a partir de la ecuación (2.4) es muy baja y corresponde a aquella observada típicamente para los carbones activados no tratados^{5,11}.

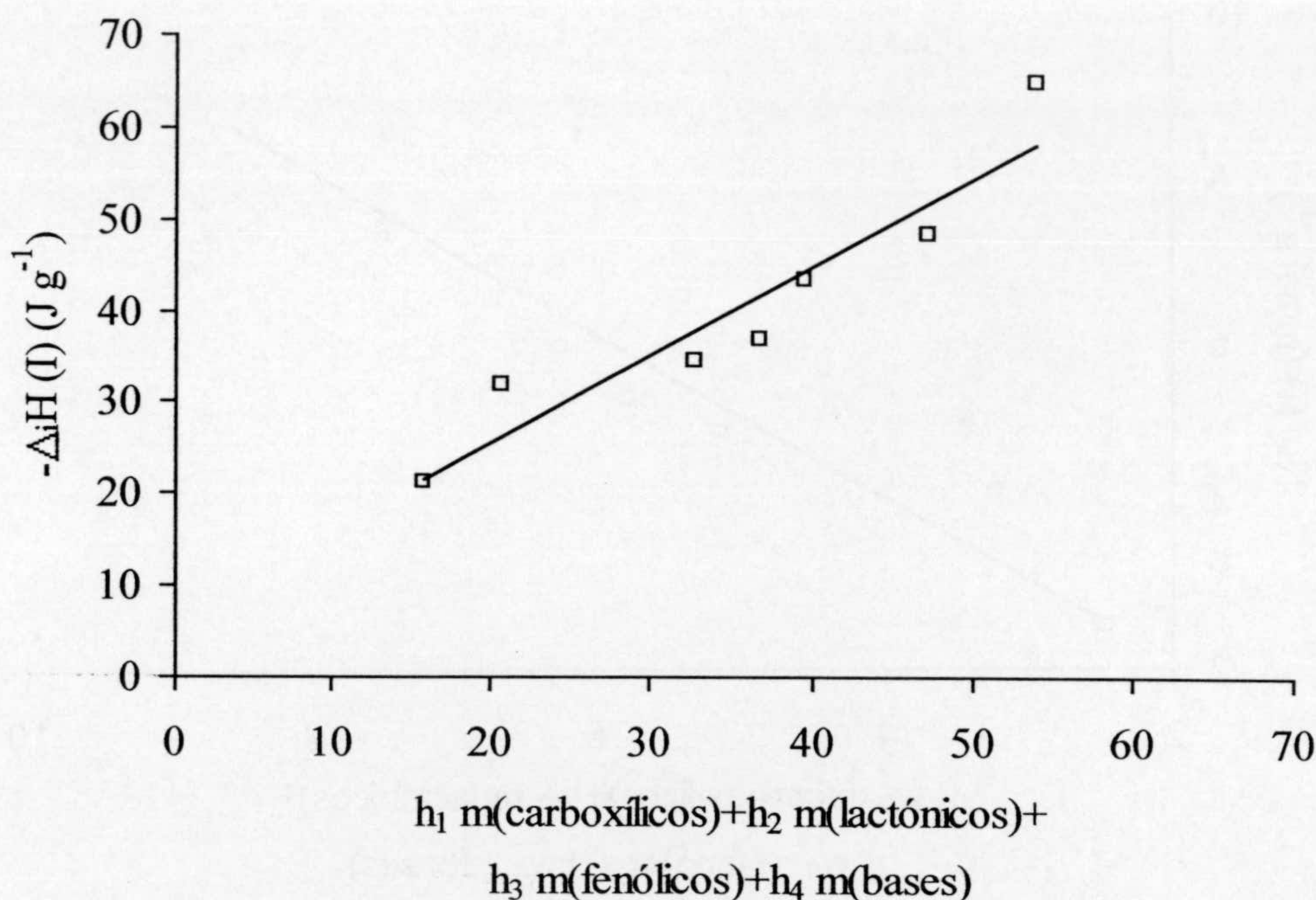


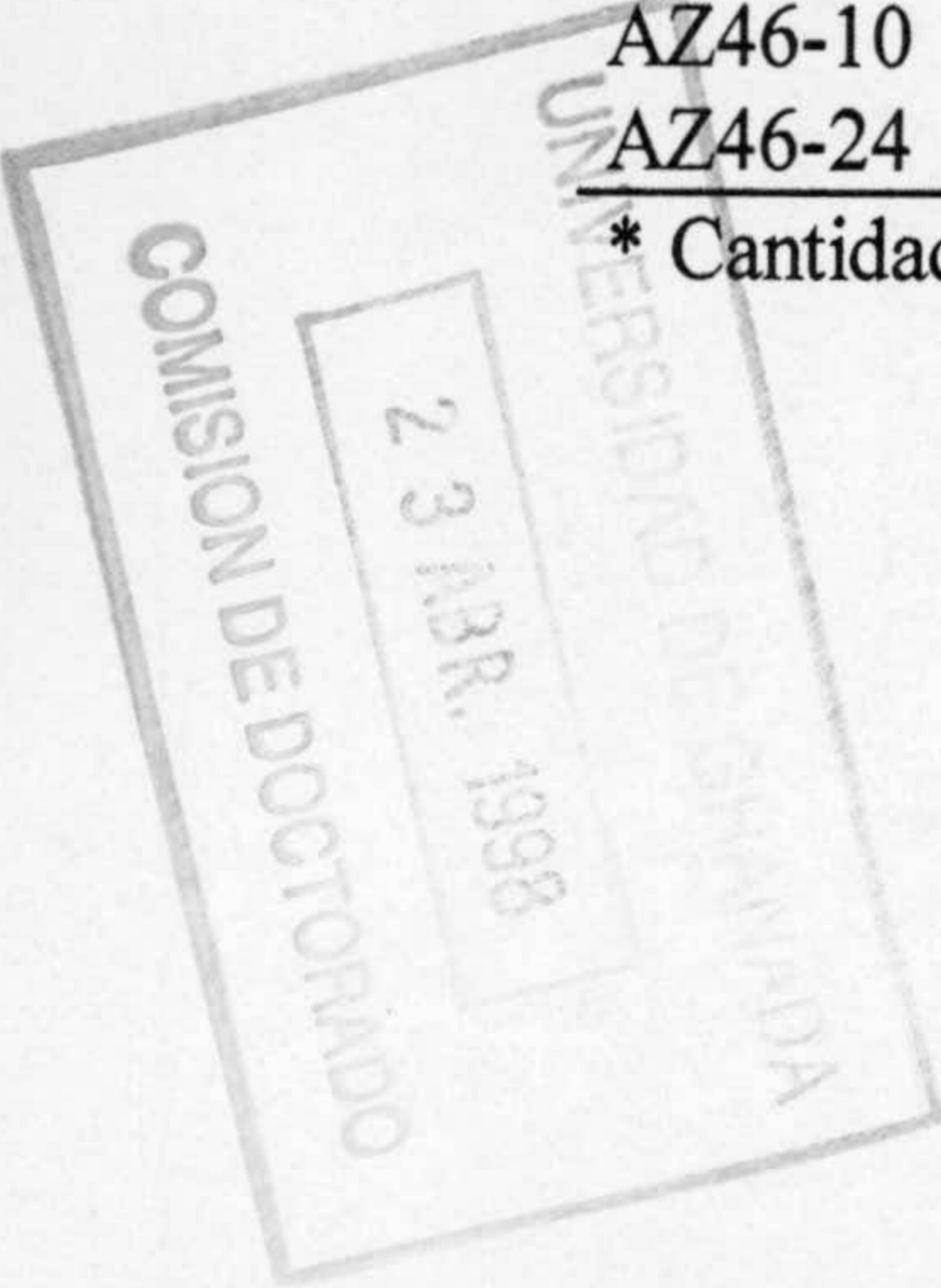
Figura 2.4.- variación de la entalpía de inmersión $\Delta_i H(I)$ con la relación $h_1 m(\text{carboxílicos}) + h_2 m(\text{lactónicos}) + h_3 m(\text{fenólicos}) + h_4 m(\text{bases})$. Las cantidades h_1 hasta h_4 indican las contribuciones de las moléculas de agua unidas a los sitios correspondientes.

Como se ha puesto de manifiesto por Stoeckli y col⁷, la descripción de la sección de tipo V bien con la ecuación de Dubinin-Serpinski (2.1) o la ecuación de Dubinin-Astakhov (2.3), no son excluyentes. La primera tiene la ventaja de que permite calcular el número de los centros primarios a_0 . Ambas ecuaciones permiten también calcular la entalpía de inmersión, a través de las ecuaciones (2.2) y (2.4). Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 2.3, y como puede observarse existe cierta concordancia entre los valores obtenidos. Es interesante señalar que las secciones del tipo V de todas las muestras oxidadas son similares, con un número de centros primarios a_0 cerca de $0,90 \text{ mmol.g}^{-1}$ determinado con la ecuación de Dubinin-Serpinski (ecuación 2.1).

Tabla 2.3.- Datos obtenidos al aplicar los modelos de Dubinin-Serpinski y Dubinin-Astakhov a las secciones de las isothermas de tipo V.

Muestra	a_0	a_s	c	$-\Delta_i H(V) (J.g^{-1})$		CO+CO ₂ *
	mmol.g ⁻¹	mmol.g ⁻¹		eqn(2.4)	eqn(2.2)	
AZ46	0,62	17,19	2,55	24,34	16,82	0,57
AZ46-1	0,84	17,59	4,06	32,35	23,25	2,96
AZ46-3	0,95	17,65	4,45	33,94	26,50	3,56
AZ46-4	1,01	18,05	5,50	37,30	28,18	3,76
AZ46-5	0,90	18,06	5,16	35,55	26,07	4,11
AZ46-10	1,09	18,23	5,30	31,95	31,25	5,10
AZ46-24	0,96	18,85	7,00	29,71	29,65	5,45

* Cantidad desorbida de CO+CO₂



Como se indicaba en la Tabla 2.2 existe buena correlación entre los valores de la entalpía de inmersión en agua calculados $\Delta_i H_{\text{tot}} = \Delta_i H(I) + \Delta_i H(V)$ y los experimentales, esto confirma la validez de la aproximación basada en la descomposición de la isoterma total del tipo IV. Sin embargo, como se dijo anteriormente, debe alcanzarse el verdadero equilibrio en el proceso de adsorción. Si este es el caso, entonces es posible extender la aplicación de la ecuación (2.6) a la entalpía de inmersión total, la cual se puede obtener directamente mediante calorimetría. El ajuste para las muestras consideradas en este estudio conduce a:

$$\Delta_i H_{\text{total}} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} = 15,0 m(\text{carboxílicos}) + 15,0 m(\text{lactónicos}) + 8,8 m(\text{fenólicos}) + 9,1 m(\text{bases}) + 21,5 a_0 + 21,6 \quad (2.7)$$

La correlación está representada en la Figura 2.5. ($r^2=0,9076$). Los resultados obtenidos en esta ecuación para los grupos individuales son próximos a los obtenidos para las ecuaciones (2.2) y (2.6). El último término $21,6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, corresponde aproximadamente al llenado de los microporos y al mojado de la superficie externa: $0,6(a_s - Na_0(I) - a_0)$ y $0,030 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \times 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

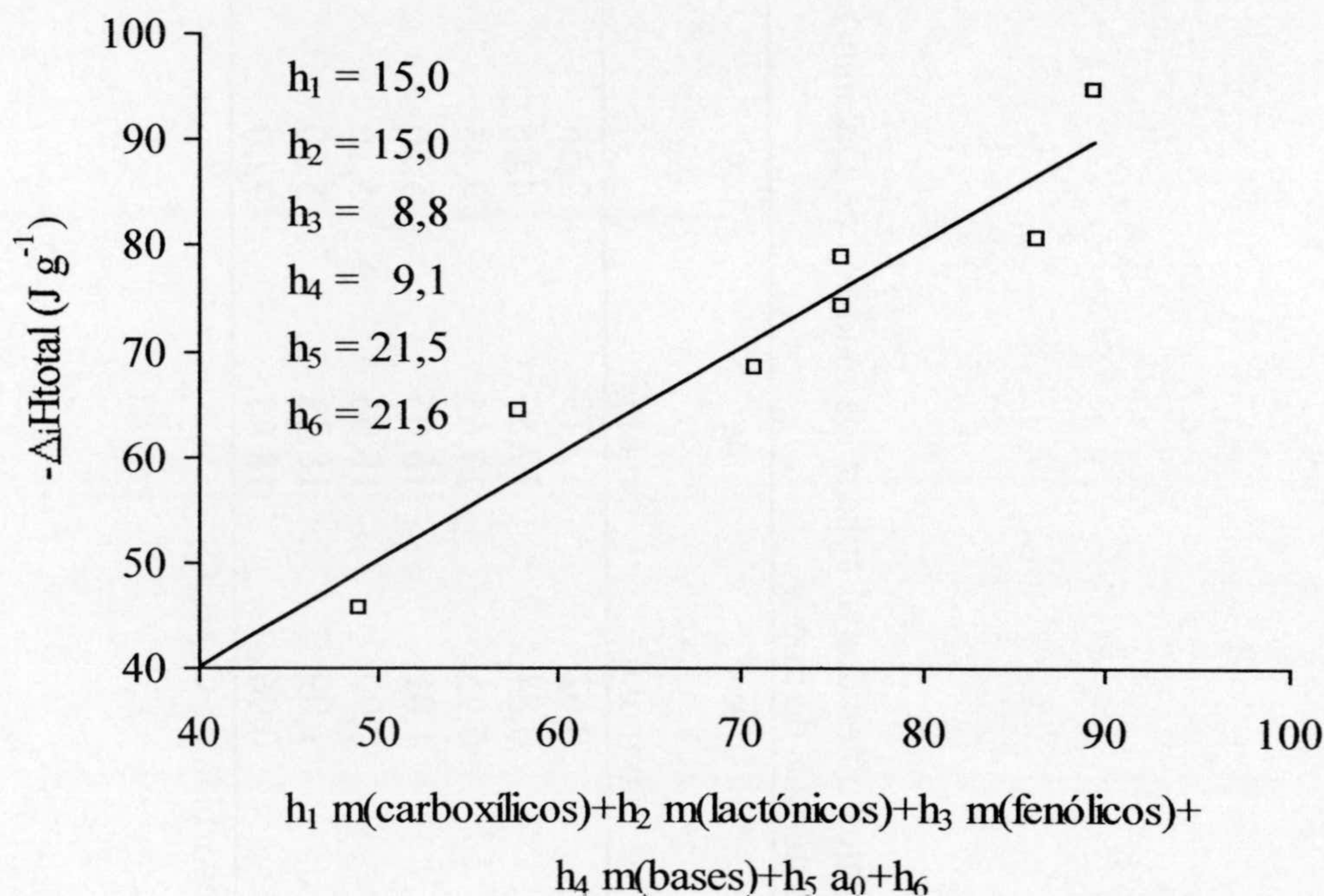


Figura 2.5.-Relación entre la entalpía de inmersión total $\Delta_i H(\text{total})$ y $h_1 m(\text{carboxílicos}) + h_2 m(\text{lactónicos}) + h_3 m(\text{fenólicos}) + h_4 m(\text{bases}) + h_5 a_0 + h_6$.

Finalmente parece que las cantidades de CO y CO₂ desorbidas de los siete sólidos (Tabla 2.1), a₁ y a₂, respectivamente, están relacionadas con la entalpía de inmersión en agua a través de la ecuación (2.8)

$$-\Delta_i H_{total} / J \cdot g^{-1} = 6,5 a_1 + 17,6 a_2 + 38 \quad (2.8)$$

La Figura 2.6 muestra el cumplimiento de la ecuación (2.8) con un coeficiente de correlación de 0,9436.

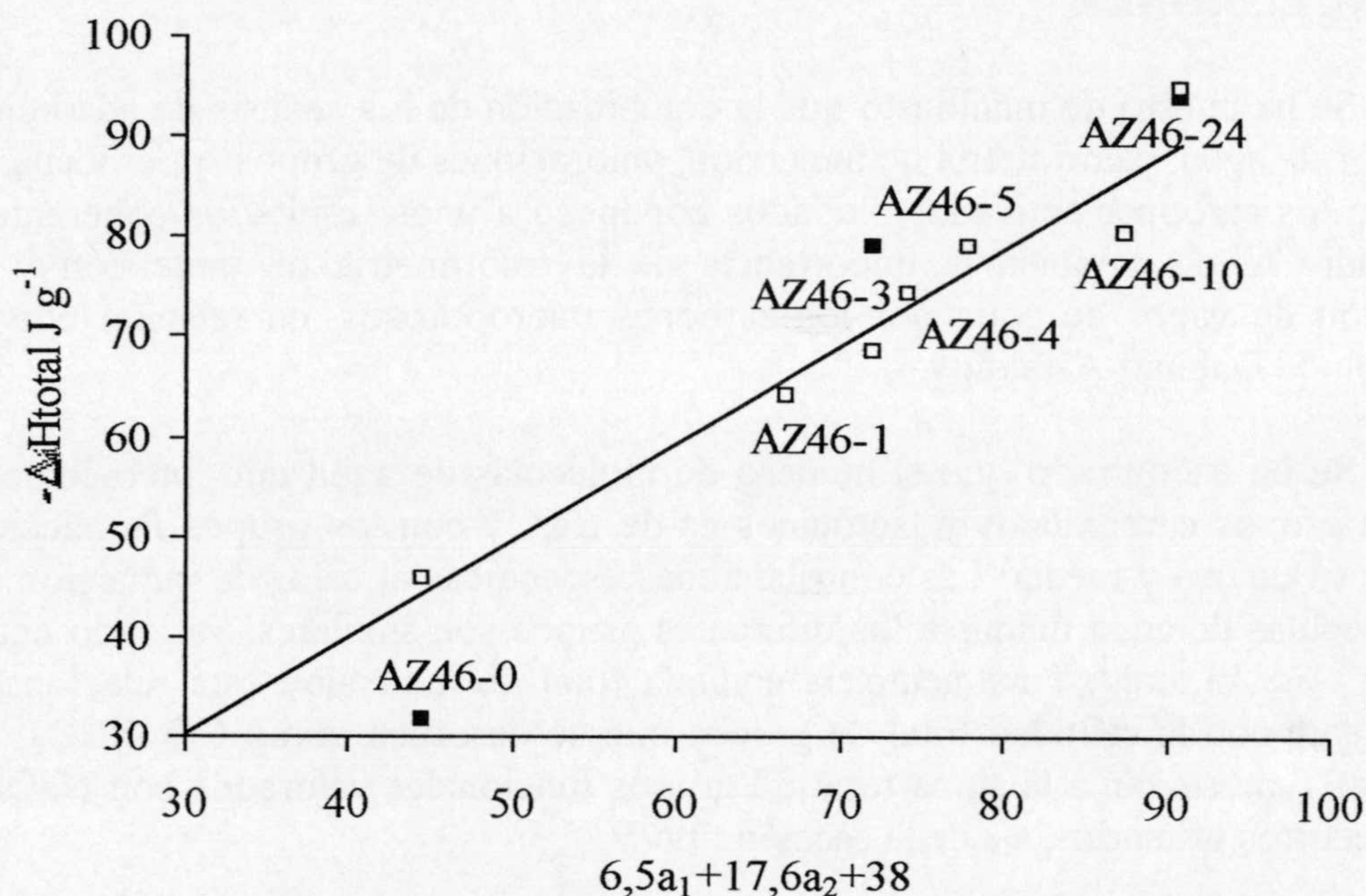


Figura 2.6.- Relación entre $-\Delta_i H_{total}$ y $6.5a_1+17.6a_2+38$. Los cuadros en negro corresponden a los valores experimentales de la entalpía de inmersión.

La relación obtenida con la ecuación 2.8 es de esperar ya que la cantidad total de CO y CO₂ desorbida de la superficie corresponde a la suma de los grupos funcionales valorados con NaOH y HCl más los centros primarios, a₀, de la sección de tipo V, como se muestra en la Tabla 2.3, (la única excepción es el carbón original AZ46, para el cual se encuentra una discrepancia). Por tanto la ecuación (2.8) debe de ser compatible con la ecuación (2.7), a través de un balance másico

total. El último término de la ecuación (2.8) depende de la contribución de las interacciones no específicas a la entalpía de inmersión.

Es interesante indicar que Bradley y col¹⁶, han encontrado una correlación lineal entre la entalpía de inmersión en agua de negros de carbones comerciales y su contenido en oxígeno, lo que está relacionado directamente con la ecuación (2.8).

4. CONCLUSIONES

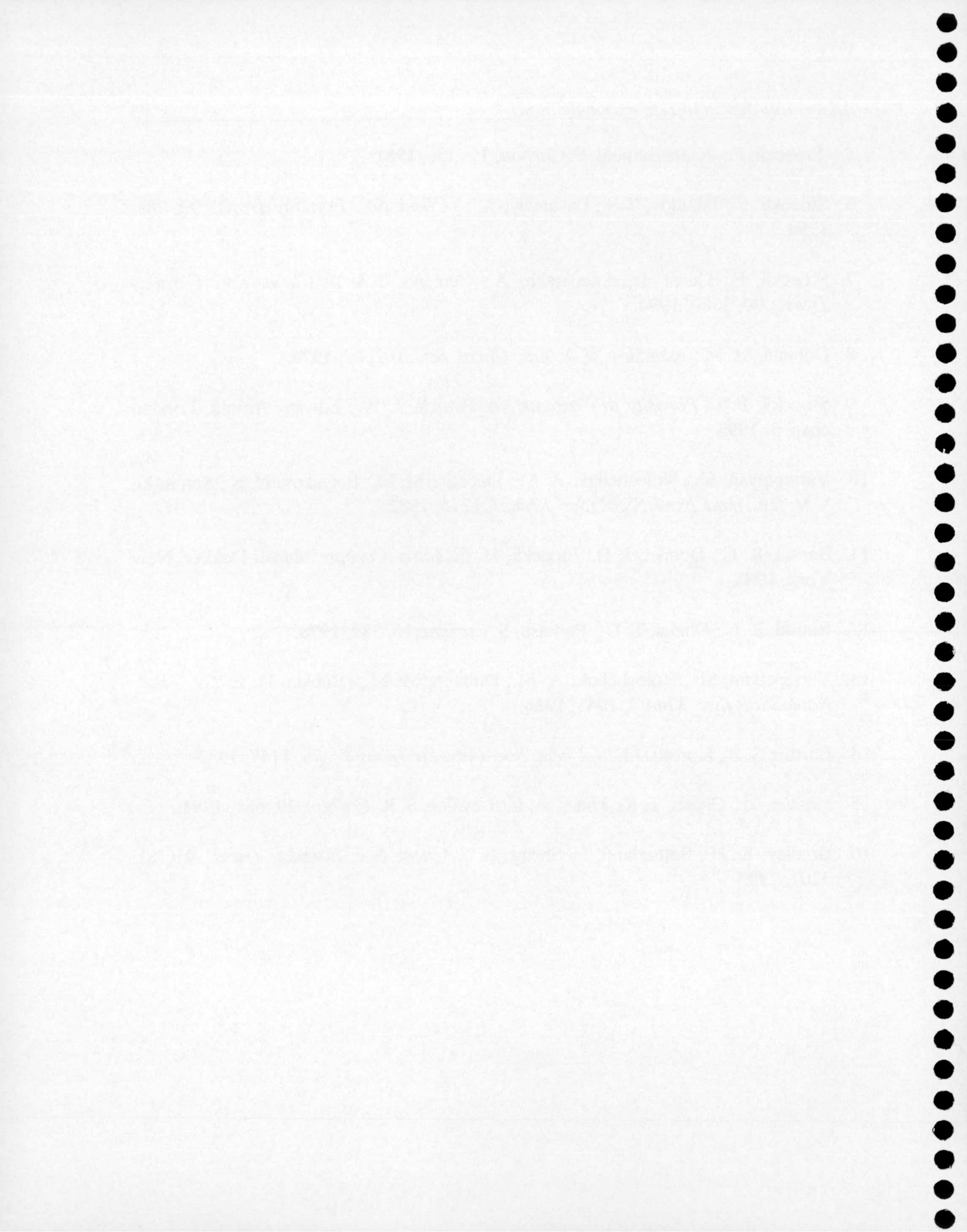
Se ha puesto de manifiesto que la combinación de los análisis de adsorción de vapor de agua, calorimetría de inmersión, valoraciones de grupos superficiales y DTP de los carbones activados oxidados conducen a unos resultados coherentes. El estudio revela también la importancia de la calorimetría de inmersión y la adsorción de vapor de agua por los carbones microporosos, en relación con la ecuación de Dubinin-Astakhov.

Se ha encontrado que el número de moléculas de agua que interaccionan con los grupos carboxílicos y lactónicos es de tres, y con los grupos fenólicos y básicos es de una y media. Las contribuciones específicas al calor de inmersión de las moléculas de agua unidas a los diferentes grupos son similares, variando entre $-6,2$ y $-6,8$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Finalmente, la entalpía total de inmersión está relacionada linealmente con la cantidad total de grupos que se desorben como CO y CO₂, ya que ellos representan a la suma total de grupos funcionales valorados con NaOH, HCl y centros primarios, a_0 , de la sección tipo V.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Dubinin, M. M.; Zaverina, E. D.; Serpinski, V.V. *J.Chem. Soc.*, 1760, **1955**.
2. Dubinin, M. M.; Serpinski, V.V. *Carbon*, 19, 402, **1981**.
3. Gregg, S. A.; Jacobs, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 44, 574, **1948**.
4. Kraehenbuehl, F.; Quellet, C.; Schmitter, B.; Stoeckli, F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 82, 3439, **1986**.

5. Stoeckli, F.; Kraehenbuehl, F. *Carbon*, 19, 356, 1981.
6. Stoeckli, F.; Jakubov, T.S.; Lavanchy, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 783, 1994.
7. Stoeckli, F.; Currit, L.; Laederach, A.; Centeno, T.A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 3689, 1994.
8. Dubinin, M. M.; Astakhov, V.A. *Adv. Chem. Ser.*, 102, 69, 1970.
9. Stoeckli, F. In *Porosity in Carbons*, ed. Patrick, J. W.; Edward Arnold, London chap. 3, 1995.
10. Vartepetyan, Sh.; Voloshchuk, A. M.; Dubinin, M. M.; Polyakov, N. S.; Serpinski, V.V. *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1215, 1982.
11. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, H. F. *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
12. Bansal, R. C.; Dharni, T. L.; Parkash, S. *Carbon*, 16, 389, 1978.
13. Vartepetyan, Sh.; Voloshchuk, A. M.; Dubinin, M. M.; Babkin, D. E. *Izv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.)*, 1941, 1986.
14. Barton, S. S.; Koresh, J.E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* , 79, 1147, 1983.
15. Hassan, M.; Ghosh, T. K.; Hines, A. L.; Loyalka, S. K. *Carbon*, 29, 681, 1991.
16. Bradley, R. H.; Sutherland, I.; Sheng, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(18), 3201, 1995.



APENDICE B

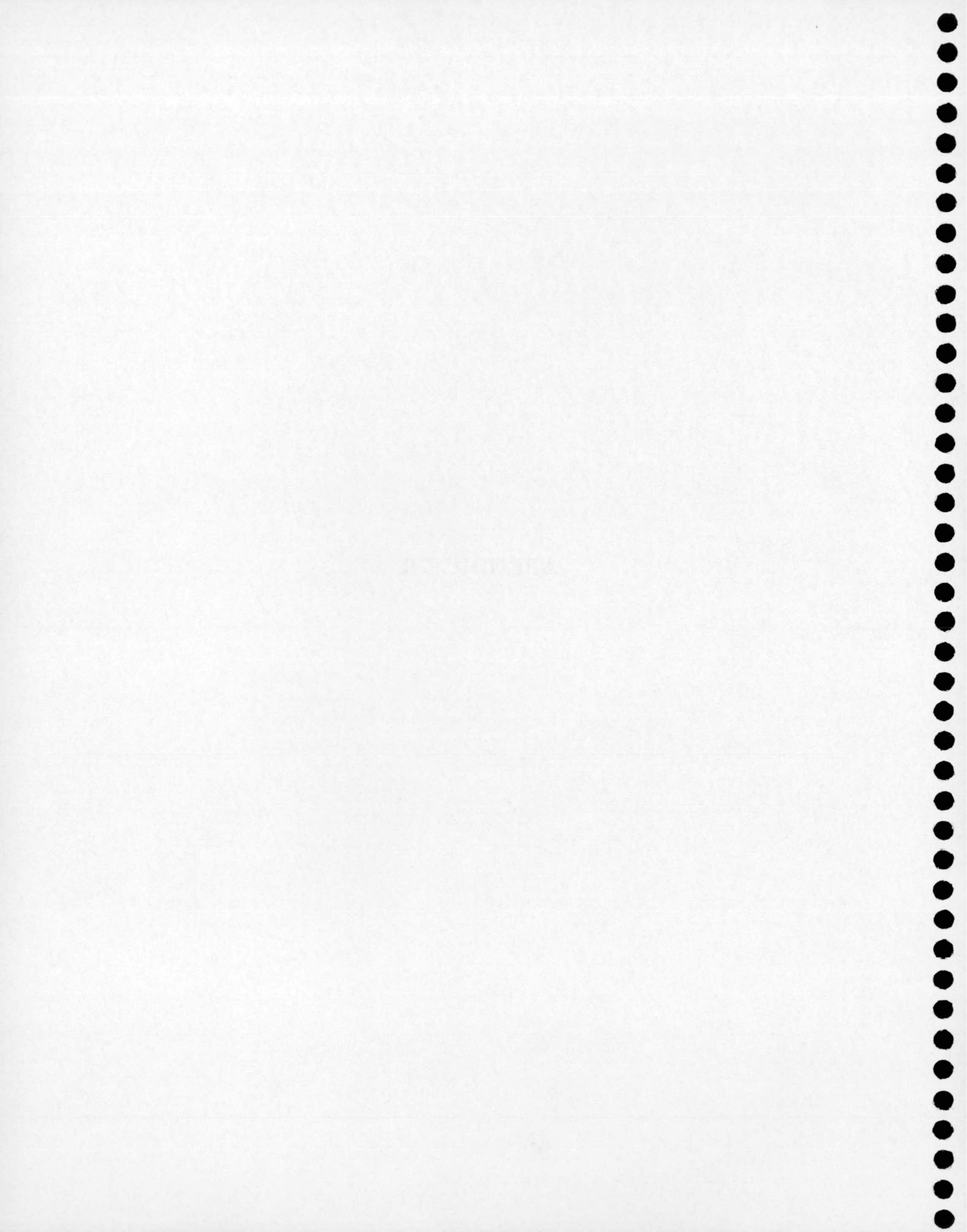


Tabla B.1.- Datos de adsorción y *desorción* de vapor de agua a 298 K sobre la muestra AZ46

Adsorción		Desorción	
P/P ₀	a(mmol/g)	P/P ₀	a(mmol/g)
2,81E-03	0,238	9,12E-01	17,144
5,61E-03	0,417	8,42E-01	16,940
1,12E-02	0,608	6,87E-01	16,358
1,96E-02	0,739	5,50E-01	13,903
3,09E-02	0,822	4,74E-01	10,305
3,93E-02	0,882	4,18E-01	4,253
5,05E-02	0,929	3,59E-01	3,229
6,17E-02	0,953	2,10E-01	2,597
7,29E-02	1,013	8,98E-02	1,966
8,42E-02	1,072	6,73E-02	1,942
9,82E-02	1,144	1,68E-02	1,585
1,15E-01	1,203		
1,35E-01	1,239		
1,60E-01	1,311		
1,99E-01	1,430		
2,50E-01	1,585		
3,48E-01	1,978		
4,46E-01	4,206		
5,16E-01	10,341		
6,26E-01	14,249		
6,82E-01	15,309		
7,32E-01	15,834		
7,88E-01	16,096		
9,06E-01	16,608		
9,28E-01	16,668		
9,85E-01	17,132		
9,99E-01	17,132		

Tabla B.2.- Datos de adsorción y *desorción* de vapor de agua a 298 K sobre la muestra AZ46-1

Adsorción		Desorción	
P/P ₀	a(mmol/g)	P/P ₀	a(mmol/g)
2,81E-03	0,463	8,39E-01	17,162
5,61E-03	0,660	7,38E-01	17,104
1,12E-02	0,886	6,93E-01	16,912
1,96E-02	1,054	6,45E-01	16,721
2,24E-02	1,118	6,23E-01	16,704
3,65E-02	1,344	5,64E-01	15,795
5,33E-02	1,541	4,49E-01	14,277
6,17E-02	1,743	3,96E-01	12,690
8,98E-02	1,911	3,62E-01	10,727
1,07E-01	2,166	3,31E-01	9,001
1,21E-01	2,346		
1,46E-01	2,502		
1,66E-01	2,734		
1,88E-01	2,989		
2,05E-01	3,354		
2,27E-01	3,765		
2,50E-01	4,234		
2,83E-01	5,056		
3,17E-01	6,261		
3,51E-01	7,854		
4,12E-01	9,887		
4,57E-01	12,082		
5,36E-01	13,935		
6,17E-01	15,123		
6,84E-01	16,073		
7,07E-01	16,131		
7,41E-01	16,658		
8,28E-01	17,092		
8,61E-01	17,208		
9,37E-01	17,358		

Tabla B.3.- Datos de adsorción y desorción de vapor de agua a 298 K sobre la muestra AZ46-3

Adsorción		Desorción	
P/P ₀	a(mmol/g)	P/P ₀	a(mmol/g)
2,81E-03	0,512	8,39E-01	17,617
5,61E-03	0,666	7,38E-01	17,242
1,12E-02	0,854	6,93E-01	17,071
1,96E-02	1,127	6,45E-01	16,952
2,24E-02	1,144	6,23E-01	16,849
3,65E-02	1,366	5,64E-01	16,064
5,33E-02	1,588	4,49E-01	14,749
6,17E-02	1,690	3,96E-01	13,384
8,98E-02	2,014	3,62E-01	12,086
1,07E-01	2,236	3,31E-01	10,482
1,21E-01	2,441		
1,46E-01	2,766		
1,65E-01	3,090		
1,88E-01	3,568		
2,05E-01	3,875		
2,27E-01	4,456		
2,50E-01	5,241		
2,83E-01	6,265		
3,17E-01	7,545		
3,51E-01	9,372		
4,12E-01	11,113		
4,57E-01	13,213		
5,36E-01	15,074		
6,17E-01	15,705		
6,84E-01	16,400		
7,07E-01	16,644		
7,41E-01	16,917		
8,27E-01	17,498		
8,61E-01	17,532		
9,37E-01	17,800		

Tabla B.4.- Datos de adsorción y *desorción* de vapor de agua a 298 K sobre la muestra AZ46-4

Adsorción		Desorción	
P/P ₀	a(mmol/g)	P/P ₀	a(mmol/g)
2,81E-03	0,589	9,12E-01	17,881
5,61E-03	0,736	8,42E-01	17,771
1,12E-02	0,957	6,87E-01	17,366
1,96E-02	1,141	5,50E-01	16,814
3,09E-02	1,361	4,74E-01	16,005
3,93E-02	1,582	4,18E-01	15,306
5,05E-02	1,692	3,59E-01	13,797
6,17E-02	1,876	2,10E-01	6,365
7,29E-02	1,950	8,98E-02	3,826
8,42E-02	2,060	6,73E-02	3,422
9,82E-02	2,208	1,68E-02	2,833
1,15E-01	2,355		
1,35E-01	2,612		
1,60E-01	3,127		
1,99E-01	4,378		
2,50E-01	5,924		
3,48E-01	10,008		
4,46E-01	13,392		
5,16E-01	15,085		
6,26E-01	16,225		
6,82E-01	16,630		
7,32E-01	16,998		
7,88E-01	17,292		
9,06E-01	17,734		
9,28E-01	17,844		
9,99E-01	17,992		

Tabla B.5.- Datos de adsorción y desorción de vapor de agua a 298 K sobre la muestra AZ46-5

Adsorción		Desorción	
P/P ₀	a(mmol/g)	P/P ₀	a(mmol/g)
2,81E-03	0,600	8,39E-01	17,845
5,61E-03	0,735	7,38E-01	16,394
1,12E-02	0,968	6,93E-01	16,239
1,96E-02	1,239	6,45E-01	16,006
2,24E-02	1,297	6,23E-01	15,813
3,65E-02	1,606	5,64E-01	15,406
5,33E-02	1,877	4,49E-01	14,129
6,17E-02	1,955	3,96E-01	13,103
8,98E-02	2,361	3,62E-01	11,865
1,07E-01	2,458	3,31E-01	10,258
1,21E-01	2,652		
1,46E-01	3,058		
1,65E-01	3,310		
1,88E-01	4,006		
2,05E-01	4,394		
2,27E-01	5,071		
2,50E-01	6,348		
2,83E-01	7,781		
3,17E-01	9,135		
3,51E-01	10,703		
4,12E-01	12,697		
4,57E-01	14,052		
5,36E-01	15,561		
6,17E-01	16,374		
6,84E-01	16,897		
7,07E-01	17,013		
7,41E-01	17,206		
8,27E-01	17,497		
8,61E-01	17,729		
9,37E-01	17,961		

Tabla B.6.- Datos de adsorción y *desorción* de vapor de agua a 298 K sobre la muestra AZ46-10

Adsorción		Desorción	
P/P ₀	a(mmol/g)	P/P ₀	a(mmol/g)
2,81E-03	0,594	8,40E-01	18,253
5,62E-03	0,798	7,39E-01	17,882
1,12E-02	1,077	6,94E-01	17,603
1,97E-02	1,356	6,46E-01	17,492
2,25E-02	1,486	6,24E-01	17,436
3,65E-02	1,857	5,65E-01	16,563
5,34E-02	2,265	4,49E-01	15,356
6,18E-02	2,433	3,96E-01	14,744
8,99E-02	2,915	3,62E-01	13,592
1,07E-01	3,250	3,31E-01	12,460
1,21E-01	3,454		
1,46E-01	3,825		
1,66E-01	4,104		
1,88E-01	4,419		
2,05E-01	4,865		
2,28E-01	5,793		
2,50E-01	7,000		
2,84E-01	8,579		
3,17E-01	9,953		
3,51E-01	11,587		
4,13E-01	13,332		
4,58E-01	14,298		
5,37E-01	15,951		
6,18E-01	16,805		
6,85E-01	17,339		
7,08E-01	17,436		
7,42E-01	17,622		
8,29E-01	17,975		
8,62E-01	18,086		
9,38E-01	18,327		

Tabla B.7.- Datos de adsorción y desorción de vapor de agua a 298 K sobre la muestra AZ46-24

Adsorción		Desorción	
P/P ₀	a(mmol/g)	P/P ₀	a(mmol/g)
2,81E-03	0,691	9,12E-01	18,900
5,61E-03	0,950	8,42E-01	18,820
1,12E-02	1,555	6,87E-01	18,310
1,96E-02	2,073	5,50E-01	17,878
3,09E-02	2,505	4,74E-01	17,317
3,93E-02	2,937	4,18E-01	16,885
5,05E-02	3,282	3,59E-01	15,719
6,17E-02	3,498	2,10E-01	9,328
7,29E-02	3,671	8,98E-02	5,528
8,42E-02	3,843	6,73E-02	4,793
9,82E-02	4,275	1,68E-02	3,498
1,15E-01	4,491		
1,35E-01	5,053		
1,60E-01	5,830		
1,99E-01	7,341		
2,50E-01	8,853		
3,48E-01	13,819		
4,46E-01	15,589		
5,16E-01	16,583		
6,26E-01	17,533		
6,82E-01	17,878		
7,32E-01	18,180		
7,88E-01	18,396		
9,06E-01	18,742		
9,28E-01	18,785		
9,99E-01	18,790		

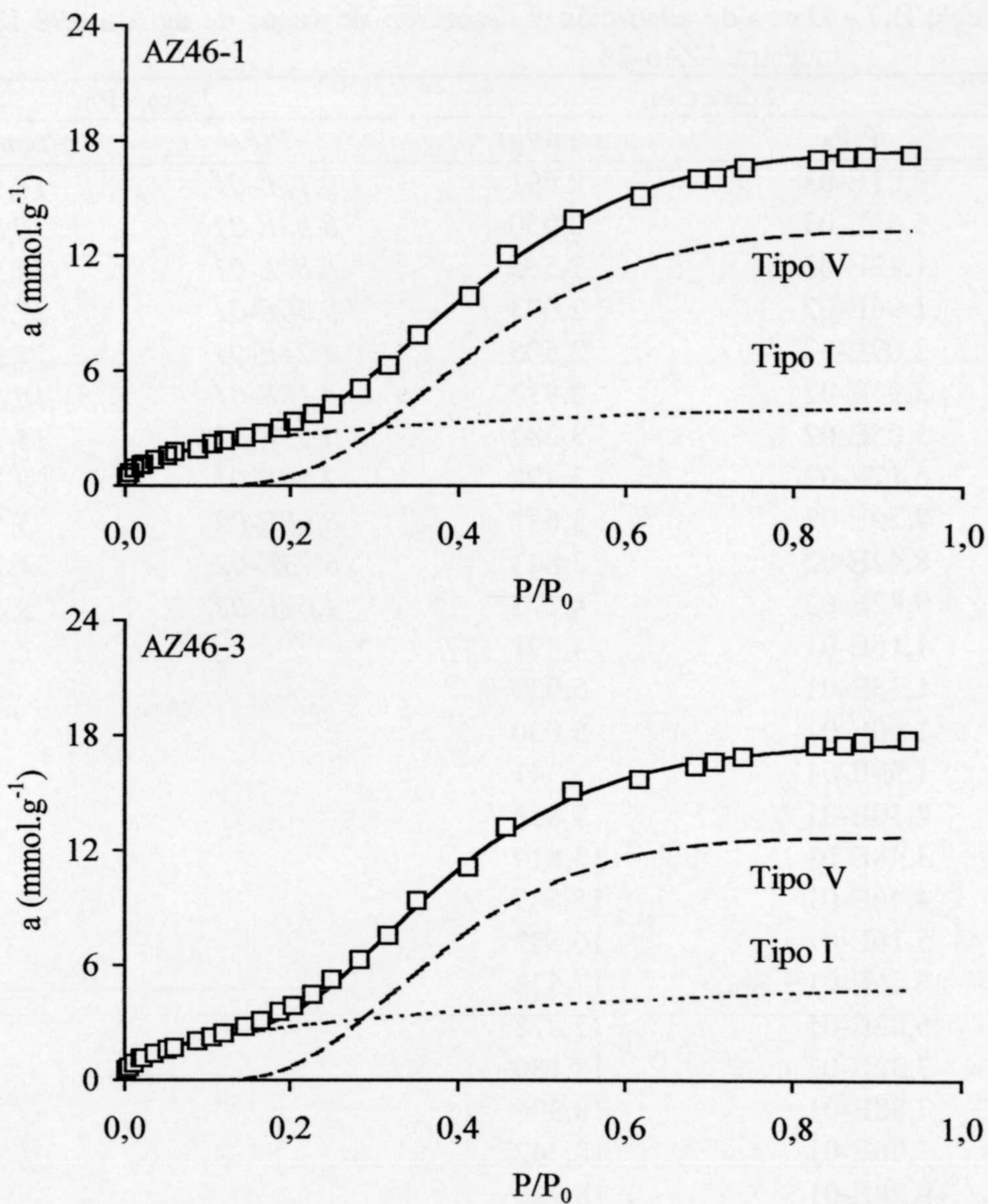


Figura B.1.- Isothermas de adsorción de vapor de agua a 298 K y su descomposición según Dubinin-Astakhov en isothermas de tipo I y V

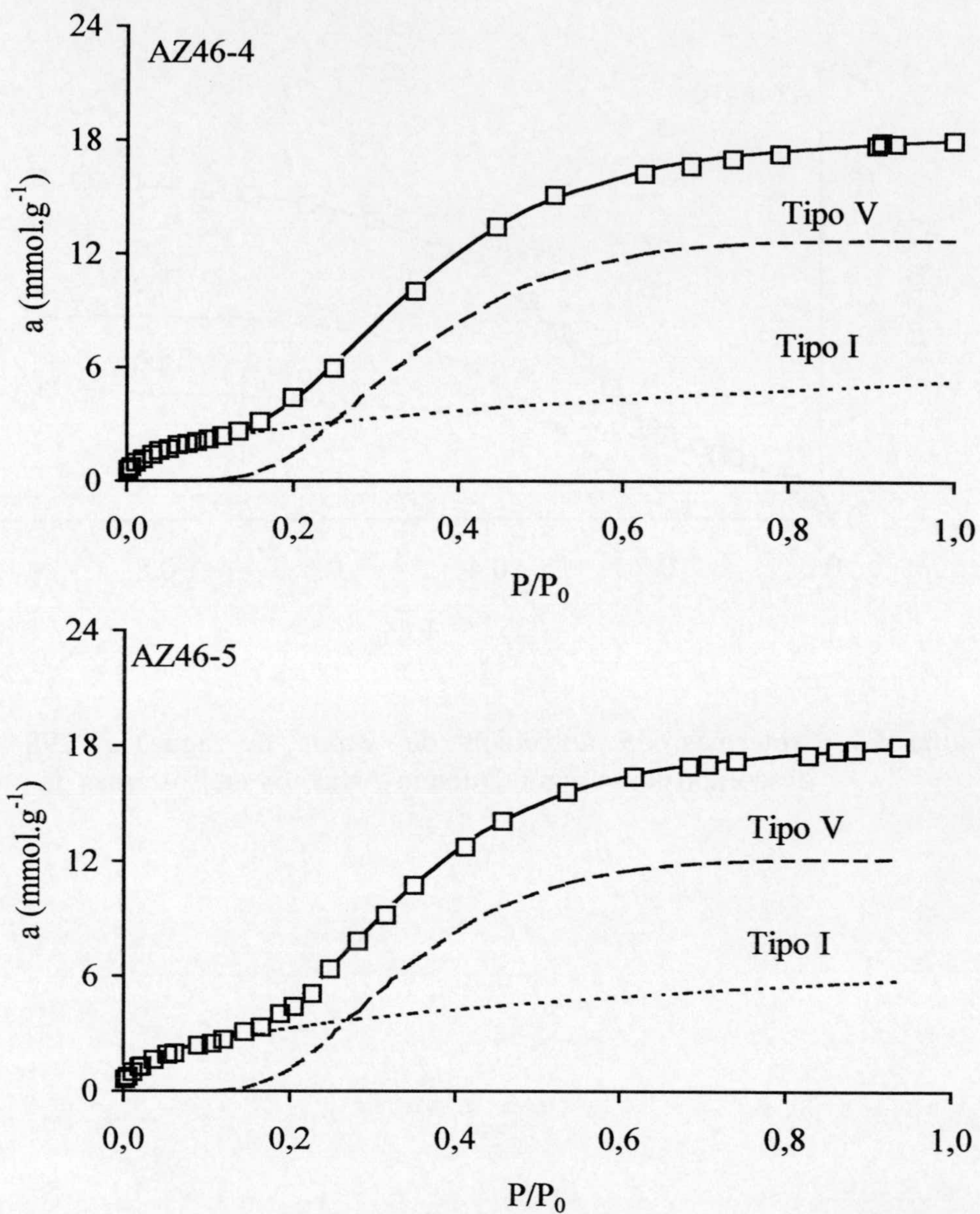


Figura B.2.- Isothermas de adsorción de vapor de agua a 298 K y su descomposición según Dubinin-Astakhov en isothermas de tipo I y V

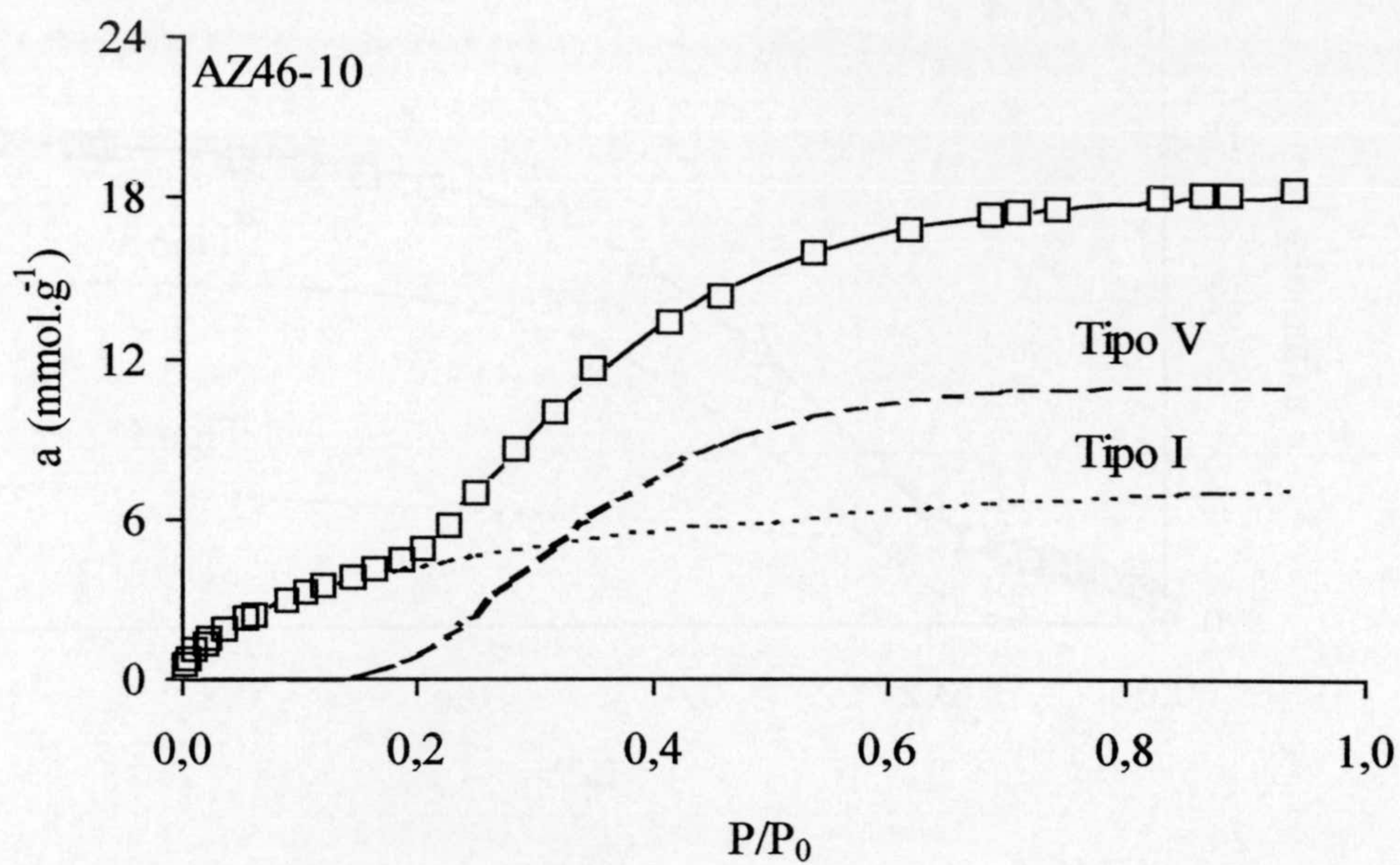
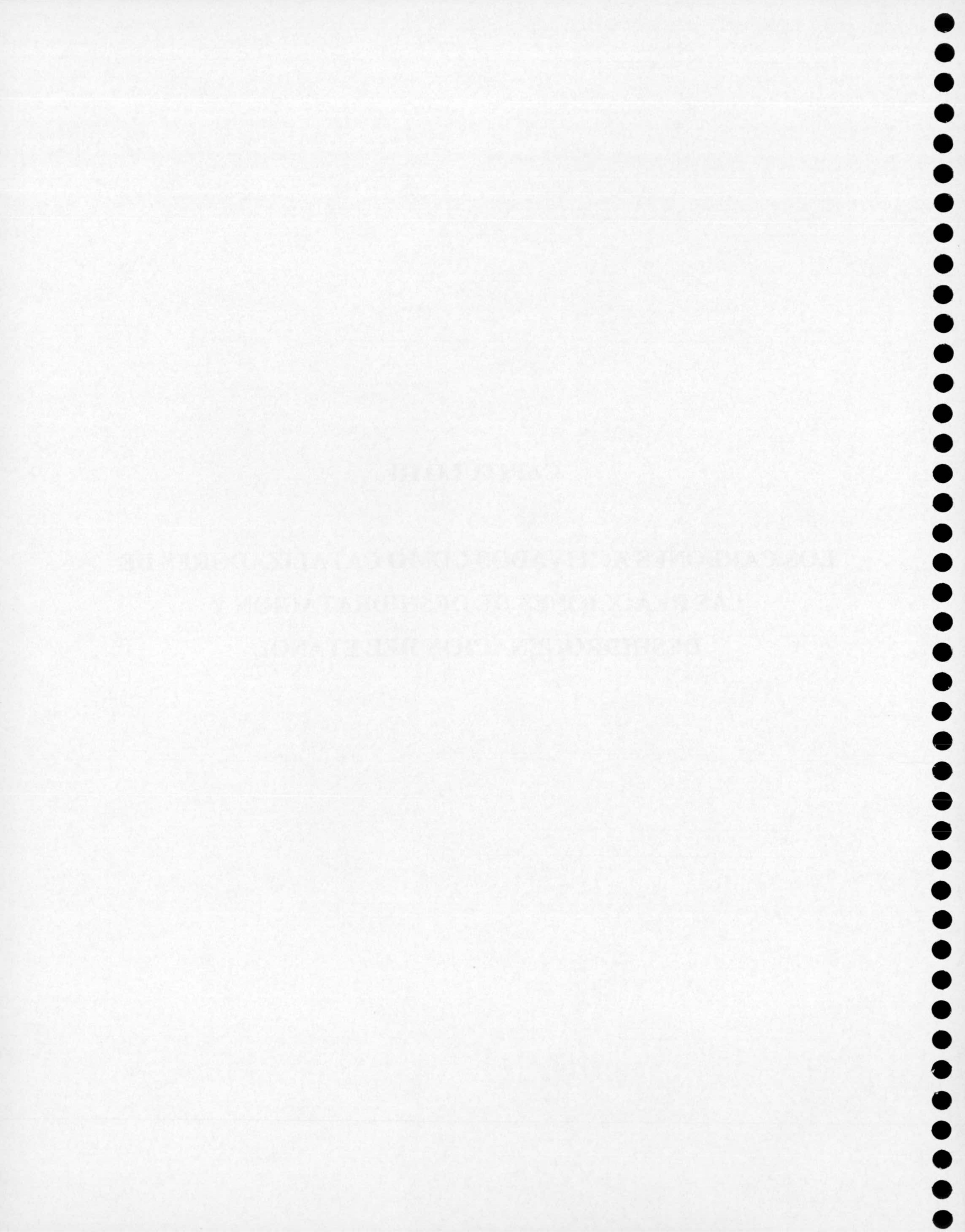


Figura B.3.- Isothermas de adsorción de vapor de agua a 298 K y su descomposición según Dubinin-Astakhov en isothermas de tipo I y V

CAPITULO III

**LOS CARBONES ACTIVADOS COMO CATALIZADORES DE
LAS REACCIONES DE DESHIDRATACION Y
DESHIDROGENACION DEL ETANOL**

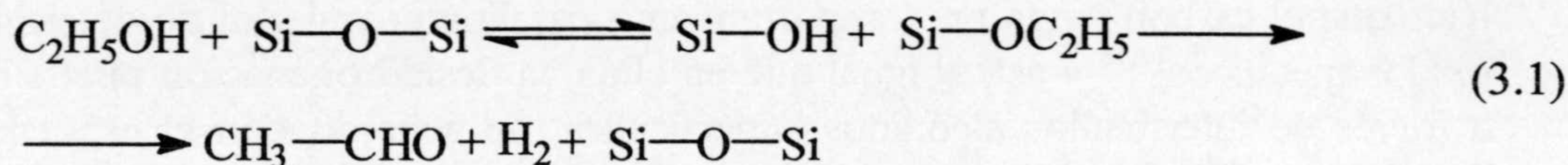


1. INTRODUCCION

La descomposición de alcoholes es una de las reacciones más comúnmente utilizada como test para catalizadores ácido-base¹⁻⁶. Así, la conversión de alcoholes alifáticos primarios y secundarios a olefinas y/o compuestos carbonílicos ha sido extensamente estudiada por sólidos que poseían sitios ácidos y básicos, o sólo sitios básicos. La deshidrogenación de alcoholes para producir aldehidos o cetonas es catalizada preferencialmente por sitios básicos superficiales, cuando se emplean óxidos que no contienen elementos de transición como catalizadores, mientras que la formación de productos de deshidratación como son las olefinas y éteres está favorecida por los sitios de naturaleza ácida.

Sin embargo, el mecanismo de descomposición de alcoholes puede ser algo más complicado. Así, se ha mostrado⁷ que los alcoholes pueden adsorberse disociativamente sobre varios óxidos metálicos formando intermedios tipo alcóxido a partir de los cuales se pueden dar las reacciones de deshidratación y/o deshidrogenación.

También Matsumura y col⁸⁻¹⁰ han observado que sobre sílice altamente deshidratada se produce la deshidrogenación selectiva de etanol a acetaldehido, no procediendo esta reacción sobre sitios superficiales ácido-base, sino que tiene lugar sobre los puentes de oxígeno que se crean al calentar la sílice por encima de 1000 K. La reacción parece transcurrir de la siguiente forma:



Las reacciones de deshidratación y deshidrogenación de alcoholes catalizada por materiales carbonosos no han sido estudiadas tan extensamente como sobre otros materiales sólidos¹¹. Así, Szymanski⁷ estudió la conversión de 2-butanol catalizada por carbones preparados a partir de alcohol polifurfurílico. La muestra activada y tratada en H₂ a 1223 K sólo producía metil etil cetona, producto de deshidrogenación, y el carbón oxidado con HNO₃ producía una mezcla de metil etil cetona y buteno-2 (producto de deshidratación). Los autores sugirieron que la deshidratación y la deshidrogenación eran independientes una de otra, procediendo la deshidratación sobre los grupos carboxílicos de diferente fortaleza. Esta reacción ocurriría a través de un intermedio que es un ión carbonio.

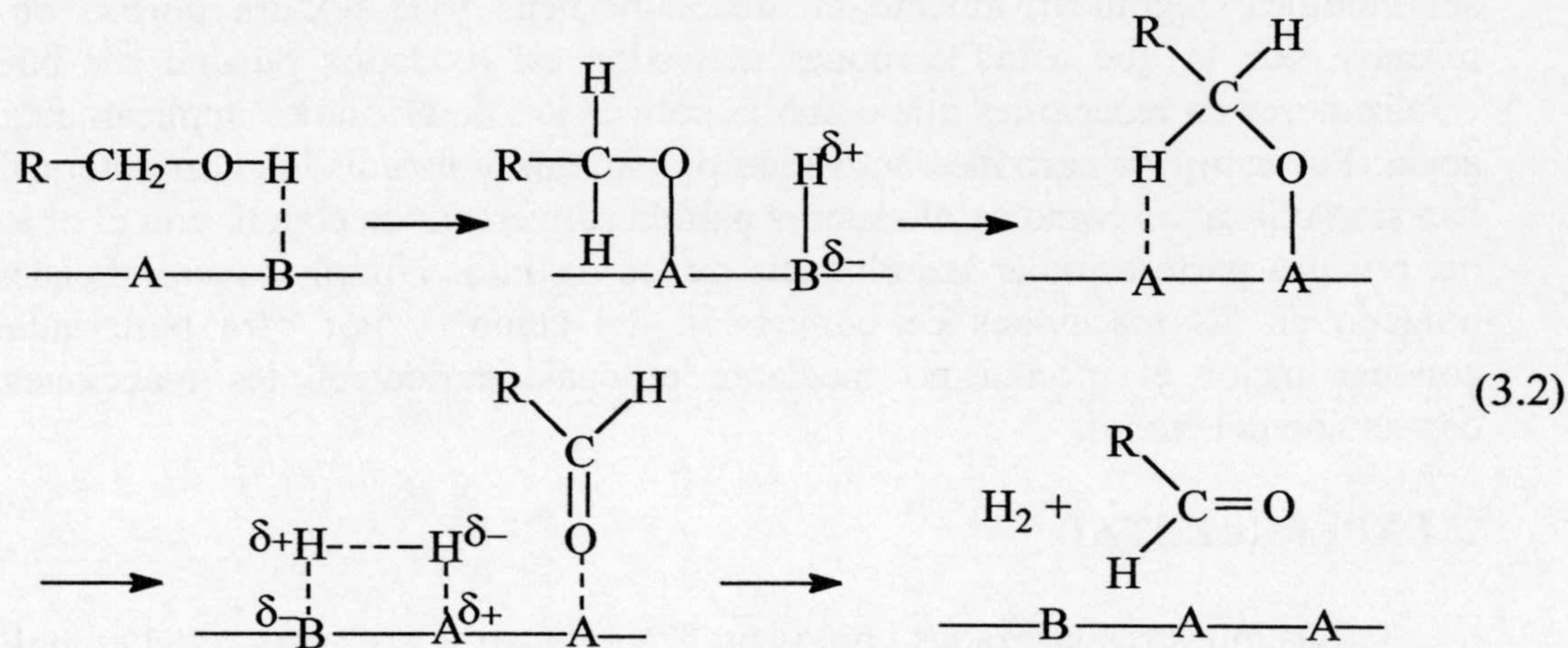
La actividad para la deshidrogenación del carbón oxidado era más alta que para el carbón sin oxidar, a pesar de su más baja basicidad de Lewis. La actividad para la deshidrogenación disminuía después de la quimisorción de NH_3 y aumentaba después de introducir cationes metálicos de transición (ácidos de Lewis). Por lo que los autores concluyeron que el proceso de deshidrogenación del butanol-2 ocurre con participación simultánea de los sitios ácidos y básicos de Lewis. Además, indican la posibilidad de formación de especies alcóxido intermedios al igual que en otros no metales.

Los mismos autores también estudiaron las reacciones de conversión del propanol-2¹² y etanol¹³ y en ambos casos llegaron a las conclusiones anteriores. Además, tanto en el caso del propanol-2 como del etanol indicaron que su deshidratación ocurre sobre la superficie externa del catalizador, mientras que la deshidrogenación también tenía lugar dentro de los poros del catalizador y estaba limitada por la desorción del producto. Para la deshidratación había una concentración óptima de grupos ácidos, de tal forma que un incremento en su concentración puede incluso conducir a una disminución de la actividad para la deshidratación. En este caso, parte de los grupos ácidos están localizados en el interior de los poros donde la deshidratación no ocurre. Esta reacción transcurre mediante la formación de un ión intermedio tipo carbonio.

Para la reacción de deshidrogenación de propanol-2 y etanol también proponen la participación simultánea de sitios ácidos y básicos de Lewis lo que hace que el carbón tenga un comportamiento catalítico similar al de determinados óxidos metálicos^{14,15} y así, al igual que en ellos, la deshidrogenación puede ocurrir a través de intermedios alcóxidos superficiales, de acuerdo con el esquema 3.2. Donde A y B son sitios superficiales de naturaleza ácida y básica de Lewis, respectivamente.

Grunewald y Drago¹⁶ también estudiaron las reacciones de conversión de etanol usando carbón como catalizador. Cuando el etanol en estado vapor, y en flujo de N_2 , se hacía reaccionar con el carbón a 503 K se producían pequeñas cantidades de distintos productos siendo etileno el producto mayoritario y cayendo la reactividad a cero en pocas horas. Sin embargo, si el flujo del gas portador se cambiaba a aire la actividad se recuperaba de nuevo inmediatamente, haciéndose incluso mucho más reactivo, produciéndose como productos principales acetaldehido y acetato de etilo (producto secundario como veremos más adelante),

y además la conversión permanecía constante con el tiempo de reacción. Cuando el portador se cambiaba de nuevo a N_2 la conversión caía hasta cero en pocas horas.



Los autores anteriores indican que los sitios activos eran reducidos por el etanol y regenerados por el aire y a partir de esta conclusión indican que el mecanismo de la deshidrogenación y de la deshidratación se produce por catálisis ácida, ya que el catalizador sustrae un hidruro vía un sitio ácido de Lewis o protona el OH del alcohol vía un sitio ácido de Brønsted para dar lugar a un carbocatión o un alcohol protonado, respectivamente. La posterior pérdida de un protón del primer intermedio produce acetaldehído y la pérdida de H_2O y un protón desde la segunda especie genera el alqueno. Cualquiera de los dos mecanismos implica como primer paso la coordinación del sustrato a través del oxígeno.

Los autores también indican que dependiendo de la naturaleza del sustrato el mecanismo puede ser vía sustracción del hidruro o del hidrógeno atómico.

Por tanto, parece existir una cierta contradicción entre las conclusiones obtenidas por Szymanski y col¹³ con aquellas de Grunewald y col¹⁶, ya que los primeros indican que la deshidrogenación se produce simultáneamente sobre sitios ácidos y básicos de Lewis, y los segundos indican un mecanismo a través únicamente de sitios ácidos de Lewis.

Como ya se ha comentado en Capítulos anteriores el tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ de los carbones activados introduce grupos ácidos de gran fortaleza sin modificar significativamente el área superficial y la textura porosa de los mismos, por lo que estos carbones activados así oxidados pueden ser buenos catalizadores en reacciones que como la conversión de alcoholes implican catálisis ácida. Por esto, los carbones activados preparados y estudiados con anterioridad han sido utilizados como catalizadores para la conversión de etanol, con el objetivo de, por una parte estudiar la influencia de los distintos complejos superficiales de oxígeno en las reacciones de conversión del etanol y por otra parte intentar conocer mejor el mecanismo mediante el cual transcurren las reacciones de conversión del etanol.

2. EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas como catalizadores en la conversión del etanol han sido algunos carbones seleccionados de las series AZ20 y AZ46 estudiados en Capítulos anteriores.

La descomposición de etanol se llevó a cabo en un microrreactor de flujo, trabajando a presión atmosférica y usando He o aire como gas portador. La concentración de etanol en la mezcla reactante fue generalmente de 0,32 % en volumen, aunque otras concentraciones también se usaron a veces. Para ello, se saturaba el gas portador con etanol, el cual se mantenía en una trampa fría a distintas temperaturas.

La muestra, 0,50 g, fue previamente tratada en He a 453 K durante 2 horas antes de estudiar su reactividad. Además, algunas muestras seleccionadas fueron tratadas térmicamente a temperaturas más altas, hasta 1273 K, en flujo de He o H_2 durante dos horas antes de estudiar en ellas la conversión de etanol. El tratamiento térmico se hizo en el mismo reactor y, por tanto, las muestras no fueron expuestas al aire antes del estudio de su actividad catalítica.

Una vez terminado el tratamiento térmico previo, se estudió la reacción de transformación de etanol en el rango de temperaturas comprendido entre 413 y 453 K. Para ello, se ajustaba la temperatura de reacción y una vez estabilizada ésta, el gas de tratamiento He o H_2 era cambiado por la mezcla reactiva, la cual se

dejaba pasar a través del catalizador durante 30 min antes de analizar los gases de salida del reactor. Después de la toma de muestras para su análisis, se cambiaba el flujo de He/etanol (o aire/etanol) por otro de He (o aire) y se estabilizaba una nueva temperatura de reacción, cambiándose de nuevo en ese momento el flujo a la mezcla reactiva manteniéndose su paso a través del catalizador durante 30 min antes de la nueva toma de muestra. Este proceso se llevó a cabo en el rango de temperaturas elegido y fue el mismo que se utilizó para estudiar otros catalizadores en otras reacciones distintas a las estudiadas aquí.¹⁷ El procedimiento experimental seguido dio una buena reproducibilidad en los valores de conversión, actividad y distribución de productos obtenidos.

El análisis de los productos de reacción fue llevado a cabo mediante cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer, modelo 8500, con detector de ionización de llama y columna Carbopack B 80/120 y con el siguiente programa de temperatura para la separación cromatográfica: 333 K durante 6 min y posterior calentamiento hasta 473 K a 10 K/min. Los gases eran introducidos en el cromatógrafo mediante una válvula automática de 0,5 cm³ de capacidad. La respuesta del detector era procesada mediante un ordenador conectado al cromatógrafo y que usaba el programa Omega 2. Los flujos de gases eran controlados mediante medidores de flujo másico Tylan RO-28.

Dependiendo de la muestra utilizada se obtuvo una mezcla, más o menos complicada, de productos de reacción de descomposición del etanol o bien de reacciones secundarias entre ellos. A veces, algún producto no fue identificado y en estos casos se indicará en el texto. Una vez identificados los productos se calibró el detector inyectando en el cromatógrafo diferentes cantidades conocidas de ellos.

Los productos identificados fueron: etileno; éter dietílico; acetaldehído; acetato de etilo; 1,3 butadieno; acetal (1,1'-dietoxietano) y butanol-2. A partir de estos productos se obtuvo la conversión total de etanol, C, en la reacción mediante la expresión (3.3)

$$C(\%) = \frac{\text{moles etileno} + 2 \text{ moles éter} + \text{moles acetaldehido} + 2 \text{ moles acet.de etilo} + \text{moles etanol iniciales} + 2 \text{ moles 1,3 butad} + 3 \text{ moles acetal} + 2 \text{ moles butanol}}{\text{moles etanol iniciales}} \times 100 \quad (3.3)$$

La actividad para la obtención de etileno, éter y acetaldehido se obtuvo a partir de la ecuación general (3.4)

$$r_x = \frac{F_{\text{etanol}} \times C_x}{W} \quad (3.4)$$

Dónde r_x es la actividad para formar la especie x (etileno, éter o acetaldehido); C_x es la conversión de etanol a la especie x (en tanto por uno); F_{etanol} es el flujo de etanol a través del catalizador en moles/s y W es el peso de la muestra en gramos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las reacciones de transformación de etanol sobre los materiales carbonosos pueden dar lugar a los productos de deshidratación: etileno y éter dietílico o bien el producto de deshidrogenación: acetaldehido. Pero además, algunos de estos productos pueden dar lugar a diferentes productos secundarios.

En las Tablas 3.1 y 3.2 se recogen la distribución de los productos obtenidos a una temperatura de reacción de 453 K con los carbones activados de las series AZ20 y AZ46 calentados previamente a 453 K en flujo de He durante 2 horas. Las distribuciones de productos obtenidas a las temperaturas de reacción entre 413 y 453 K se recogen en las Tablas C.1 a C.24 del Apéndice de este Capítulo.

Es importante indicar que los carbones activados originales, AZ20 y AZ46, sólo son catalizadores de deshidrogenación dando lugar a la formación de acetaldehido como único producto. Por el contrario, todos los carbones activados oxidados de ambas series tienen la capacidad tanto de deshidrogenar como de deshidratar el etanol. Siendo el éter dietílico el producto obtenido en mayor porcentaje con ambas series de carbones oxidados.

Tabla 3.1.- Distribución de productos (%) obtenida en la reacción de una mezcla de He/etanol con los carbones activados de la serie AZ20 a 453 K

Muestra	Ac *	Et	Ede	1,3-But	AcEt
AZ20	100,0	-	-	-	-
AZ20-0,5	10,6	25,6	62,2	0,2	1,4
AZ20-1	12,3	24,6	61,5	0,2	1,3
AZ20-2	11,9	25,8	60,5	0,2	1,6
AZ20-3	12,3	26,7	59,1	0,2	1,7
AZ20-4	11,6	26,0	59,9	0,3	2,2
AZ20-5	11,6	26,0	59,5	0,3	2,6
AZ20-6	11,3	27,8	58,0	0,4	2,6
AZ20-10	11,5	25,2	60,3	0,3	2,6
AZ20-15	10,9	25,8	59,8	0,4	3,1
AZ20-20	11,2	26,7	58,7	0,4	3,1
AZ20-24	10,8	26,3	59,5	0,3	3,1

*Ac = acetaldehido; Et = eteno; Ede = eter dietílico; 1,3 But = 1,3 butadieno y AcEt = acetato de etilo

Tabla 3.2.- Distribución de productos (%) obtenida en la reacción de una mezcla de He/etanol con los carbones activados de la serie AZ46 a 453 K

Muestra	Ac	Et	Ede	1,3-But	AcEt
AZ46	100,0	-	-	-	-
AZ46-0,5	25,6	17,3	53,4	0,4	3,3
AZ46-1	22,3	18,4	52,0	0,9	6,4
AZ46-2	23,8	18,5	50,9	0,8	5,9
AZ46-3	24,4	18,5	50,0	0,8	6,3
AZ46-4	23,0	17,3	51,8	0,9	6,9
AZ46-5	22,7	17,4	52,2	0,7	6,9
AZ46-6	21,6	16,8	54,1	0,7	6,7
AZ46-10	22,0	17,0	52,3	0,9	7,9
AZ46-15	20,2	16,1	54,6	1,2	7,9
AZ46-20	20,4	16,4	54,7	0,7	7,7
AZ46-24	19,8	16,2	55,6	0,5	7,9

El acetaldehido, éter y etileno son obtenidos directamente del etanol por deshidrogenación y deshidratación, es decir son productos primarios de la reacción. Un producto primario se define como aquél que es producido a partir del

reactivo sin importar cuantos intermedios superficiales pueden estar implicados en su formación. Sin embargo, los éteres son inestables en las condiciones de reacción y pueden descomponerse. Así, Szymanski y col.¹² encontraron que el éter dipropílico obtenido por deshidratación catalítica a partir del propanol-2 usando carbón como catalizador, se descomponía durante la reacción en propeno y propanol-2. También, Campelo y col.¹⁸ estudiando la transformación de etanol y propanol-2 sobre un catalizador de $AlPO_4$ encontraron que el éter formado se descomponía en parte en el alqueno correspondiente y alcohol.

Por todo esto, se ha comprobado si en los catalizadores utilizados el éter puede descomponerse durante la reacción. Para ello se ha aplicado el método propuesto por Ko y Wojciechowski¹⁹ que consiste en representar la conversión fraccional para cada producto de reacción, C_x , frente a la conversión total, C , para diferentes cantidades de etanol inyectadas, obteniéndose de esta forma lo que los anteriores autores denominan como las curvas envolventes de resultados óptimos. Los resultados obtenidos para el caso de los catalizadores AZ20-0,5 y AZ20-20 se recogen en las Figuras 3.1 y 3.2 en las que se han representado las conversiones a etileno y a éter en función de la conversión total.

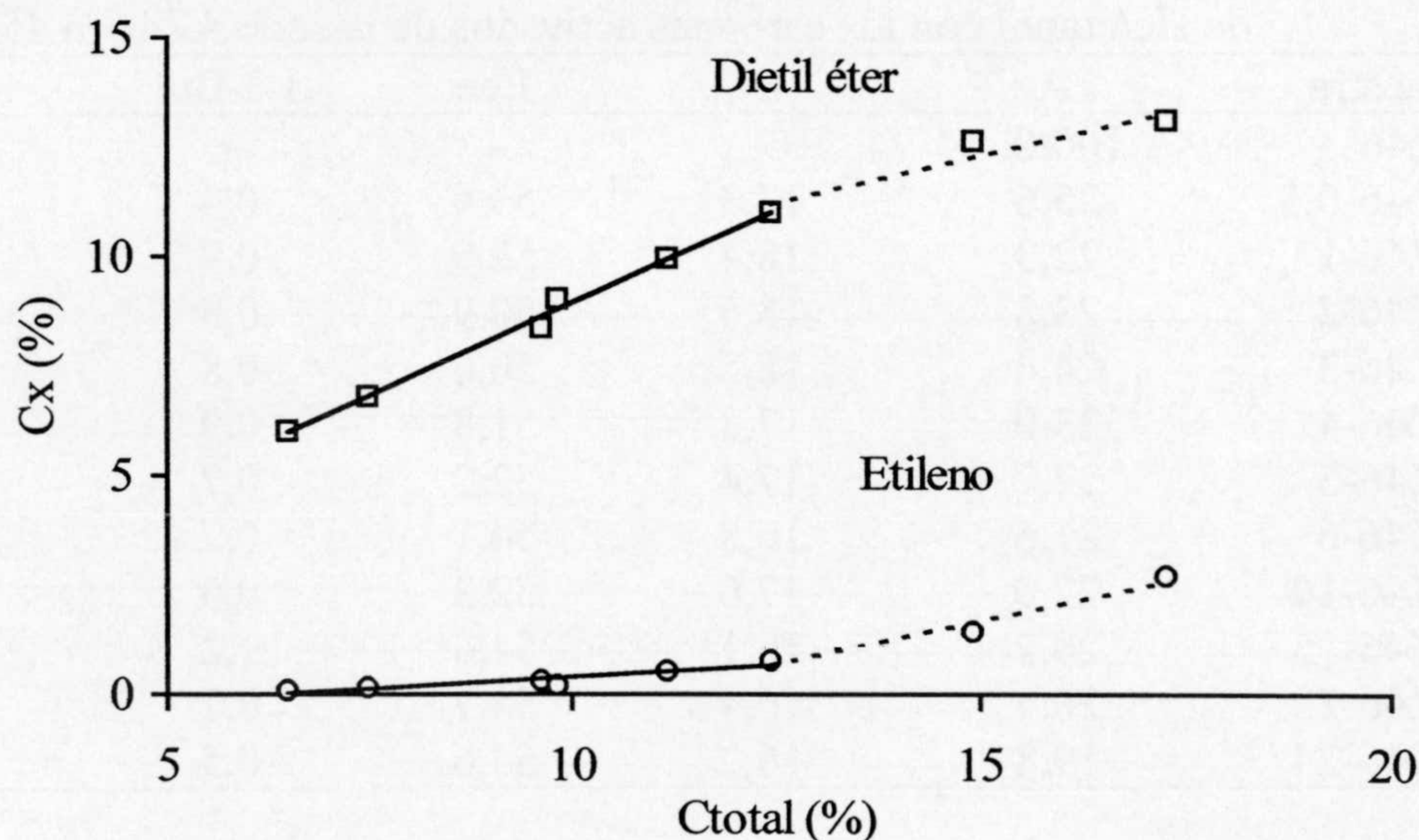


Figura 3.1.- Variación de la conversión de etanol a etileno y dietil éter en función de la conversión total obtenida a 453 K con la muestra AZ20-0,5 como catalizador

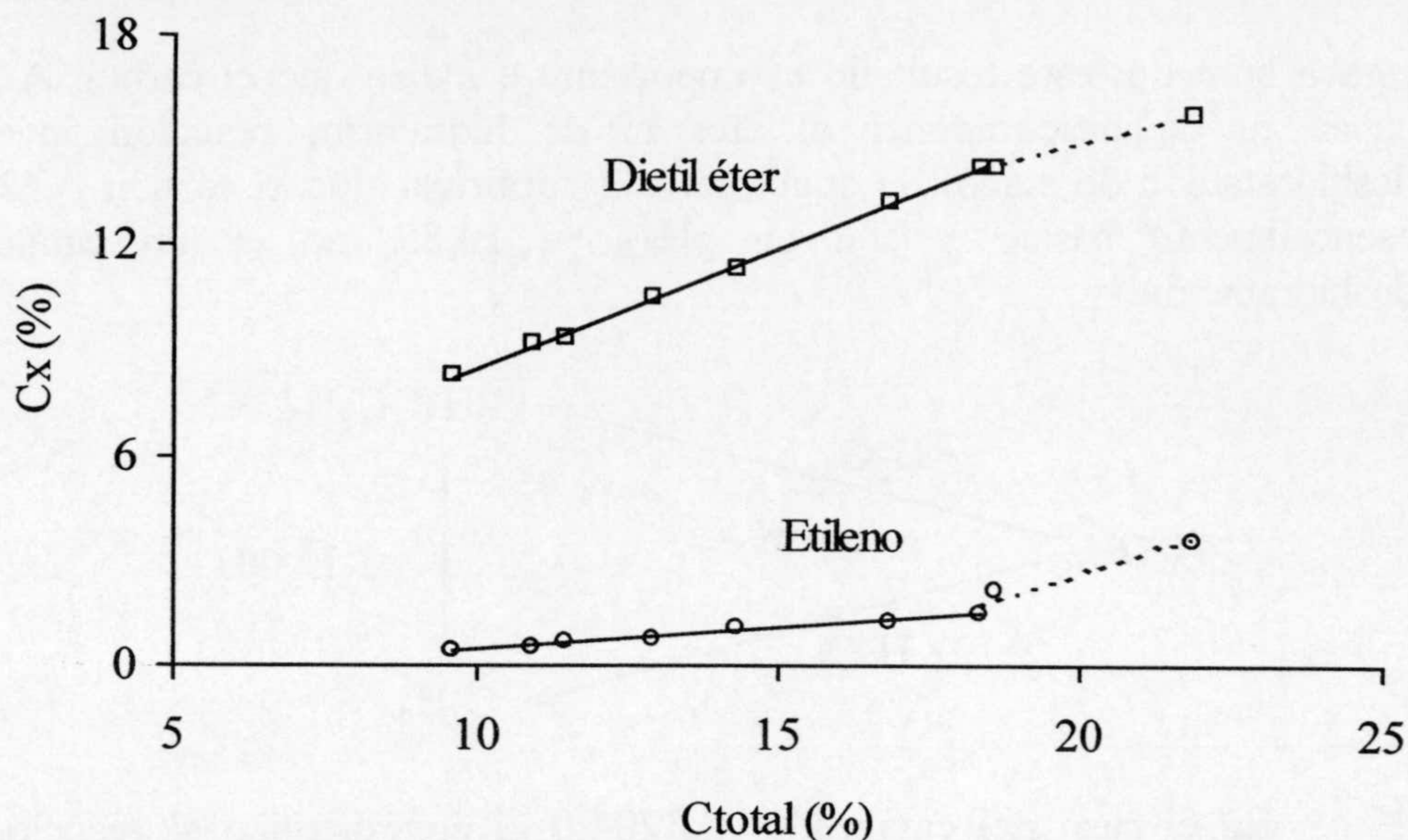


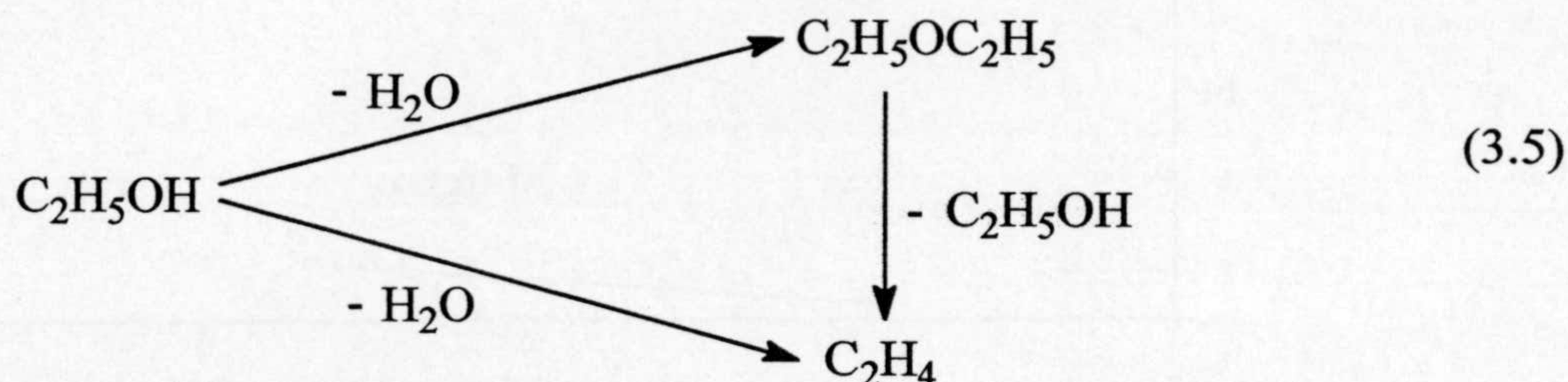
Figura 3.2.- Variación de la conversión de etanol a etileno y dietil éter en función de la conversión total obtenida a 453 K con la muestra AZ20-20 como catalizador.

Como puede observarse, por encima de aproximadamente el 12 y el 17 % de conversión total para el AZ20-0,5 y AZ20-20, respectivamente, la curva de la conversión a éter se desvía hacia abajo, mientras que la de etileno lo hace hacia arriba. Estos resultados indican que el éter es un producto inestable y que participa en la formación de etileno. Por tanto, el etileno es un producto estable de reacción primario más un producto de reacción secundario. Entendiéndose por producto secundario aquél formado a partir de un producto primario, sin importar cuantos intermedios superficiales puedan estar implicados en su formación.

Por tanto, el camino para la formación de etileno y éter a partir de la deshidratación de etanol sobre los carbones activados oxidados es una combinación de caminos de reacciones paralelas y consecutivas que tienen lugar según el esquema (3.5).

Además, con las muestras AZ20 y AZ20-20 también se estudió la reacción de descomposición de éter dietílico en las mismas condiciones experimentales a las usadas en la descomposición de etanol. En el caso de la muestra AZ20 no hubo reacción de descomposición del éter dietílico tanto si el éter estaba seco como si

estaba húmedo, este resultado es importante e indica que el carbón AZ20 no es capaz ni de descomponer al éter ni de hidratarlo, reacción inversa a la deshidratación de etanol, lo cual vuelve a confirmar que el carbón AZ20, que es esencialmente básico y con un $\text{pH}_{\text{PZC}} = 10,85$, no es un catalizador de deshidratación.



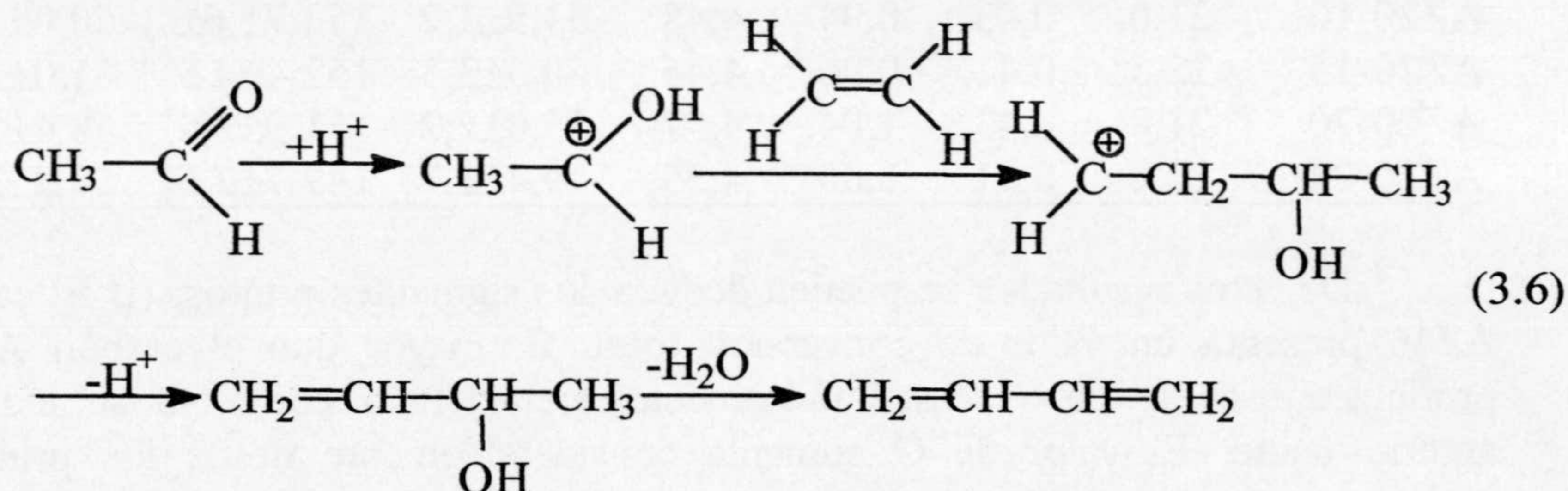
En el caso del catalizador AZ20-20 el éter dietílico si reaccionó dando lugar a una mezcla de productos: etanol, etileno y acetaldehído, lo cual confirma los resultados obtenidos previamente. La presencia de acetaldehído se debe a que parte del etanol obtenido sufrió la reacción de deshidrogenación.

Como puede verse en las Tablas 3.1 y 3.2, también se producen en la reacción acetato de etilo y 1,3 butadieno como productos secundarios. La formación de acetato de etilo durante la descomposición de etanol en catalizadores heterogéneos basados en compuestos metálicos de transición¹⁰, especialmente a altas conversiones, es debido a la reacción del acetaldehído formado con las moléculas del etanol o los grupos etoxi superficiales. En estos catalizadores, se supone que los sitios activos superficiales para la formación de acetato de etilo son los mismos que para la deshidrogenación del etanol, por tanto, en los catalizadores basados en compuestos de metales de transición es difícil inhibir la reacción de formación del acetato de etilo.

Este mecanismo también fue sugerido para la formación de acetato de etilo durante la reacción de etanol con aire usando un carbón como catalizador¹⁶ y para la reacción de etanol en flujo de N_2 sobre un catalizador de Ni soportado sobre un carbón¹³. Sin embargo, y de acuerdo con los datos recogidos en las Tablas 3.1 y 3.2, el acetato de etilo es producido únicamente en las muestras oxidadas y aumenta su proporción entre los productos obtenidos al aumentar el contenido en oxígeno o acidez superficial de las muestras.

Por tanto, el que no se forme acetato de etilo en las muestras originales, AZ20 y AZ46, parece indicar que en estos carbones algunos de los centros responsables de la deshidrogenación del etanol no están también implicados en la formación del acetato de etilo. Por otra parte, la formación de este compuesto en los carbones activados oxidados de la serie AZ46 es aproximadamente el doble a lo encontrado en los de la serie AZ20 a pesar de que la conversión total en los carbones de la serie AZ46 es menor, resultado que se discutirá más adelante.

El otro producto secundario encontrado en los carbones oxidados es el 1,3 butadieno, el cual también se encuentra en mayor proporción entre los carbones de la serie AZ46. La formación del 1,3 butadieno se produce mediante la reacción de Prins²⁰, según la cual una molécula de acetaldehído reacciona con otra de etileno para, mediante catálisis ácida, dar lugar a un enol que por deshidratación posterior produce el 1,3 butadieno, según el esquema de reacciones (3.6).



La formación de butadieno en la conversión catalítica de etanol sobre catalizadores de sepiolita aluminada también se ha descrito recientemente²¹.

Los valores de la actividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico: r_{ac} , r_{et} y r_{ede} , respectivamente, obtenidos a una temperatura de reacción de 453 K para todos los catalizadores de la serie AZ20 y AZ46 se recogen en las Tablas 3.3 y 3.4, respectivamente. Dichas Tablas también recogen la conversión total, C, obtenida a la anterior temperatura y las energías de activación para la formación de acetaldehído, etileno y éter dietílico: E_{ac} , E_{et} y E_{ede} , respectivamente, en el rango de temperatura comprendido entre 413 y 453 K. Los valores de actividad para las otras temperaturas estudiadas se encuentran en las Tablas C.1 a C.24 del Apéndice de este Capítulo.

Tabla 3.3.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de acetaldehído, eteno y éter dietílico sobre los carbones activados de la serie AZ20 a 453 K. Energías de activación aparentes para las anteriores reacciones en el intervalo de temperaturas de 413-453 K.

Muestra	C %	r_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$). 10^2	r_{et}	r_{ede}	E_{ac}	E_{et} kJ.mol ⁻¹	E_{ede}
AZ20	1,0	0,28	0,00	0,00	58,7±0,9	-	-
AZ20-0,5	17,3	0,33	0,81	3,92	48,1±0,6	175,5±5,2	65,7±2,6
AZ20-1	19,2	0,40	0,80	4,00	57,9±1,8	173,0±5,0	65,5±2,5
AZ20-2	19,0	0,42	0,91	4,28	52,8±2,9	173,1±5,6	62,4±2,1
AZ20-3	18,7	0,45	0,99	4,37	53,8±2,8	169,3±3,0	63,5±3,3
AZ20-4	20,4	0,42	0,94	4,35	51,7±2,0	166,7±2,0	63,8±5,0
AZ20-5	20,7	0,43	0,96	4,39	52,0±1,3	162,0±1,7	62,7±4,5
AZ20-6	21,2	0,43	1,06	4,42	50,2±0,4	160,2±3,0	60,5±2,2
AZ20-10	21,0	0,43	0,94	4,48	51,9±1,2	153,71,6±	60,0±1,8
AZ20-15	22,5	0,41	0,96	4,46	50,5±3,5	152,4±4,5	61,0±2,9
AZ20-20	21,8	0,43	1,04	4,57	55,0±2,2	151,9±2,9	58,4±1,3
AZ20-24	22,6	0,41	1,00	4,55	49,4±1,7	149,7±2,6	58,2±3,2

De estos resultados se pueden deducir los siguientes puntos: (i) El carbón AZ46 presenta un valor de conversión total, C, mayor que el carbón AZ20, produciéndose en ambos casos únicamente acetaldehído como ya se indicaba anteriormente. El valor de C aumenta considerablemente desde los primeros momentos de oxidación, debido a que ahora aparecen los productos de la deshidratación del etanol: etileno y éter dietílico. Además, un punto de gran importancia es que los carbones de la serie AZ20 presentan una conversión mayor que los de la serie AZ46, a pesar de que el contenido en oxígeno, véase Figura 3.3, y por tanto la acidez superficial total determinada por valoración con NaOH, véase Figura 3.4, son menores en los carbones de la serie AZ20 que en los de la serie AZ46. La diferencia entre los valores de C de los carbones activados oxidados de ambas series se hace mayor en el caso de las muestras con menor tiempo de oxidación. (ii) Los valores de la actividad para formar acetaldehído, r_{ac} , incrementan progresivamente al aumentar el contenido en oxígeno de los carbones de ambas series, siendo siempre los valores obtenidos con los catalizadores de la serie AZ46 mayores que los obtenidos con los de la serie AZ20.

Tabla 3.4.- Valores de la conversión total y actividad para la formación de acetaldehído, eteno y éter dietílico sobre los carbones activados de la serie AZ46 a 453 K. Energías de activación aparentes para las anteriores reacciones en el intervalo de temperaturas de 413-453 K

Muestra	C %	r_{ac}	r_{et}	r_{ede}	E_{ac}	E_{et}	E_{ede}
		$(\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}).10^2$			kJ.mol^{-1}		
AZ46	1,5	0,43	-	-	60,3±1,3	-	-
AZ46-0,5	8,9	0,43	0,29	1,81	67,5±4,2	152,7±1,0	74,0±3,3
AZ46-1	9,6	0,43	0,36	2,02	60,7±1,6	164,7±1,2	66,9±4,0
AZ46-2	11,4	0,52	0,40	2,23	64,5±4,3	167,0±1,6	68,2±2,7
AZ46-3	11,8	0,58	0,44	2,39	63,4±5,2	164,8±1,7	65,9±3,2
AZ46-4	13,2	0,55	0,41	2,47	60,7±2,0	158,0±2,9	65,9±2,9
AZ46-5	13,4	0,55	0,42	2,52	63,4±1,5	155,5±4,3	70,0±2,0
AZ46-6	14,0	0,54	0,42	2,71	62,9±1,3	149,4±1,4	67,1±0,8
AZ46-10	14,0	0,55	0,43	2,62	63,3±4,2	143,8±3,5	69,0±3,7
AZ46-15	15,4	0,51	0,41	2,79	61,6±2,2	139,2±2,5	60,8±2,1
AZ46-20	15,4	0,56	0,45	2,99	64,4±2,0	141,8±3,3	62,6±3,5
AZ46-24	16,0	0,53	0,44	2,99	59,4±1,4	138,0±5,2	59,6±4,4

(iii) Como puede observarse, la deshidratación del etanol sólo comienza en los carbones activados AZ20-0,5 y AZ46-0,5, es decir, para las primeras muestras oxidadas de ambas series, que presentan un contenido en oxígeno del 2,48 y 5,57 %, respectivamente; siendo el pH_{PZC} de ambas muestras de 3,26 y 3,04, respectivamente. Es decir, que la deshidratación empieza a producirse cuando la superficie de las muestras es de naturaleza ácida. Los valores de la actividad para formar etileno y éter dietílico, r_{et} y r_{ede} , respectivamente, son mucho mayores en las muestras oxidadas de la serie AZ20 que en las de la serie AZ46, incrementando estos valores con el contenido en oxígeno de las muestras oxidadas. Los mayores valores de r_{et} y r_{ede} de los carbones oxidados de la serie AZ20, hace que estas muestras presenten un valor de conversión, C, mayor que los de la serie AZ46, como se ha comentado anteriormente en el punto (i). En ambas series de carbones oxidados, la actividad para formar éter dietílico es siempre mucho mayor que para formar etileno.

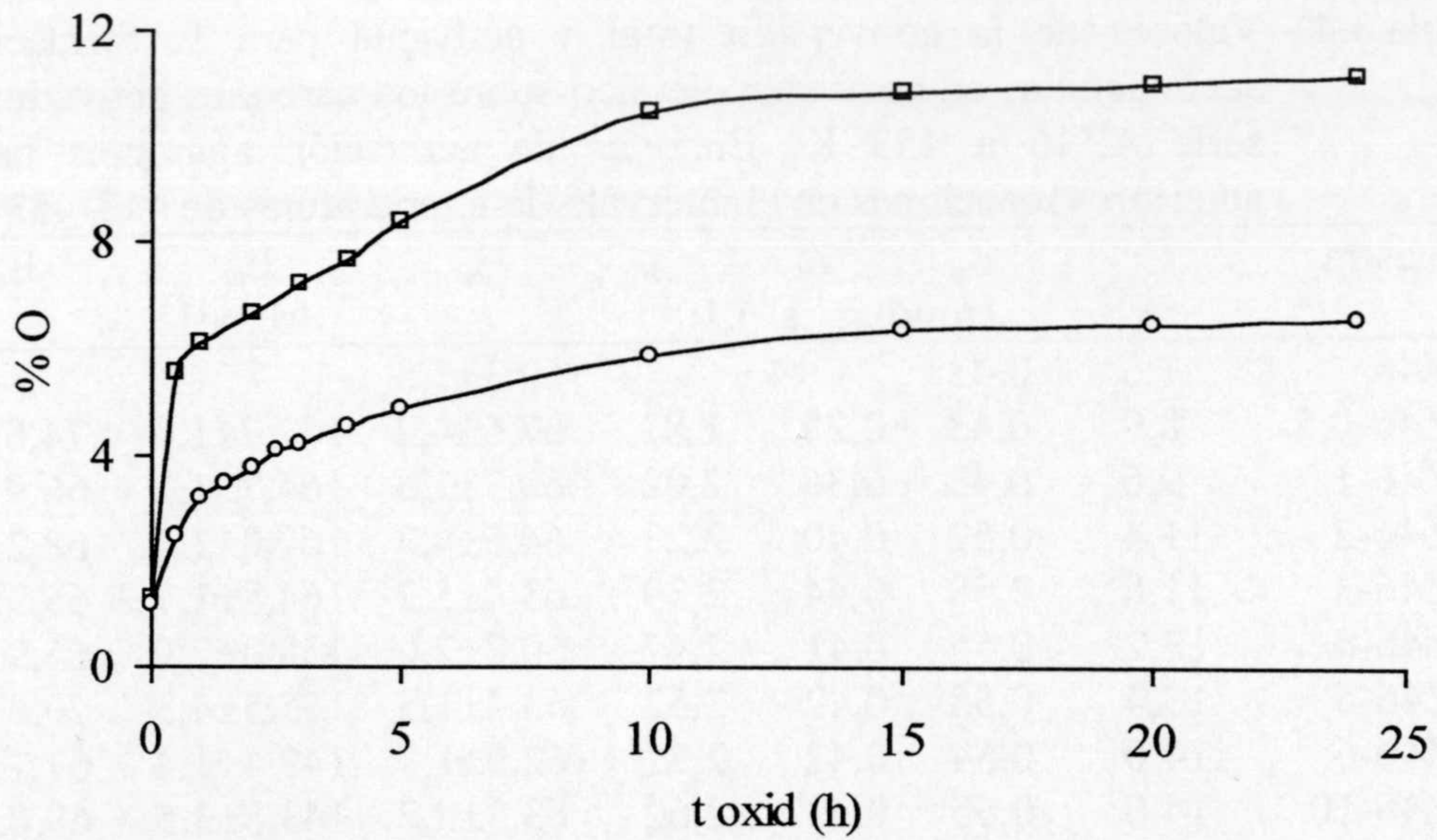


Figura 3.3.- Variación del % O frente al tiempo de oxidación; O, AZ20 y □, AZ46.

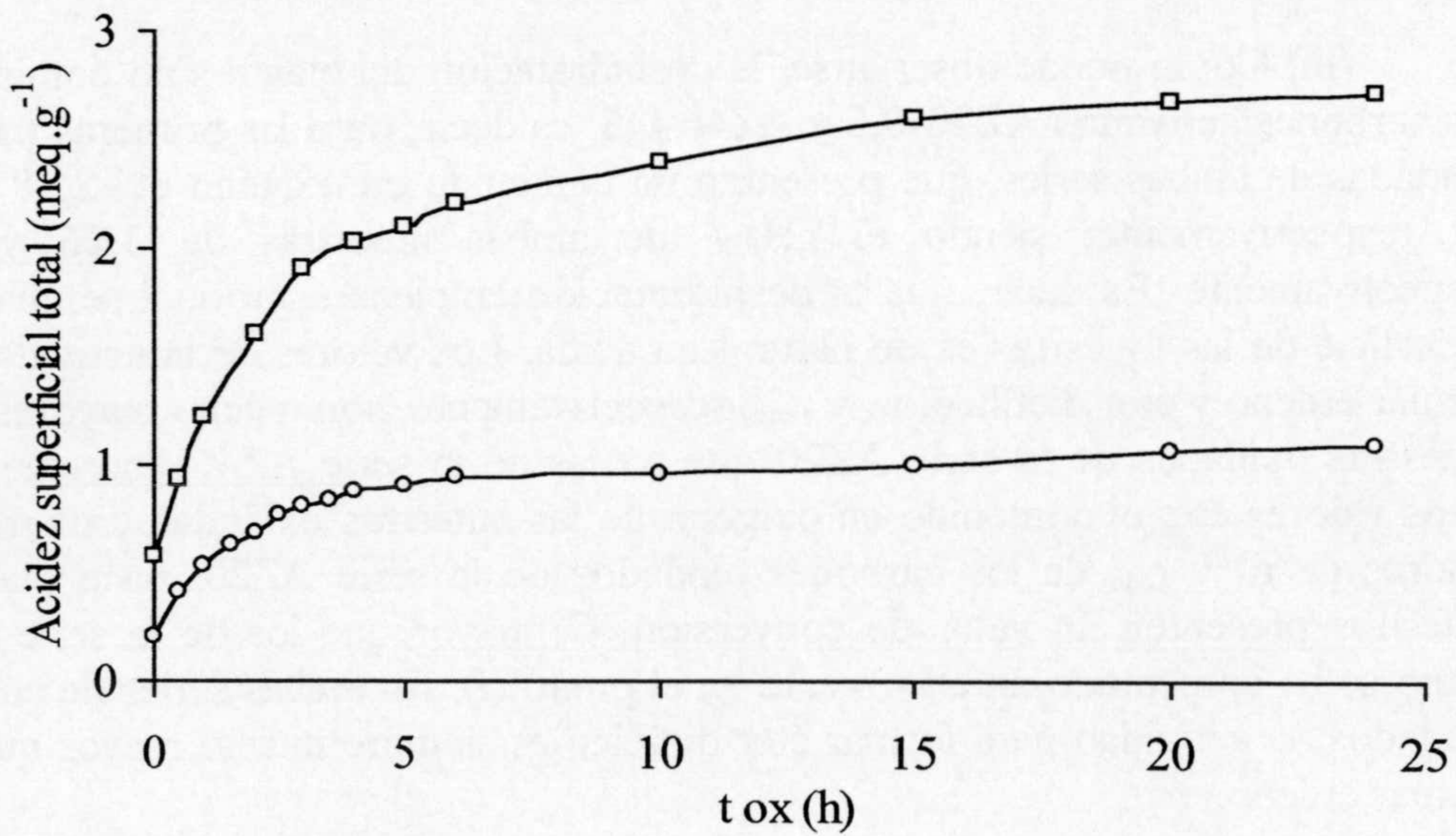


Figura 3.4.- Variación de la acidez superficial total frente al tiempo de oxidación; O, AZ20 y □, AZ46.

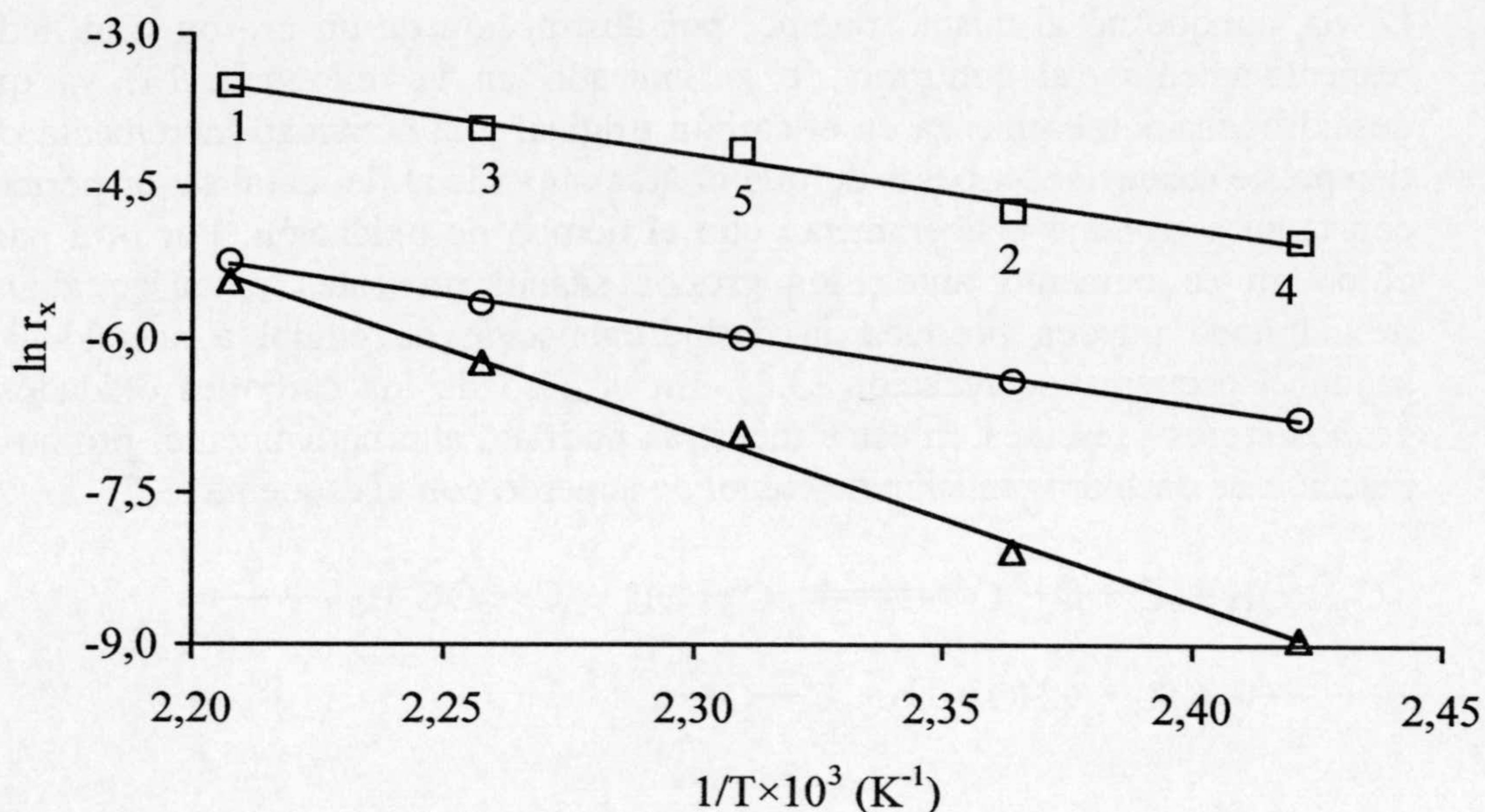
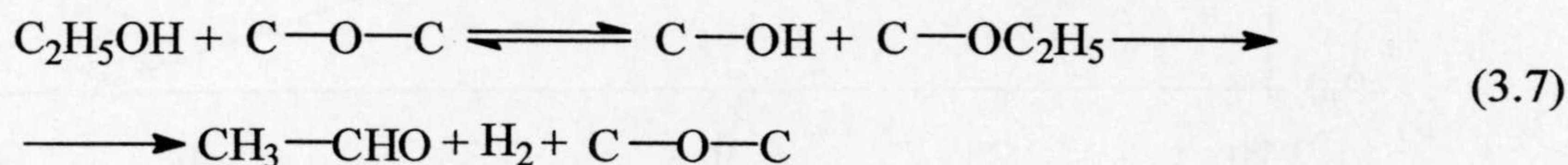


Figura 3.5.- Representaciones de Arrhenius para la formación de acetaldéhidido, eteno y éter dietílico sobre el catalizador AZ46-24. O; acetaldéhidido, Δ; eteno, □ éter dietílico.

(iv) Las energías de activación E_{ac} , E_{et} y E_{ede} fueron obtenidas en el rango de temperatura comprendido entre 413 y 453 K. La representación de Arrhenius para el caso del catalizador AZ46-24 se recoge en la Figura 3.5, como ejemplo. En esta Figura, cada punto lleva asociado un número que indica el orden cronológico en que se obtuvo. Es de destacar el excelente acuerdo que existe entre los puntos medidos en el curso ascendente y descendente de la temperatura, siguiendo el método experimental que ya se describió, lo que indica que no hay desactivación del catalizador durante los experimentos de reactividad a distintas temperaturas. Los valores de E_{ac} para las muestras de la serie AZ20 (Tabla 3.3) son algo menores que para los de la serie AZ46. En cuanto a los productos de la deshidratación, los valores de E_{et} son bastante mayores que los de E_{ede} , disminuyendo ambos valores al aumentar el contenido en oxígeno del catalizador.

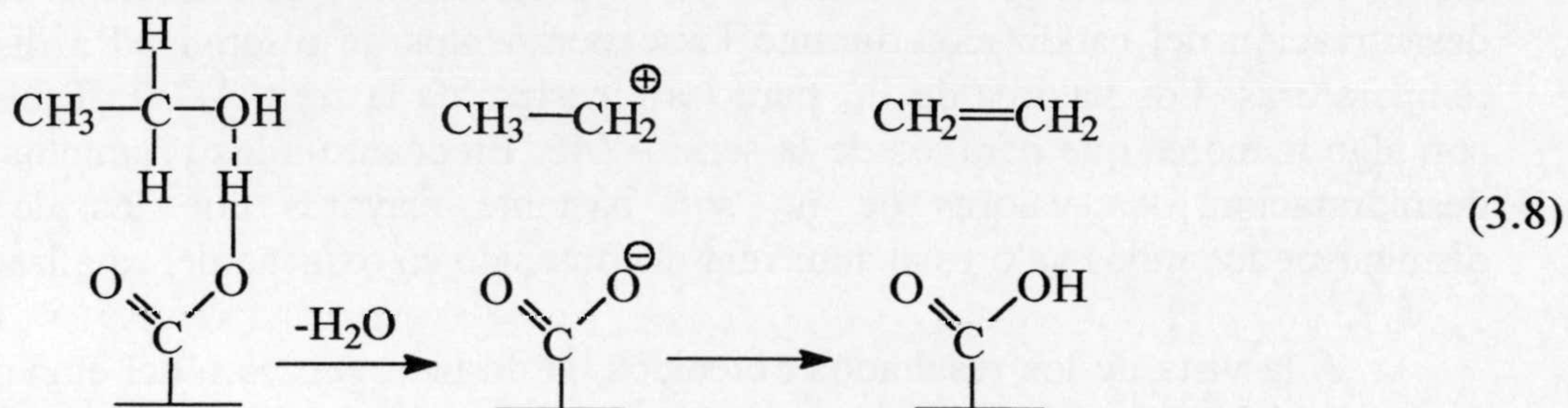
A la vista de los resultados obtenidos, la deshidrogenación del etanol para dar acetaldéhidido podría producirse sobre sitios superficiales básicos o ácidos de

Lewis, aunque no al mismo tiempo, por abstracción de un protón o un hidruro, respectivamente, (al contrario de lo indicado en la referencia 13) ya que la deshidrogenación comienza en el carbón original y la actividad incrementa con el tiempo de oxidación, a pesar de que el área superficial del catalizador permanece constante o disminuye ligeramente con el tiempo de oxidación. Por otra parte, y como ya se comentó antes, los grupos silanol presentes en sílice altamente deshidratada pueden producir la deshidrogenación de etanol a acetaldehído⁸⁻¹⁰ según el esquema de reacción (3.1). En el caso de los carbones oxidados, los grupos éteres presentes en estas muestras podrían, alternativamente, promover la reacción de deshidrogenación de etanol de acuerdo con el esquema (3.7).

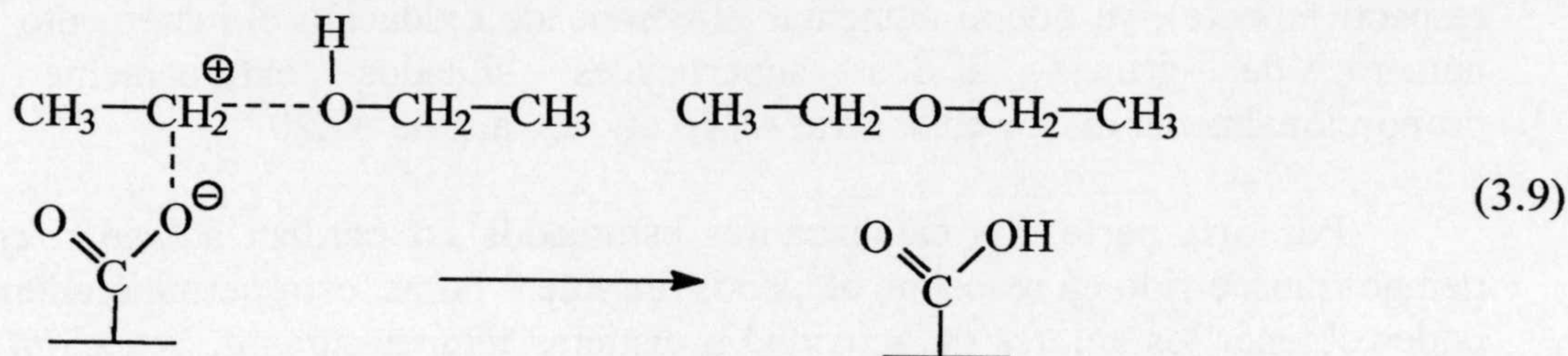


La mayor actividad para la deshidrogenación de las muestras de la serie AZ46 indica que tanto la superficie externa como parte de la interna de las partículas pueden participar en la reacción, ya que las muestras de esta serie presentan mayor área superficial y porosidad que las de la serie AZ20.

En cuanto a la reacción de deshidratación del etanol, ésta va a producirse únicamente cuando la superficie del catalizador es de naturaleza ácida, debido a la presencia de complejos superficiales de oxígeno que actúan como centros activos de tipo ácido de Brönsted. Así, es bien conocido^{16,18} que en los catalizadores ácidos la deshidratación procede a través de intermedios tipo carbonio, que pueden representarse mediante el mecanismo (3.8). Esta reacción se considera como una eliminación monomolecular del átomo de H en posición β .



Por otra parte, una vez formado el ión carbonio, la formación del éter dietílico transcurriría según el mecanismo (3.9):



Según el cual, el ión carbonio formado interacciona con los pares electrónicos libres del oxígeno de otra molécula de etanol. En este proceso está más favorecida la formación del éter dietílico como se pone de manifiesto en los menores valores de E_{ede} que de E_{et} . Además, al aumentar en ambas series el número total de centros ácidos superficiales con el tiempo de oxidación, como puede verse en la Figura 3.4, también incrementan los valores de r_{et} y r_{ede} , disminuyendo ligeramente los respectivos valores de las energías de activación, E_{et} y E_{ede} .

Por otra parte, la mayor actividad de las muestras de la serie AZ20 que las de la serie AZ46 para la deshidratación puede explicarse si esta reacción transcurre únicamente en la superficie más externa de las partículas, ya que al ser las muestras de la serie AZ20 menos porosas, con porosidad más estrecha y menor área superficial que las de la serie AZ46, los grupos superficiales de carácter ácido estarán situados en mayor proporción en la superficie más externa de la muestra AZ20 que en la de la AZ46. Donde además, como ya se ha visto en el Capítulo I, la fijación de los grupos superficiales que se eliminan como CO_2 depende de la porosidad de las muestras. En otras palabras, aunque las muestras de la serie AZ46 presentan mayor acidez superficial que las de la serie AZ20, sin embargo, los grupos ácidos responsables de la deshidratación se encontrarán, fundamentalmente, en zonas internas de la superficie de las muestras de la serie AZ46 que no son accesibles para la deshidratación.

El anterior argumento también explicaría los valores mucho más altos de r_{et} y r_{ede} de la muestra AZ20-0,5 en comparación a la muestra AZ46-0,5, ya que en la primera, muchos de los grupos ácidos estarían en zonas internas inaccesibles a la deshidratación. Del mismo modo, al incrementar el tiempo de oxidación de 0,5 a

24 h, el incremento en r_{et} y r_{ede} es mayor para las muestras de la serie AZ46 (52 y 65 %, respectivamente) que para las muestras de la serie AZ20 (23 y 16 %, respectivamente), ya que al aumentar el tiempo de oxidación el incremento en el número de grupos ácidos superficiales situados externamente será proporcionalmente mayor en la serie AZ46 que en la serie AZ20.

Por otra parte, los catalizadores estudiados no perdían actividad con el tiempo transcurrido en reacción, al menos durante 3 horas, esto permitió además el poder obtener los valores de actividad a distintas temperaturas de reacción, tal y como se indicó en el apartado de experimental, con objeto de obtener la energía de activación de las distintas reacciones. Estos resultados son distintos a los encontrados por Grunewald y Drago¹⁶ ya que, como se comentó anteriormente, estos autores encontraron una desactivación completa del catalizador cuando la reacción se llevó a cabo en un flujo de N_2 que contenía etanol, lo que según los autores fue debido a una reducción de los centros activos del carbón por el etanol.

En nuestro caso, debido a que no se desactivan los catalizadores, el hidrógeno producido en la deshidrogenación de etanol se debe eliminar también junto con los otros productos de reacción. Por este motivo, el hidrógeno producido en la reacción de deshidrogenación de etanol sobre el catalizador AZ20-20 en función del tiempo de reacción a 453 K se siguió mediante espectrometría de masas. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 3.6.

Los resultados obtenidos indican que hay una gran disminución en la evolución de H_2 al principio de la reacción, alcanzándose el estado estacionario en aproximadamente 30 min de reacción. Estos resultados muestran que una gran parte de los sitios activos para la deshidrogenación se pierden al principio quedando el hidrógeno quimisorbido sobre ellos, sin embargo una parte de los sitios activos no se desactivan y son los responsables de la reactividad observada.

Las reacciones de conversión de etanol también se han llevado a cabo en presencia de aire. Así, primeramente se calibró de nuevo la respuesta del detector del cromatógrafo cuando el reactivo y los productos de reacción estaban diluidos en aire en vez de He. La reacción en corriente de aire/etanol se estudió en las mismas condiciones experimentales a las usadas en el caso He/etanol, utilizándose muestras seleccionadas de las series AZ20 y AZ46.

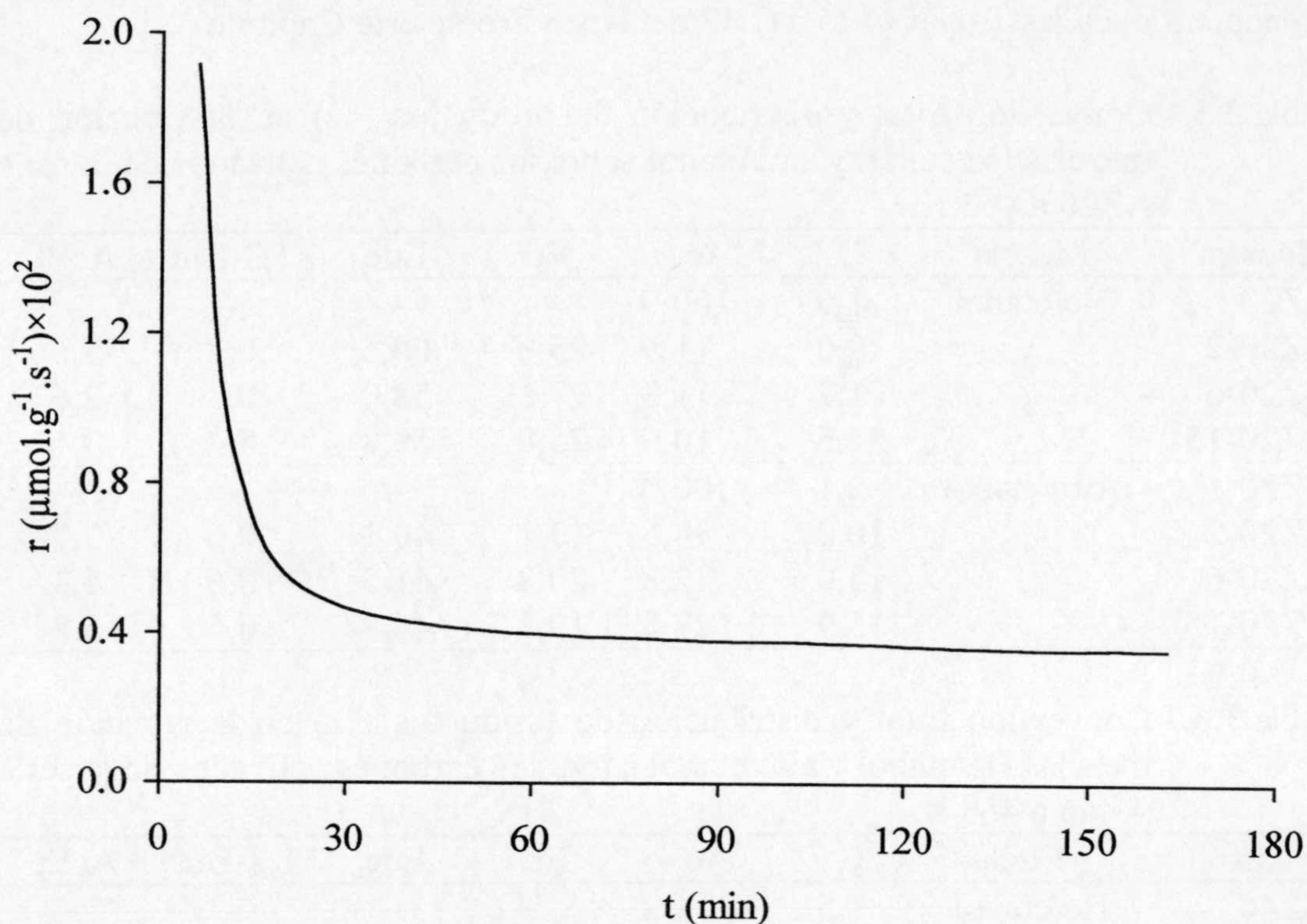


Figura 3.6.- Evolución de H_2 con el tiempo de reacción para el catalizador AZ20-20 a 453 K

Los resultados de la conversión total y distribución de productos a la temperatura de reacción de 453 K se encuentran recogidos en las Tablas 3.5 y 3.6 para los catalizadores de las series AZ20 y AZ46, respectivamente.

Los valores de la actividad para la producción de acetaldehído, etileno y éter dietílico a la temperatura de 453 K, junto con los valores de la energía de activación para la formación de estos compuestos en el intervalo de temperatura comprendido entre 413 y 453 K, se recogen en las Tablas 3.7 y 3.8 para los catalizadores de las series AZ20 y AZ46, respectivamente. Los valores de actividad

y distribución de productos para otras temperaturas en el intervalo de 413 a 453 K se encuentran en las Tablas C.25 a C.32 del Apéndice de este Capítulo.

Tabla 3.5.- Conversión total y distribución de productos (%) en la reacción de mezclas He/etanol y aire/etanol sobre los carbones activados de la serie AZ20 a 453 K

Muestra	Mezcla	C	Ac	Et	Ede	1,3-But	AcEt
AZ20	He/etanol	1,0	100,0	-	-	-	-
AZ20-2	„	19,0	11,9	25,8	60,5	0,2	1,6
AZ20-6	„	21,2	11,3	27,8	58,0	0,3	2,6
AZ20-15	„	22,5	10,9	25,8	59,8	0,4	3,1
AZ20	Aire/etanol	2,1	100,0	-	-	-	-
AZ20-2	„	10,2	38,5	17,1	40,1	0,6	3,7
AZ20-6	„	13,0	32,8	20,8	41,5	0,6	4,3
AZ20-15	„	15,9	27,3	19,5	46,8	0,6	5,8

Tabla 3.6.- Conversión total y distribución de productos (%) en la reacción de mezclas He/etanol y aire/etanol sobre los carbones activados de la serie AZ46 a 453 K

Muestra	Mezcla	C	Ac	Et	Ede	1,3-But	AcEt
AZ46	He/etanol	1,5	100,0	-	-	-	-
AZ46-2	„	11,4	23,8	18,6	50,9	0,8	5,9
AZ46-6	„	14,0	21,6	16,9	54,1	0,7	6,7
AZ46-15	„	15,4	20,2	16,1	54,6	1,2	7,9
AZ46	Aire/etanol	2,0	100,0	-	-	-	-
AZ46-2	„	7,0	41,5	11,7	29,0	1,3	16,5
AZ46-6	„	9,0	38,5	13,1	32,3	1,2	14,9
AZ46-15	„	13,3	32,5	12,3	40,5	1,2	13,5

En las Tablas 3.5 a 3.8 también se han incluido los resultados obtenidos con los mismos catalizadores cuando se usó una corriente de He/etanol, con objeto de poder comparar mejor ambas condiciones de reacción.

Los resultados recogidos en las Tablas anteriores indican que los productos obtenidos son los mismos en ambas condiciones, pero se encuentran importantes diferencias en las conversiones y la distribución de productos. Así, los

catalizadores sin oxidar AZ20 y AZ46 presentan una conversión total mayor en aire/etanol que en He/etanol, lo que hace que presenten una actividad mucho mayor para deshidrogenar etanol a acetaldehído. Por el contrario, todos los catalizadores oxidados de ambas series presentan una conversión menor en aire/etanol que en He/etanol, esto se debe a que aunque el porcentaje de acetaldehído en los productos obtenidos y por tanto el valor de r_{ac} aumenta, sin embargo hay una disminución acusada en la formación de los productos de deshidratación: etileno y éter dietílico.

Tabla 3.7.- Valores de la actividad para la formación de acetaldehído, etileno y éter dietílico sobre los carbones activados de la serie AZ20 a 453 K, usando mezclas He/etanol y aire/etanol. Energías de activación entre 413-453 K

Muestra	Mezcla	r_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$). 10^2	r_{et}	r_{ede}	E_{ac}	E_{et} kJ.mol ⁻¹	E_{ede}
AZ20	He/etanol	0,28	-	-	58,7±0,9	-	-
AZ20-2	„	0,42	0,91	4,28	52,8±2,9	173,1±5,6	62,4±2,1
AZ20-6	„	0,43	1,06	4,42	50,2±0,4	160,2±3,0	60,5±2,2
AZ20-15	„	0,41	0,96	4,46	50,5±3,5	152,4±4,5	61,0±2,9
AZ20	Aire/etanol	0,66	-	-	63,2±3,4	-	-
AZ20-2	„	0,63	0,33	1,55	73,8±1,3	137,4±8,2	79,3±7,3
AZ20-6	„	0,70	0,50	2,00	70,8±2,0	142,5±4,0	79,2±2,3
AZ20-15	„	0,74	0,67	3,24	68,3±1,3	145,0±2,9	72,9±1,7

Como puede observarse también en las Tablas 3.5 y 3.6, la formación del acetato de etilo que se produce a través de la deshidrogenación del acetaldehído y etanol se ve incrementada cuando la reacción se realiza en aire/etanol, especialmente en el caso de los catalizadores de la serie AZ46.

En definitiva, cuando la reacción se lleva a cabo en corriente de aire/etanol se incrementan los productos obtenidos vía deshidrogenación y disminuyen aquellos que se obtienen por deshidratación. Esto es debido a que el oxígeno del aire facilita la eliminación del hidrógeno que quedaba quimisorbido sobre algunos sitios activos superficiales cuando la reacción era en presencia de He mediante la formación de H₂O, la cual a su vez inhibe parcialmente la reacción de deshidratación.

Tabla 3.8.- Valores de la actividad para la formación de acetaldehído, etileno y éter dietílico sobre los carbones activados de la serie AZ46 a 453 K, usando mezclas He/etanol y aire/etanol. Energías de activación entre 413-453 K

Muestra	Mezcla	r_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$). 10^2	r_{et}	r_{ede}	E_{ac}	E_{et} kJ.mol ⁻¹	E_{ede}
AZ46	He/etanol	0,43	-	-	60,3±1,3	-	-
AZ46-2	„	0,52	0,40	2,23	64,5±4,3	167,0±1,6	68,2±2,7
AZ46-6	„	0,54	0,42	2,71	62,9±1,3	149,4±1,4	67,1±0,8
AZ46-15	„	0,51	0,41	2,79	61,6±2,2	139,2±2,5	60,8±2,1
AZ46	Aire/etanol	0,69	-	-	62,3±2,5	-	-
AZ46-2	„	0,73	0,21	1,02	64,8±3,5	130,1±2,9	74,6±2,5
AZ46-6	„	0,72	0,25	1,20	62,5±7,0	129,3±7,2	76,2±6,7
AZ46-15	„	0,75	0,28	1,87	64,1±1,8	133,9±6,2	69,3±5,0

Con objeto de conocer el efecto del pretratamiento térmico de los catalizadores sobre su actividad en las reacciones de transformación de etanol, se seleccionaron las muestras AZ46, AZ46-0,5 y AZ46-20 y se trataron in situ en corriente de He o H₂ a diferentes temperaturas hasta 1273 K, manteniendo la máxima temperatura de tratamiento durante dos horas. Pasado este tiempo, las muestras se enfriaron a la temperatura de reacción y se estudió la misma en corriente de He/etanol.

En contraste al tratamiento térmico en atmósfera inerte, el tratamiento a alta temperatura en H₂ tiene como consecuencia el facilitar la eliminación de los complejos superficiales de oxígeno, estabilizar algunos de los sitios reactivos de la superficie carbonosa mediante la formación de enlaces estables C-H y gasificar los átomos de carbono insaturados que sean más reactivos²²⁻²⁴. Todo lo cual puede afectar a los sitios activos superficiales que están implicados en la deshidrogenación y deshidratación del etanol.

Los perfiles de DTP obtenidos al calentar hasta 1273 K en He a 50 K.min⁻¹ de las muestras pretratadas previamente a diferentes temperaturas en He o H₂ se dan en las Figuras 3.7 a 3.15. En estas Figuras se han incluido también los perfiles correspondientes a las muestras originales con objeto de compararlos con los de las muestras tratadas térmicamente.

Los perfiles de desorción de las muestras calentadas a 653 K, se dan en las Figuras 3.7 a 3.9. Los perfiles de desorción obtenidos después del tratamiento en He o en H₂ son muy similares, habiendo desaparecido de ellos la parte correspondiente a la desorción de CO₂ que proviene de grupos carboxílicos, tal y como se indicó en el Capítulo I, por lo que estas muestras no deben presentar en su superficie este tipo de grupos ácidos.

Los perfiles de desorción de las muestras calentadas a 873 K se dan en las Figuras 3.10 a 3.12. Ahora los perfiles obtenidos después del pretratamiento en He o en H₂ son diferentes. Así, en las muestras pretratadas en H₂ prácticamente desaparecen los perfiles de CO y de CO₂ y aparece una gran cantidad de H₂. Lo que indica que durante el pretratamiento en H₂ a 873 K los complejos superficiales de oxígeno, que permanecían fundamentalmente como CO y en menor medida como CO₂ después del mismo tratamiento en atmósfera inerte, son ahora reducidos por el hidrógeno, quedando éste además quimisorbido sobre los nuevos átomos de carbono superficiales generados tras la reducción de los complejos superficiales de oxígeno.

Los perfiles de desorción de las muestras pretratadas a 1273 K se encuentran en las Figuras 3.13 a 3.15. Como puede observarse, los perfiles obtenidos tanto en He como en H₂ son muy similares, habiendo prácticamente desaparecido los complejos superficiales de oxígeno después de ambos tratamientos.

Las cantidades de H₂, H₂O, CO y CO₂ desorbidas de las muestras pretratadas, obtenidas de los perfiles de DTP anteriores, se recogen en las Tablas 3.9 y 3.10 para los pretratamientos en He y H₂, respectivamente.

Como puede observarse, las muestras que desprenden una mayor cantidad de hidrógeno son aquellas que fueron pretratadas en este gas a 873 K, ya que a esta temperatura se produjo la reducción de un mayor número de grupos superficiales de oxígeno.

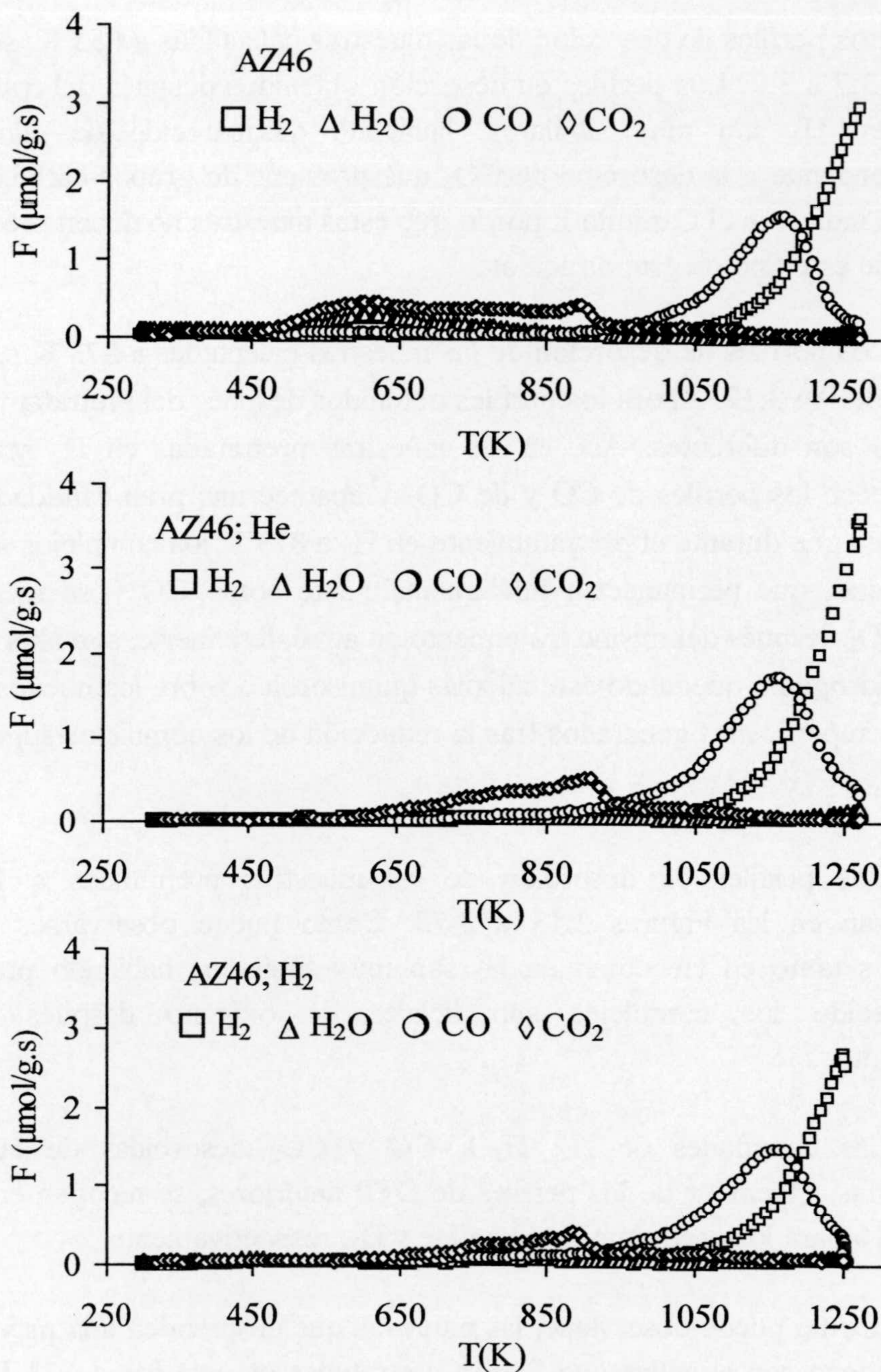


Figura 3.7.-Perfiles de DTP de la muestra AZ46 original y pretratada a 653 K en He o H_2 .

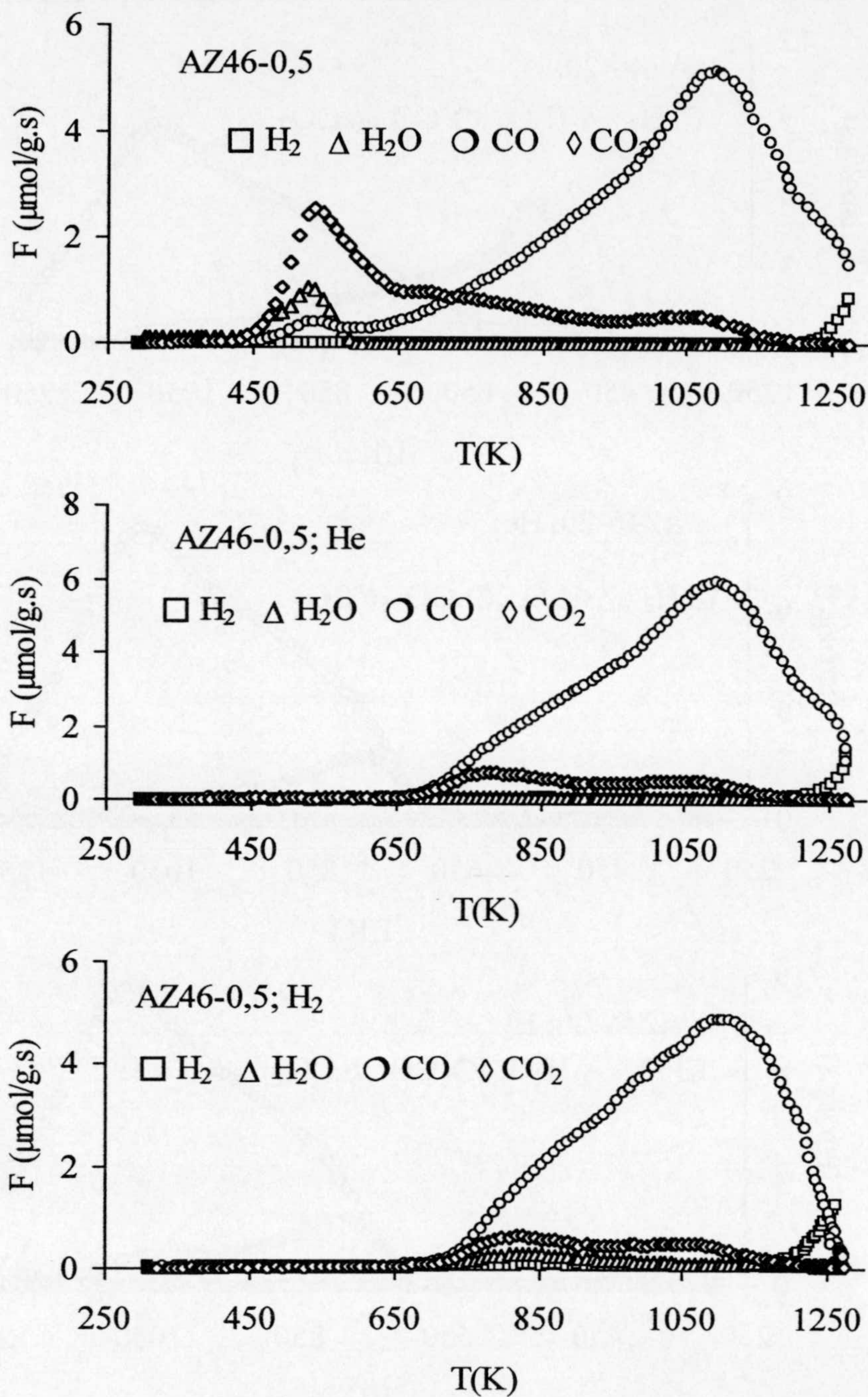


Figura 3.8.- Perfiles de DTP de la muestra AZ46-0,5 original y pretratada a 653 K en He o H₂.

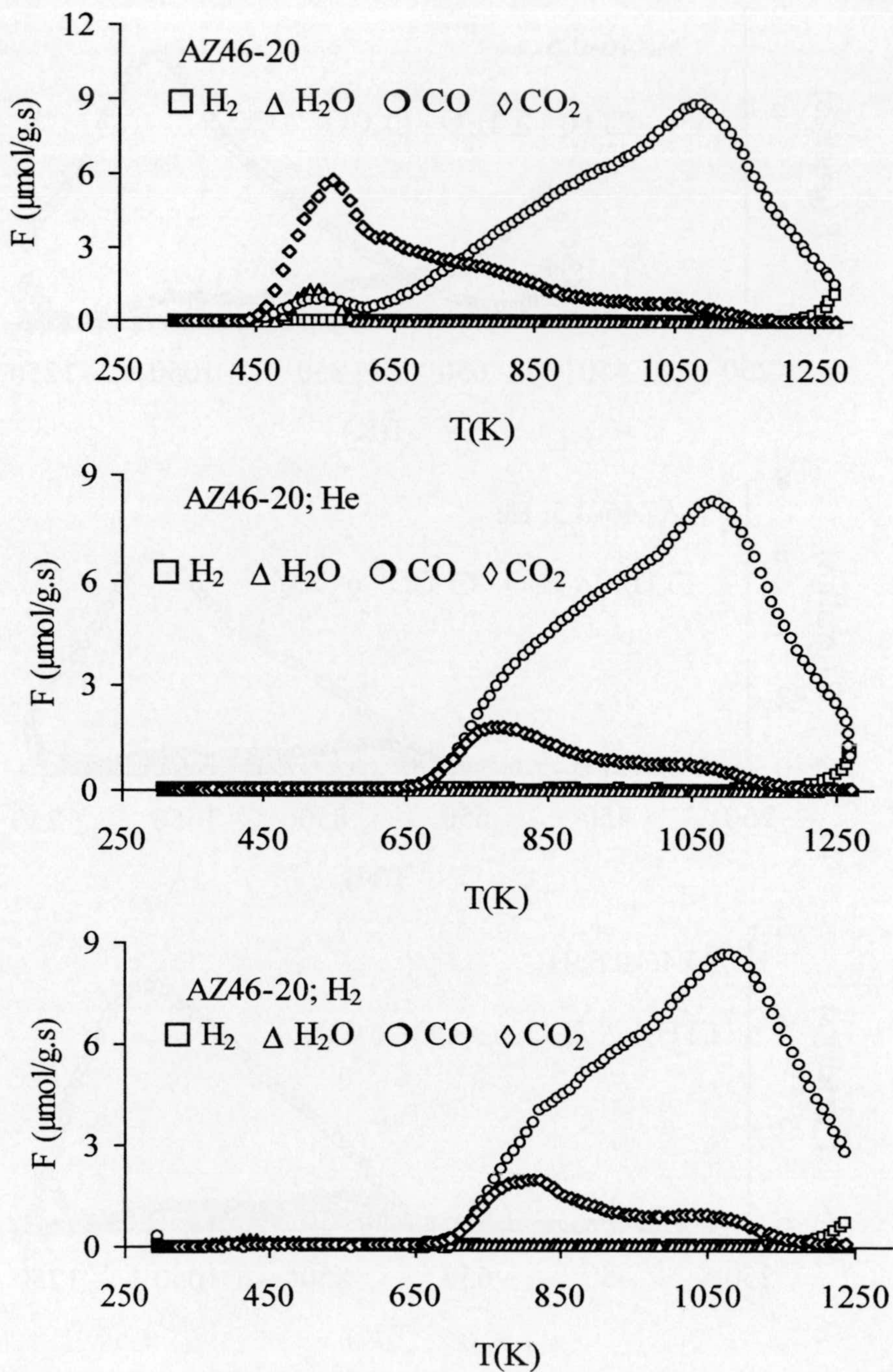


Figura 3.9.- Perfiles de DTP de la muestra AZ46-20 original y pretratada a 653 K en He o H₂.

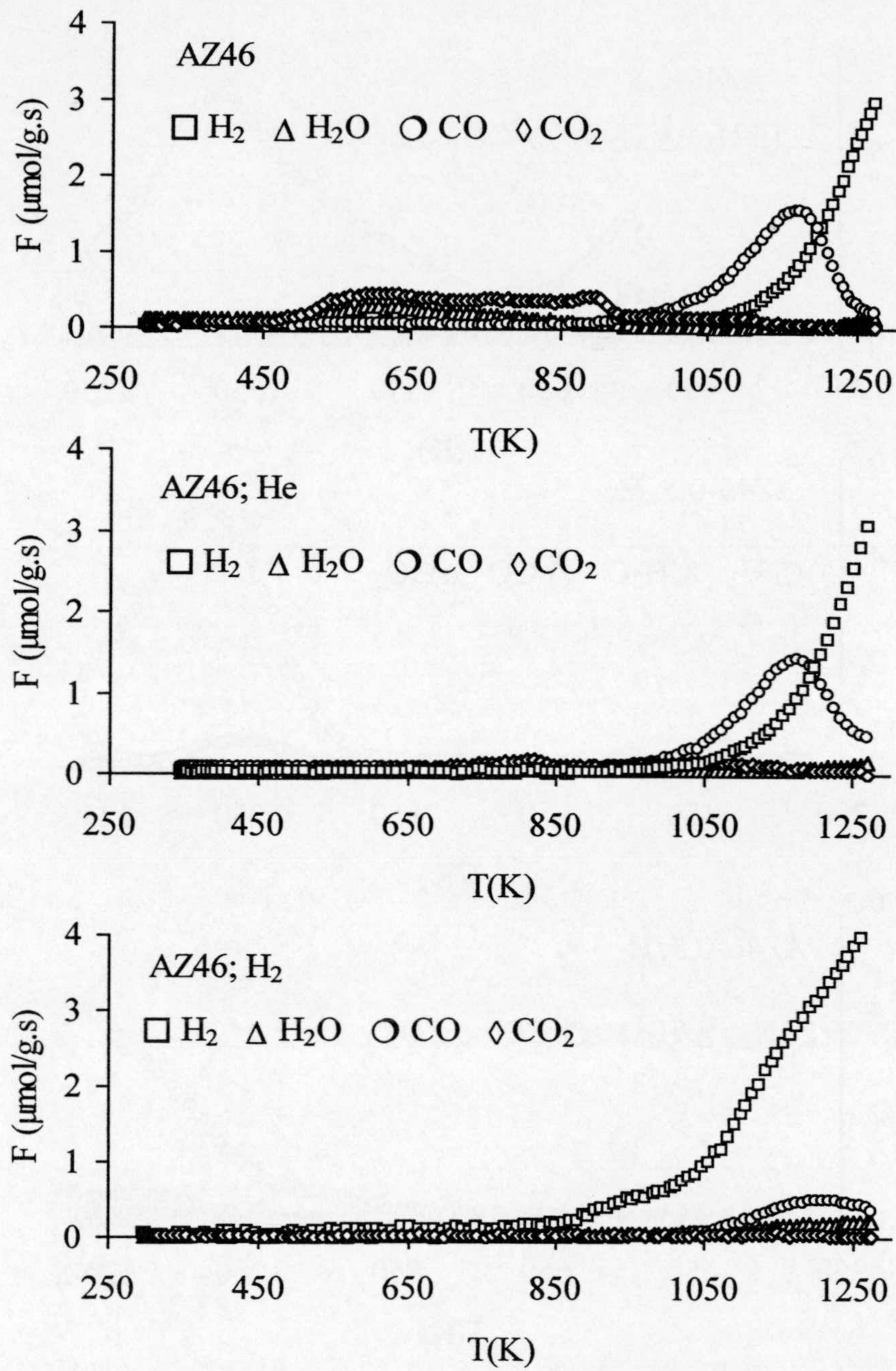


Figura 3.10.- Perfiles de DTP de la muestra AZ46 original y pretratada a 873 K en He o H_2 .

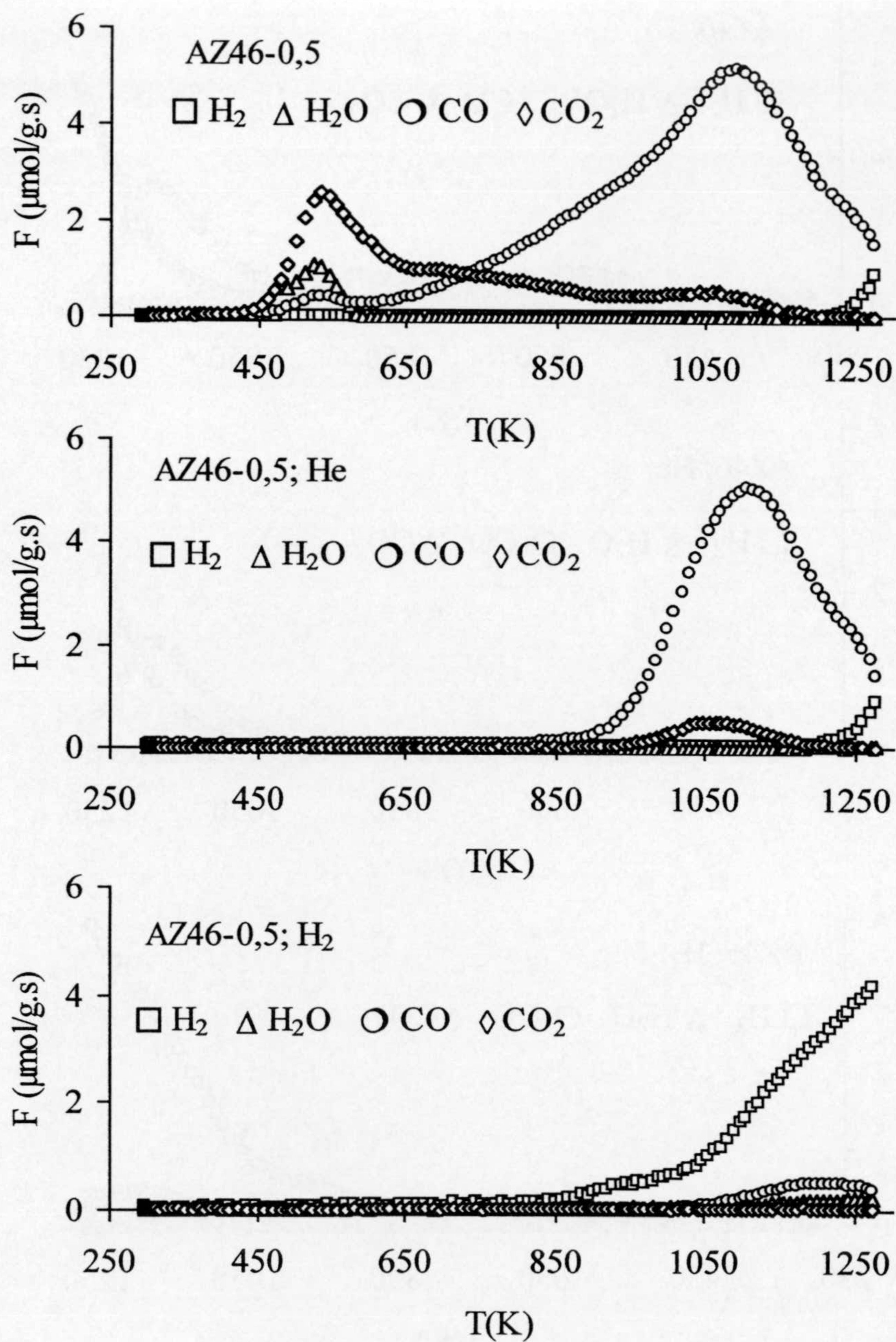


Figura 3.11.- Perfiles de DTP de la muestra AZ46-0,5 original y pretratada a 873 K en He o H₂.

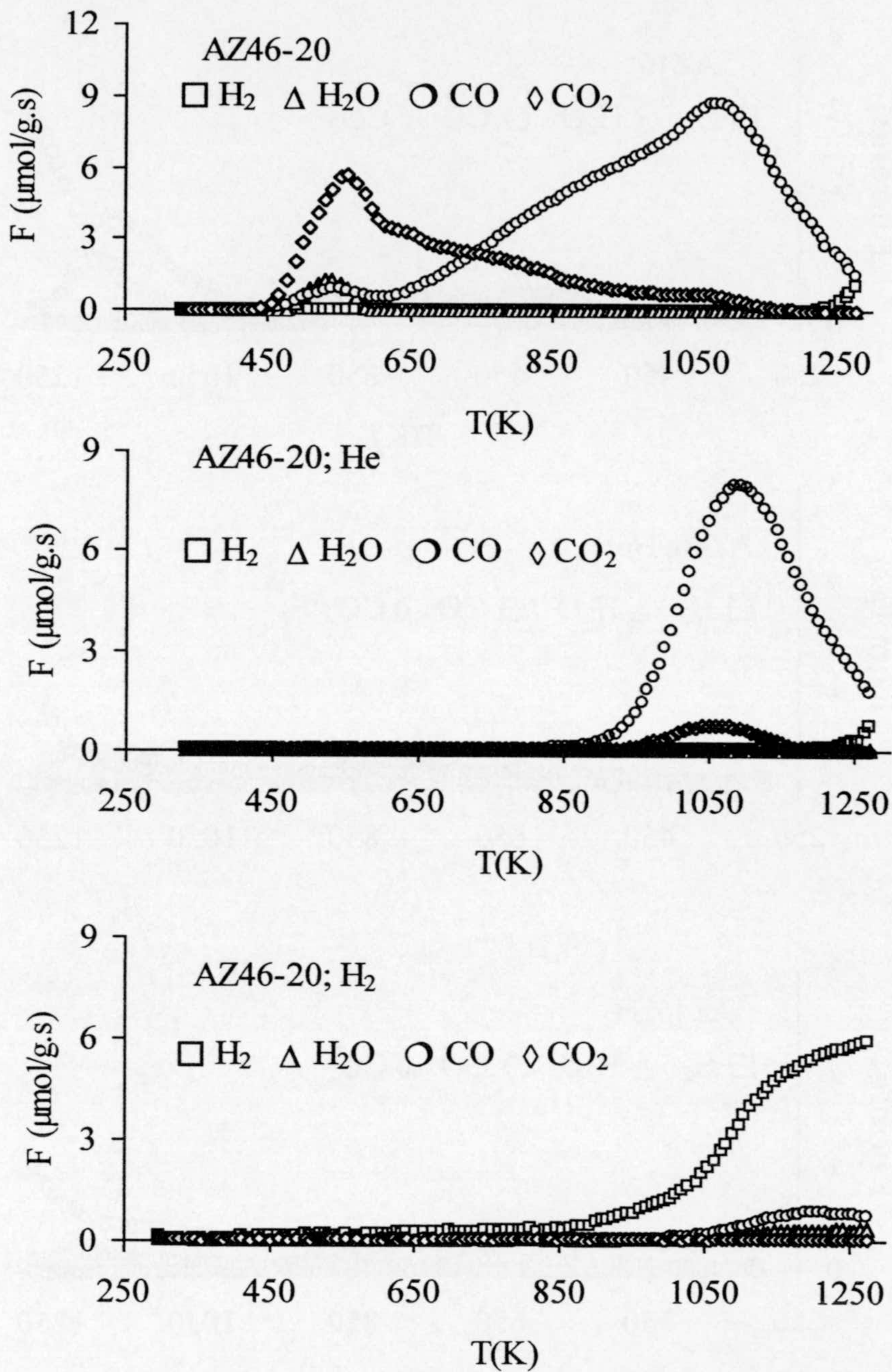


Figura 3.12.-Perfiles de DTP de la muestra AZ46-20 original y pretratada a 873 K en He o H_2 .

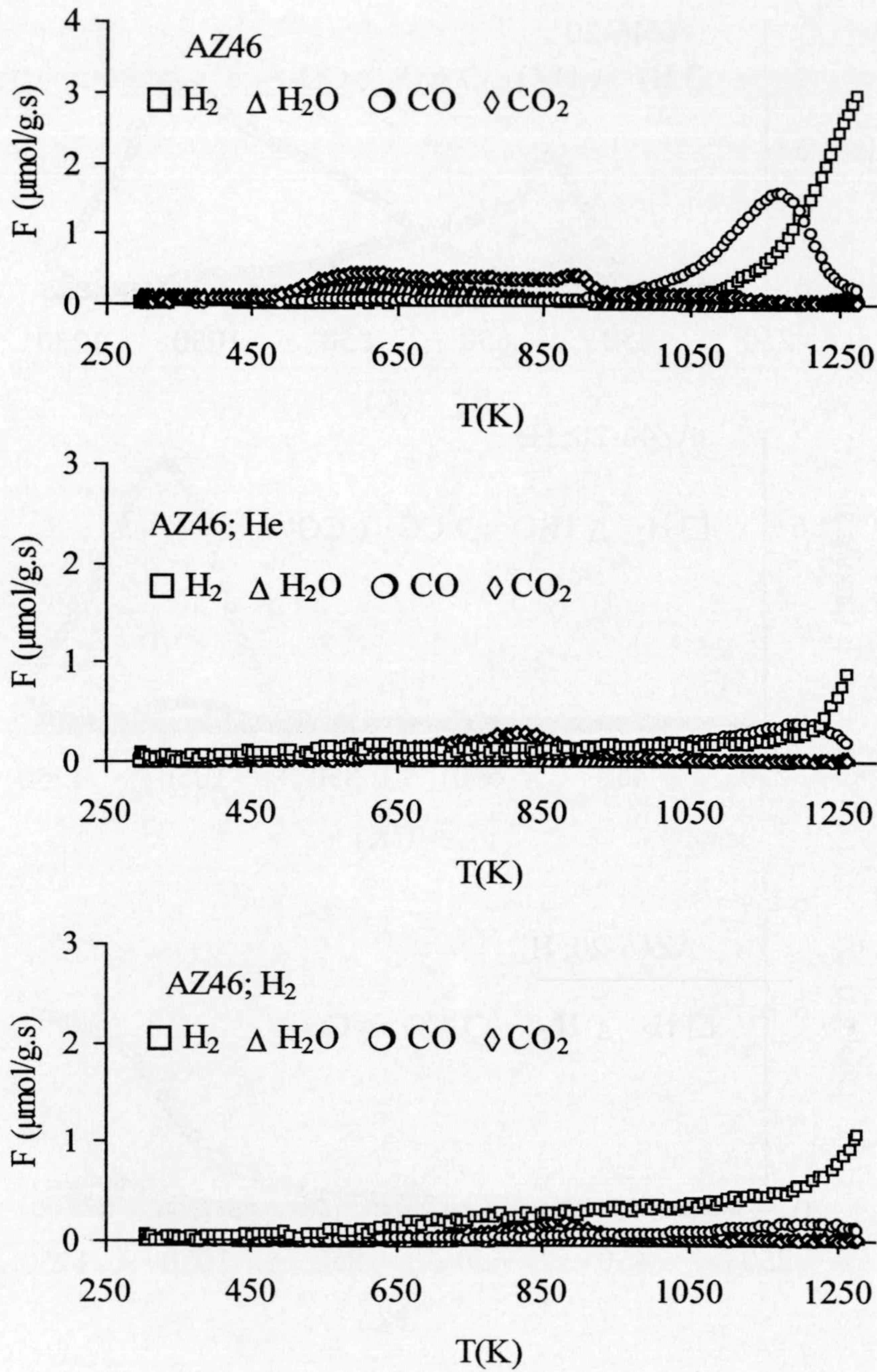


Figura 3.13.-Perfiles de DTP de la muestra AZ46 original y pretratada a 1273 K en He o H_2 .

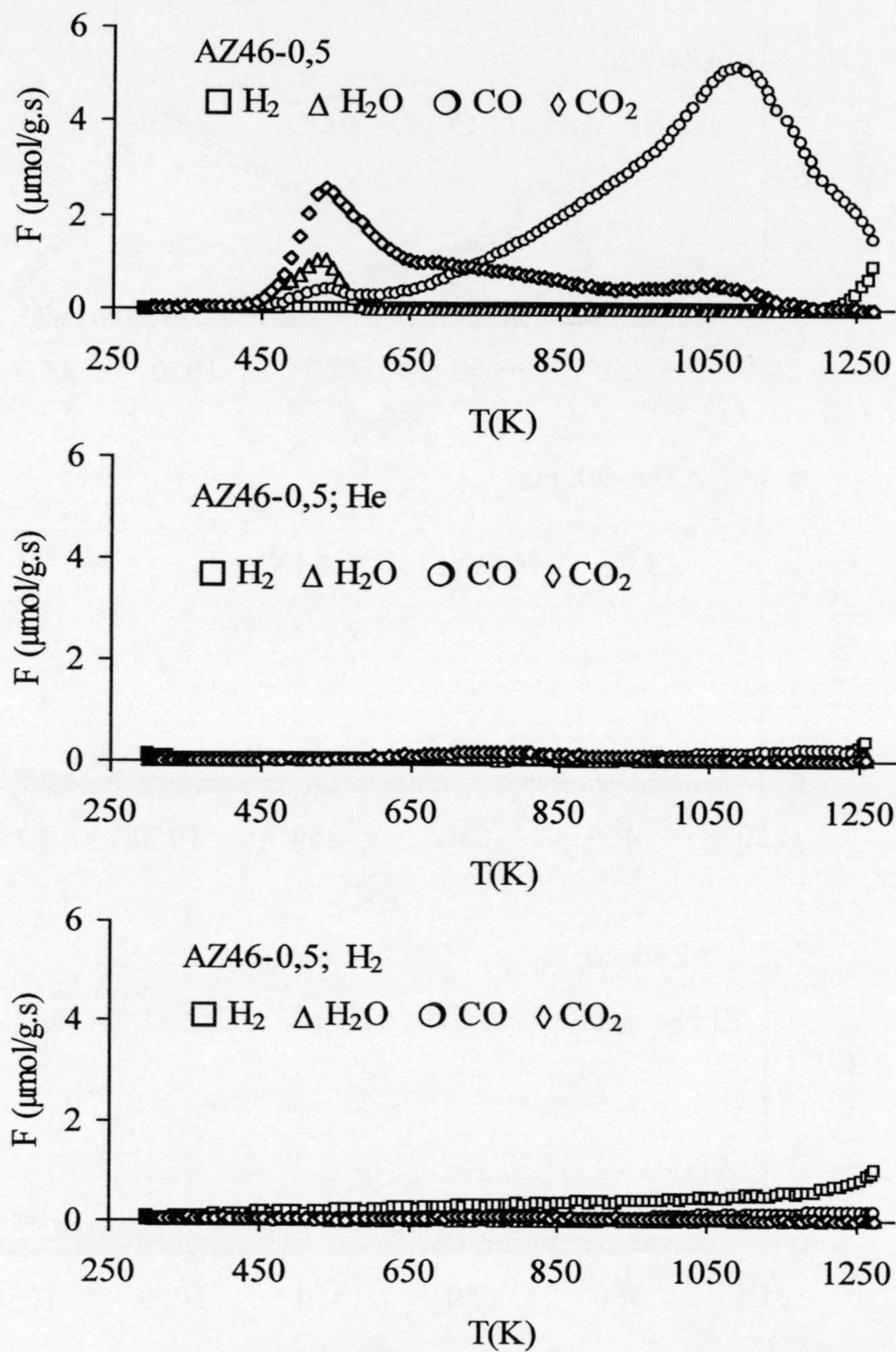


Figura 3.14.-Perfiles de DTP de la muestra AZ46-0,5 original y pretratada a 1273 K en He o H_2 .

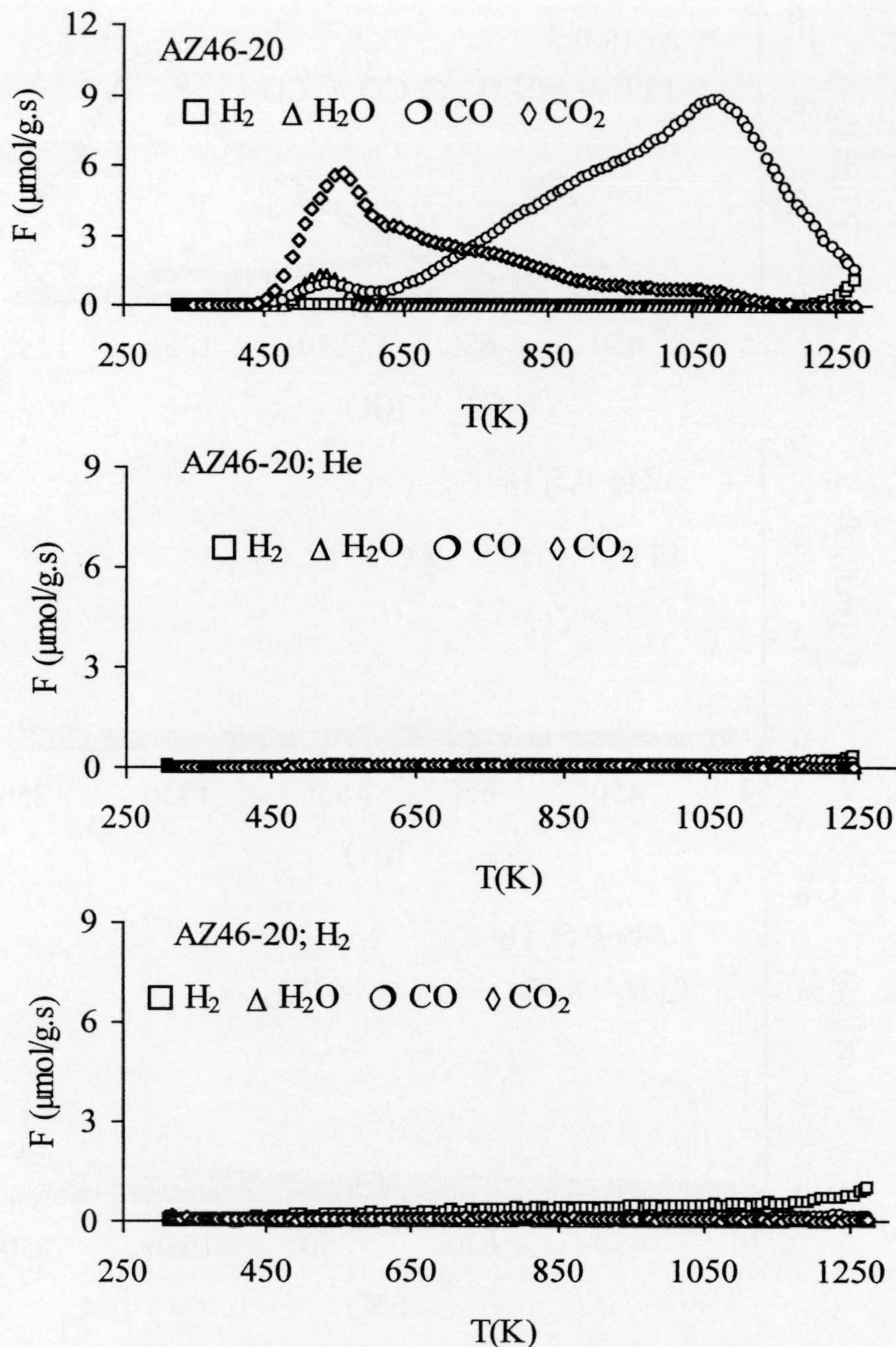


Figura 3.15.-Perfiles de DTP de la muestra AZ46-20 original y pretratada a 1273 K en He o H₂.

Tabla 3.9.- Cantidades de H₂, H₂O, CO y CO₂ desorbidas de las muestras pretratadas en He a diferentes temperaturas obtenidas al calentar en He a 50 K.min⁻¹ hasta 1273 K

Muestra	Temperatura pretratamiento K	mmol.g ⁻¹				O %
		H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	
AZ46	453	0,34	0,20	0,33	0,24	1,28
	653	0,43	0,05	0,39	0,16	1,14
	873	0,31	0,04	0,33	0,09	0,84
	1273	0,17	0,03	0,13	0,08	0,46
AZ46-0,5	453	0,02	0,46	2,08	0,70	5,57
	653	0,07	0,05	2,33	0,30	4,69
	873	0,07	0,02	1,39	0,11	2,57
	1273	0,05	0,03	0,08	0,07	0,34
AZ46-20	453	0,03	0,20	3,85	1,53	11,06
	653	0,10	0,03	3,45	0,56	7,31
	873	0,06	0,01	2,05	0,16	3,79
	1273	0,05	0,02	0,05	0,04	0,21

Las muestras AZ46 y AZ46-0,5 pretratadas en He a 653 K presenta una cantidad mayor de grupos superficiales que se eliminan como CO que las correspondientes muestras pretratadas a 453 K (Tabla 3.9). Sin embargo, en la muestra AZ46-20 ocurre lo contrario, es decir lo que cabría esperar, ya que la cantidad de CO eliminada de la muestra pretratada a 653 K es menor que la de la pretratada a 453 K. Los resultados encontrados con las muestras AZ46 y AZ46-0,5 pueden ser debidos a la reacción secundaria (3.10) entre parte del CO₂ desprendido durante el pretratamiento a 653 K y la superficie del carbón.



Donde C(O) representa a un átomo superficial de carbono sobre el que se ha unido un átomo de oxígeno que después se eliminarán en el calentamiento hasta 1273 K como CO. Esta reacción no se daría en la muestra AZ46-20 ya que, al ser su contenido en oxígeno mayor debe tener, comparativamente con las otras dos muestras, un número mucho menor de átomos de carbono superficiales libres capaces de formar complejos de oxígeno que se eliminen como CO.

Tabla 3.10.- Cantidades de H₂, H₂O, CO y CO₂ desorbidas de las muestras pretratadas en H₂ a diferentes temperaturas obtenidas al calentar en He a 50 K.min⁻¹ hasta 1273 K

Muestra	Temperatura pretratamiento K	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	O
		mmol.g ⁻¹				%
AZ46	653	0,56	0,08	0,37	0,12	0,98
	873	0,90	0,07	0,13	0,04	0,32
	1273	0,30	0,02	0,06	0,05	0,27
AZ46-0,5	653	0,25	0,12	2,15	0,27	4,32
	873	0,90	0,07	0,13	0,04	0,32
	1273	0,38	0,03	0,07	0,05	0,29
AZ46-20	653	0,20	0,06	3,44	0,60	7,42
	873	1,61	0,11	0,20	0,06	0,51
	1273	0,37	0,00	0,05	0,03	0,18

La distribución de productos obtenidos en la reacción de los catalizadores pretratados con una mezcla He/etanol a 453 K se encuentran recogidas en las Tablas 3.11 y 3.12 para los pretratamientos en He o en H₂, respectivamente y los valores de la conversión y actividad para la obtención de acetaldehído, eteno y éter dietílico en las Tablas 3.13 y 3.14.

Con algunos de los catalizadores pretratados en He se obtuvo un producto que no se identificó y por tanto no se calibró el detector, por lo que en estos casos los valores de conversión, distribución de productos y actividad son sólo aproximados. Los resultados recogidos en las Tablas 3.11 y 3.12 indican que en algunas de las muestras pretratadas se producen ahora, además de los productos encontrados anteriormente, otros productos que proceden de transformaciones del acetaldehído como son el acetal (1,1'-dietoxietano) y 2-butanol.

De los resultados recogidos en las Tablas 3.13 y 3.14 se puede deducir lo siguiente: (i) La muestra original AZ46 presenta aproximadamente la misma actividad para producir acetaldehído a una temperatura de pretratamiento dada, independientemente de si éste se hizo en He o H₂. El valor de C parece incrementar con la temperatura del pretratamiento en He, pero fundamentalmente para producir otros productos distintos al acetaldehído.

Tabla 3.11.- Distribución de productos (%) obtenida a 453 K con los catalizadores pretratados en He a diferentes temperaturas. Mezcla He/etanol

Muestra	Pretratamiento T (K)	Ac	Et	Ede	1,3But	AcEt	Acetal	2-ButOH
AZ46	453	100,0	-	-	-	-	-	-
	653	96,9	-	-	-	-	0,3	2,8
	873	93,5	-	-	-	-	0,5	6,0
	1273*	70,5	-	-	-	-	0,5	29,0
AZ46-0,5	453	25,6	17,3	53,4	0,4	3,3	-	-
	653	76,0	-	-	0,4	22,1	1,5	-
	873	86,6	-	-	0,3	11,3	1,8	-
	1273*	96,1	-	-	-	-	1,7	2,2
AZ46-20	453	20,5	16,4	54,7	0,7	7,7	-	-
	653	66,7	-	-	0,9	31,2	1,2	-
	873*	84,0	-	-	0,5	14,6	0,9	-
	1273*	89,7	-	-	-	-	2,4	7,9

*La distribución de productos en estos catalizadores no es exacta ya que no se calibró uno de los productos obtenidos.

Tabla 3.12.- Distribución de productos (%) obtenida a 453 K con los catalizadores pretratados en H₂ a diferentes temperaturas. Mezcla He/etanol

Muestra	Pretratamiento T (K)	Ac	Et	Ede	1,3But	AcEt	Acetal	2-ButOH
AZ46	453	97,5	-	-	-	-	0,3	2,2
	653	96,0	-	-	-	-	0,4	3,6
	873	97,5	-	-	-	-	0,2	2,3
	1273	76,9	-	-	-	-	1,8	21,3
AZ46-0,5	453	22,1	16,6	54,0	0,8	6,5	-	-
	653	99,2	-	-	-	-	0,8	-
	873	80,5	-	-	-	-	19,5	-
	1273	97,1	-	-	-	-	0,4	2,5
AZ46-20	453	21,6	17,0	50,1	0,9	10,3	0,1	-
	653	89,9	-	-	-	7,1	3,0	-
	873	80,8	-	-	-	-	19,2	-
	1273	98,4	-	-	-	-	0,3	1,3

(ii) Las muestras oxidadas y pretratadas a una temperatura igual o superior a 653 K, pierden su capacidad para deshidratar al etanol. Como este tratamiento elimina los grupos carboxílicos, son estos, por tanto, los únicos responsables de la reacción de deshidratación.

Tabla 3.13.- Valores de conversión total y actividad para la obtención de acetaldehído, eteno y éter dietílico a 453 K sobre los catalizadores pretratados en He a diferentes temperaturas.

Muestra	Pretratamiento T (K)	C (%)	r_{ac}	r_{et} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$). 10^2	r_{ede}
AZ46	453	1,5	0,43	-	-
	653	2,4	0,61	-	-
	873	2,5	0,63	-	-
	1273*	5,5	0,40	-	-
AZ46-0,5	453	8,9	0,43	0,29	1,81
	653	0,8	0,13	-	-
	873	1,2	0,24	-	-
	1273*	4,0	0,47	-	-
AZ46-20	453	15,4	0,56	0,45	2,99
	653	1,5	0,20	-	-
	873*	2,7	0,52	-	-
	1273*	3,5	0,53	-	-

* Los valores de la conversión y actividad en estos catalizadores no es exacta ya que no se calibró uno de los productos obtenidos.

(iii) En las muestras oxidadas pretratadas en He o H₂ la conversión cae bruscamente cuando la temperatura de tratamiento fue de 653 K. Sin embargo, al aumentar la temperatura de pretratamiento hasta 1273 K, el valor de C aumenta si este se hizo en He, o permanece prácticamente constante o disminuye ligeramente si el pretratamiento se hizo en H₂. Los valores de r_{ac} sufren una disminución brusca al calentar a 653 K en atmósfera de He o de H₂. Cuando el pretratamiento se hizo en He, el valor de r_{ac} incrementa con la temperatura de tal forma que después del pretratamiento a 1273 K la actividad para producir acetaldehído es similar a la obtenida después del pretratamiento a 453 K. Por el contrario, en las muestras pretratadas en H₂ el valor de r_{ac} continúa disminuyendo hasta la temperatura de 873 K y aumenta ligeramente después del tratamiento a 1273 K.

Tabla 3.14.- Valores de conversión total y actividad para la obtención de acetaldehído, eteno y éter dietílico a 453 K sobre los catalizadores pretratados en H₂ a diferentes temperaturas.

Muestra	Pretratamiento T (K)	C (%)	r_{ac}	r_{et} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$). 10^2	r_{ede}
AZ46	453	2,0	0,53	-	-
	653	2,4	0,62	-	-
	873	2,1	0,56	-	-
	1273	2,4	0,45	-	-
AZ46-0,5	453	10,5	0,43	0,32	2,09
	653	0,6	0,17	-	-
	873	0,8	0,13	-	-
	1273	0,7	0,20	-	-
AZ46-20	453	12,5	0,49	0,38	2,24
	653	1,3	0,29	-	-
	873	0,7	0,13	-	-
	1273	0,9	0,27	-	-

Estos resultados pueden explicarse en el sentido de que en el tratamiento en He a 873 K y 1273 K los sitios activos creados por la descomposición de los grupos superficiales de oxígeno tienen capacidad para deshidrogenar el etanol. Sin embargo, como el tratamiento en H₂ a las mismas temperaturas deja quimisorbido parte de este gas sobre esos sitios activos, estos se quedarán inactivos para deshidrogenar el etanol. Como el pretratamiento en H₂ a 873 K es el que da lugar a la mayor cantidad de H₂ quimisorbido (Tablas 3.9 y 3.10) serán entonces estas muestras las que presenten el menor valor de r_{ac} , como puede comprobarse en la Tabla 3.14.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y discutidos anteriormente se pueden deducir las siguientes conclusiones. Acetaldehído, eteno y éter dietílico fueron los productos primarios obtenidos de la deshidrogenación y deshidratación del etanol. El eteno fue, además, un producto secundario obtenido de la descomposición del éter. Los carbones activados, sin oxidar, fueron catalizadores que produjeron sólo acetaldehído aumentando la actividad para formar este compuesto con la oxidación de los mismos, lo que parece indicar que la deshidrogenación puede ser producida

indistintamente sobre sitios básicos o ácidos superficiales. Además, en las muestras oxidadas la presencia de grupos éteres podría también catalizar la reacción de deshidrogenación como en el caso de los grupos silanol de la sílice. La deshidrogenación ocurrió tanto sobre la superficie externa como sobre parte de la superficie interna de los catalizadores.

La reacción de deshidratación de etanol, para producir eteno y éter dietílico, se produjo sólo sobre los grupos tipo ácido carboxílico situados únicamente en la superficie externa de los catalizadores. La actividad para producir éter dietílico es mucho mayor que para producir etileno, y además, presenta una energía de activación aparente menor. El pretratamiento a temperaturas igual o superior a 653 K hizo a los catalizadores inactivos a la deshidratación.

Al principio de la reacción algunos sitios activos para la deshidrogenación se perdieron debido a que el hidrógeno permaneció enlazado a ellos. Sin embargo, la presencia de aire en los reactivos incrementó la actividad para la deshidrogenación y disminuyó la actividad para la deshidratación, ya que el oxígeno del aire mantuvo limpio de hidrógeno muchos de los sitios activos, produciéndose H_2O que inhibió la deshidratación.

El pretratamiento de los catalizadores a alta temperatura en H_2 hizo disminuir la actividad para la deshidrogenación, debido a la quimisorción de este gas sobre los sitios activos superficiales creados tras la reducción de los complejos superficiales de oxígeno.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Krylov, O. V. In *Catalysis by Nonmetals*, p.115. Academic Press, New York, 1970.
2. Knozinger, H. *Adv. Catalysis* 25, 184, 1975.
3. Pines, H. In *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbons Conversions*, p.127. Academic Press, New York, 1981.
4. Nagy, J.B.; Lange, J. P.; Gourful, A.; Bodart, P. S.; Gabelica, Z. In *Chemistry by Acid and Bases*, p.127. Elsevier, Amsterdam, 1985.

5. Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, M. In *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties*. (Delmon, B y Yates, J. T, eds.) Vol. 51. Elsevier, Amsterdam, **1989**.
6. Delmon, B.; Yates, J. T. *Studies in Surface Science and Catalysis.*, eds. Vol. 90. Elsevier, Amsterdam, **1994**.
7. Szymanski, G. S.; Rychlicki, G. *Carbon* 29, 489, **1991**.
8. Matsumura, Y.; Hashimoto, K.; Yoshida, S. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1599, **1987**.
9. Matsumura, Y.; Hashimoto, K.; Yoshida, S. *J. Catal.*, 117, 135, **1989**.
10. Matsumura, Y.; Hashimoto, K.; Yoshida, S. *J. Catal.*, 122, 352, **1990**.
11. Radovic, L. R.; Rodríguez-Reinoso, F. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol.25 (P. A. Thrower, ed.), Marcel Dekker Inc. New York, p.243, **1996**.
12. Szymanski, G. S.; Rychlicki, G. *Carbon* 31, 247, **1993**.
13. Szymanski, G. S.; Rychlicki, G.; Terzyk, A. P. *Carbon* 32, 265, **1994**.
14. Noudek, L.; Sedlacek, J. *J. Catal.* 40, 34, **1975**.
15. Kim, K. S.; Barteau, M. A.; Farneth, W. E. *Langmuir* 4, 453, **1988**.
16. Grunewald, G. C.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1636, **1991**.
17. Moreno-Castilla, C.; Salas-Peregrín, M. A.; López-Garzón, F. J. *J. Mol. Catal. A: General* 95, 223, **1995**.
18. Campelo, J. M.; García, A.; Herencia, J. F.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Romero, A. *J. Catal.* 151, 307, **1995**.
19. Ko, A. N.; Wojciechowski, B. W. *Prog. React. Kinet.* 12, 201, **1983**.

20. March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992.
21. Gruver, V.; Sun, A.; Fripiat, J. J. *Catal. Lett.* 34, 359, 1995.
22. Menéndez, J. A.; Phillips, J.; Xia, B.; Radovic, L. R. *Langmuir* 12, 4404, 1996.
23. Menéndez, J. A.; Radovic, L. R.; Xia, B.; Phillips, J. *J. Phys. Chem.* 100, 17243, 1996.
24. Calo, J. M.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Román-Martínez, M. C.; Salinas-Martínez de Lecea, C. *Carbon* 35, 543, 1997.

APENDICE C

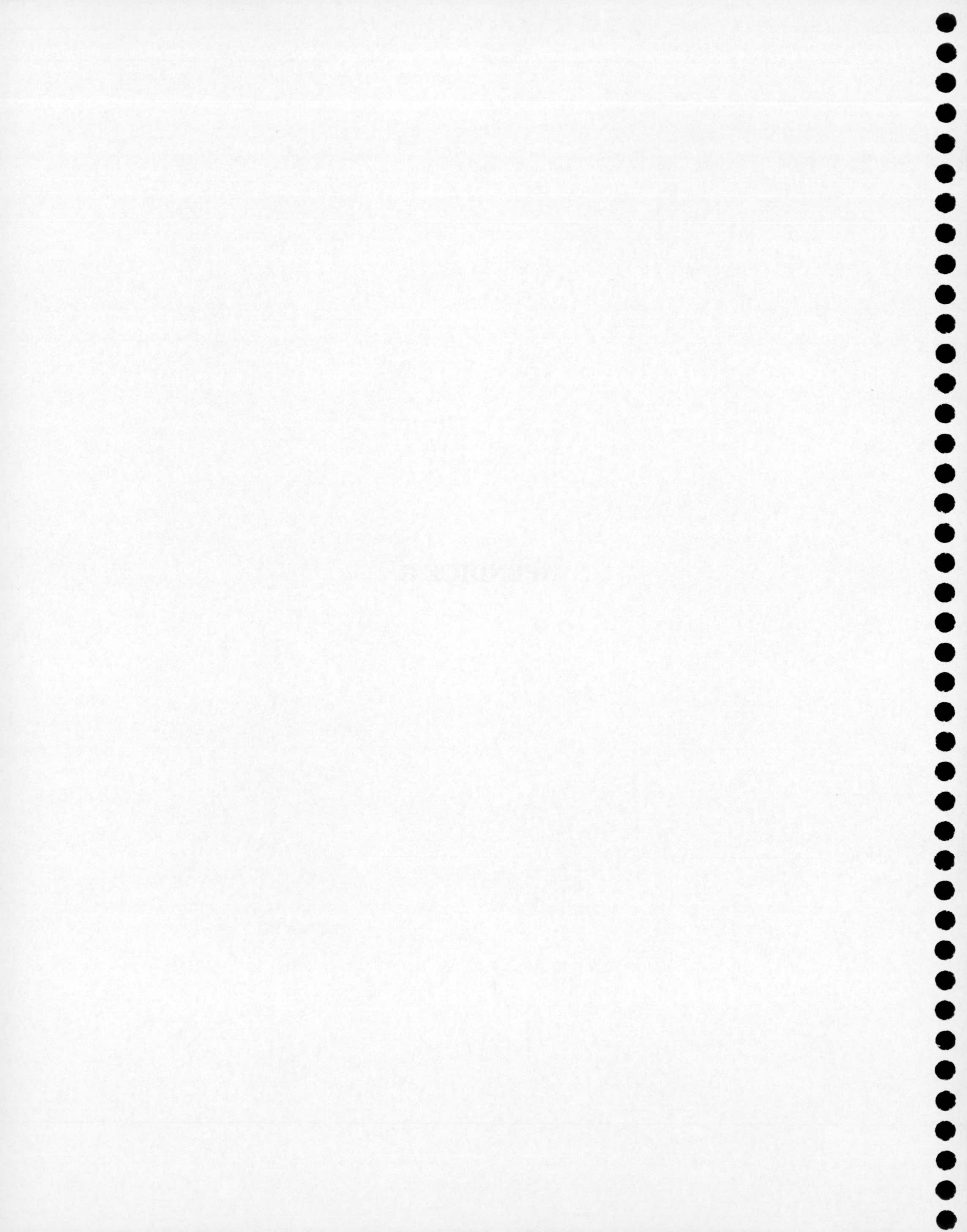


Tabla C.1.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	0,22	0,06	-	-	100,0	-	-	-	-
423	0,34	0,09	-	-	100,0	-	-	-	-
433	0,48	0,14	-	-	100,0	-	-	-	-
443	0,70	0,20	-	-	100,0	-	-	-	-
453	1,02	0,28	-	-	100,0	-	-	-	-

Tabla C.2.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-0,5.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	2,50	0,10	0,01	0,74	20,1	1,7	77,9	0,0	0,3
423	4,29	0,14	0,04	1,12	18,5	4,8	76,2	0,1	0,5
433	6,13	0,19	0,10	1,95	14,8	7,8	76,7	0,1	0,6
443	10,57	0,25	0,28	2,74	12,9	14,7	71,3	0,1	1,0
453	17,27	0,33	0,81	3,92	10,6	25,6	62,2	0,2	1,4

Tabla C.3.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-1.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	2,78	0,09	0,01	0,75	18,8	1,8	79,0	0,0	0,3
423	4,52	0,13	0,04	1,09	18,3	5,1	76,0	0,1	0,6
433	7,06	0,18	0,10	1,87	14,8	8,3	76,2	0,1	0,7
443	11,01	0,27	0,29	2,58	14,5	15,3	69,1	0,1	1,0
453	19,23	0,40	0,80	4,00	12,3	24,6	61,5	0,2	1,3

Tabla C.4.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-2.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,45	0,10	0,01	0,88	18,5	1,7	79,5	0,0	0,2
423	4,98	0,15	0,04	1,27	18,0	4,9	76,6	0,1	0,4
433	7,78	0,20	0,11	2,11	14,6	8,2	76,6	0,1	0,5
443	12,34	0,27	0,30	2,96	13,0	14,5	71,6	0,1	0,8
453	18,96	0,42	0,91	4,28	11,9	25,8	60,5	0,2	1,6

Tabla C.5.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-3.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,32	0,11	0,01	0,89	19,2	2,1	78,4	0,0	0,2
423	4,73	0,15	0,04	1,23	19,0	5,3	75,2	0,1	0,4
433	8,11	0,21	0,13	2,18	14,8	8,8	75,8	0,1	0,5
443	12,19	0,29	0,34	3,03	13,3	15,7	70,0	0,1	0,8
453	18,71	0,45	0,99	4,37	12,3	26,7	59,1	0,2	1,7

Tabla C.6.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-4.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,42	0,11	0,01	0,92	19,3	2,2	78,1	0,1	0,4
423	4,87	0,15	0,04	1,20	18,8	5,4	75,0	0,1	0,7
433	8,42	0,21	0,13	2,27	14,2	8,8	76,2	0,1	0,7
443	12,39	0,31	0,37	3,27	13,1	15,8	69,8	0,1	1,1
453	20,38	0,42	0,94	4,35	11,6	26,0	59,9	0,3	2,2

Tabla C.7.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-5.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,51	0,11	0,02	0,92	18,8	2,6	77,9	0,1	0,6
423	5,19	0,15	0,05	1,30	18,0	5,4	75,6	0,1	1,0
433	8,46	0,22	0,14	2,42	13,9	8,8	76,0	0,1	1,2
443	12,63	0,30	0,39	3,22	12,7	16,6	68,9	0,2	1,6
453	20,70	0,43	0,96	4,39	11,6	26,0	59,5	0,3	2,6

Tabla C.8.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-6.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,66	0,11	0,02	1,06	19,1	2,9	77,3	0,1	0,7
423	5,61	0,16	0,06	1,44	18,0	5,0	75,9	0,1	1,0
433	8,16	0,21	0,16	2,46	15,2	9,1	74,3	0,1	1,3
443	12,75	0,29	0,41	3,25	13,6	16,4	68,0	0,2	1,8
453	21,19	0,41	1,00	4,55	11,3	27,8	58,0	0,4	2,6

Tabla C.9.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-10.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,83	0,11	0,02	0,96	18,3	3,0	78,4	0,1	0,4
423	6,12	0,16	0,05	1,41	17,0	5,4	76,9	0,1	0,6
433	8,71	0,22	0,14	2,26	14,4	9,5	75,3	0,1	0,7
443	14,17	0,30	0,36	3,05	13,5	16,1	68,8	0,2	1,4
453	20,98	0,43	0,94	4,48	11,5	25,2	60,3	0,3	2,6

Tabla C.10.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-15.

T (K)	C (%)	r_{ac} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times 10^2$)	r_{et}	r_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,55	0,11	0,02	0,90	18,4	3,1	78,0	0,1	0,4
423	5,32	0,16	0,06	1,57	15,9	6,1	77,3	0,1	0,6
433	8,65	0,19	0,14	2,15	13,5	9,7	75,9	0,1	0,8
443	13,59	0,28	0,39	3,17	12,4	17,0	69,0	0,2	1,4
453	22,47	0,41	0,96	4,46	10,9	25,8	59,8	0,4	3,1

Tabla C.11.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-20.

T (K)	C (%)	r_{ac} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times 10^2$)	r_{et}	r_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,91	0,11	0,02	1,02	16,5	3,4	79,6	0,1	0,5
423	6,10	0,15	0,05	1,51	15,4	5,5	78,2	0,1	0,8
433	8,72	0,20	0,15	2,34	13,0	9,8	75,9	0,1	1,1
443	13,59	0,30	0,40	3,19	12,8	17,2	67,9	0,2	1,9
453	21,84	0,43	1,04	4,57	11,2	26,7	58,7	0,4	3,1

Tabla C.12.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ20-24.

T (K)	C (%)	r_{ac} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times 10^2$)	r_{et}	r_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	3,64	0,11	0,02	1,06	17,2	3,3	79,1	0,0	0,3
423	5,53	0,16	0,06	1,44	16,8	5,9	76,7	0,1	0,6
433	8,70	0,21	0,16	2,46	13,1	9,7	76,4	0,1	0,7
443	13,48	0,29	0,41	3,25	12,3	17,6	68,7	0,2	1,3
453	22,64	0,41	1,00	4,55	10,8	26,3	59,5	0,3	3,1

Tabla C.13.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	0,31	0,09	-	-	100,0	-	-	-	-
423	0,50	0,14	-	-	100,0	-	-	-	-
433	0,73	0,21	-	-	100,0	-	-	-	-
443	1,05	0,29	-	-	100,0	-	-	-	-
453	1,54	0,43	-	-	100,0	-	-	-	-

Tabla C.14.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-0,5.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,07	0,01	0,01	0,28	33,3	2,6	63,3	0,1	0,7
423	1,80	0,02	0,02	0,41	32,0	5,0	61,6	0,2	1,2
433	2,79	0,04	0,04	0,78	28,4	7,0	62,9	0,2	1,5
443	4,99	0,12	0,12	1,15	25,0	12,3	59,9	0,3	2,5
453	8,92	0,29	0,29	1,81	25,6	17,3	53,4	0,4	3,3

Tabla C.15.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-1.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,57	0,09	0,01	0,38	31,0	1,8	65,7	0,2	1,2
423	2,49	0,13	0,02	0,53	31,5	3,6	62,6	0,4	1,9
433	4,15	0,19	0,05	1,00	25,7	6,1	65,7	0,3	2,2
443	6,43	0,28	0,13	1,35	24,6	11,6	59,5	0,5	3,8
453	11,25	0,43	0,36	2,02	22,3	18,4	52,0	0,9	6,4

Tabla C.16.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-2.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,77	0,10	0,01	0,40	31,3	1,8	64,6	0,2	2,1
423	2,64	0,14	0,02	0,59	29,3	4,0	63,3	0,4	3,1
433	4,37	0,21	0,05	1,05	25,6	6,4	64,3	0,4	3,3
443	7,11	0,29	0,15	1,49	23,5	12,2	59,4	0,6	4,4
453	11,38	0,52	0,40	2,23	23,8	18,5	50,9	0,8	5,9

Tabla C.17.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-3.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,93	0,11	0,01	0,45	31,5	1,8	64,1	0,2	2,5
423	2,80	0,15	0,02	0,64	29,5	4,0	62,5	0,3	3,6
433	4,81	0,23	0,06	1,14	25,2	6,2	63,9	0,5	4,2
443	7,45	0,33	0,17	1,59	23,8	12,1	57,6	0,6	5,9
453	11,81	0,58	0,44	2,39	24,4	18,5	50,0	0,8	6,3

Tabla C.18.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-4.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,91	0,01	0,01	0,45	31,8	2,1	63,4	0,2	2,5
423	3,51	0,02	0,02	0,77	28,2	3,4	64,3	0,3	3,8
433	5,17	0,06	0,06	1,23	24,9	6,5	64,0	0,4	4,2
443	7,69	0,18	0,18	1,77	23,8	11,6	58,6	0,6	5,4
453	13,17	0,41	0,41	2,47	23,0	17,3	51,8	0,9	6,9

Tabla C.19.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-5.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,90	0,11	0,01	0,43	30,6	2,4	62,7	0,3	4,0
423	3,12	0,16	0,02	0,68	29,8	3,8	61,4	0,4	4,6
433	4,74	0,25	0,07	1,16	26,6	7,5	60,6	0,4	4,9
443	7,94	0,35	0,17	1,77	23,3	11,4	58,3	0,6	6,4
453	13,35	0,55	0,42	2,52	22,7	17,4	52,2	0,7	6,9

Tabla C.20.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-6.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	2,05	0,11	0,01	0,47	28,7	2,5	64,8	0,3	3,8
423	3,45	0,16	0,03	0,77	27,3	4,3	63,8	0,3	4,2
433	4,78	0,25	0,07	1,16	26,4	7,4	60,3	0,4	5,5
443	7,94	0,35	0,17	1,77	23,3	11,4	58,3	0,6	6,4
453	13,96	0,54	0,42	2,71	21,6	16,8	54,1	0,7	6,7

Tabla C.21.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-10.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	2,07	0,10	0,01	0,44	28,6	3,0	63,5	0,3	4,6
423	3,56	0,16	0,03	0,70	28,4	4,5	61,5	0,4	5,2
433	5,61	0,24	0,07	1,28	24,1	7,1	63,4	0,5	5,0
443	8,85	0,31	0,16	1,68	22,0	11,2	59,2	0,6	6,9
453	13,99	0,55	0,43	2,62	22,0	17,0	52,3	0,9	7,9

Tabla C.22.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-15.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	2,46	0,01	0,01	0,56	24,5	2,7	68,3	0,2	4,3
423	3,56	0,03	0,03	0,93	23,8	4,6	66,0	0,3	5,3
433	6,27	0,08	0,08	1,37	21,8	7,4	64,4	0,5	5,9
443	9,10	0,18	0,18	1,88	21,6	11,4	59,8	0,7	6,6
453	15,42	0,41	0,41	2,79	20,2	16,1	54,6	1,2	7,9

Tabla C.23.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-20.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	2,48	0,10	0,01	0,57	24,3	2,7	67,9	0,2	4,9
423	4,36	0,16	0,03	0,96	22,6	4,4	66,8	0,3	6,0
433	6,41	0,24	0,09	1,53	20,6	7,6	65,5	0,3	5,9
443	9,24	0,34	0,19	1,95	21,2	11,6	60,1	0,5	6,6
453	15,41	0,56	0,45	2,99	20,4	16,4	54,7	0,7	7,7

Tabla C.24.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción de una mezcla He/etanol sobre la muestra AZ46-24.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	2,44	0,11	0,01	0,66	24,7	2,8	70,7	0,1	1,8
423	3,72	0,17	0,03	0,88	25,2	4,7	67,1	0,2	2,8
433	6,14	0,25	0,10	1,60	21,1	8,3	67,5	0,2	2,9
443	9,01	0,35	0,20	1,97	21,8	12,1	60,8	0,3	4,9
453	16,02	0,53	0,44	2,99	19,8	16,2	55,6	0,5	7,9

Tabla C.25.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción sobre la muestra AZ20, usando mezcla aire/etanol.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	0,39	0,13	-	-	100,0	-	-	-	-
423	0,57	0,20	-	-	100,0	-	-	-	-
433	0,72	0,26	-	-	100,0	-	-	-	-
443	1,27	0,43	-	-	100,0	-	-	-	-
453	2,12	0,66	-	-	100,0	-	-	-	-

Tabla C.26.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción sobre la muestra AZ20-2, usando mezcla aire/etanol.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,21	0,11	0,01	0,21	46,8	3,8	44,3	0,5	4,6
423	2,04	0,19	0,03	0,30	47,5	8,3	38,6	0,5	5,0
433	3,93	0,28	0,08	0,71	38,1	10,0	47,5	0,5	3,9
443	5,69	0,47	0,16	0,88	42,0	14,1	39,9	0,6	3,4
453	10,23	0,74	0,33	1,55	38,5	17,1	40,1	0,6	3,7

Tabla C.27.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción sobre la muestra AZ20-6, usando mezcla aire/etanol.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,37	0,12	0,01	0,25	44,6	4,6	45,4	0,4	5,0
423	2,51	0,20	0,04	0,46	41,1	7,3	46,6	0,4	4,6
433	3,58	0,31	0,10	0,80	35,9	12,2	46,9	0,4	4,6
443	6,64	0,48	0,22	1,19	35,3	16,4	43,9	0,4	4,0
453	13,03	0,79	0,50	2,00	32,8	20,9	41,5	0,6	4,3

Tabla C.28.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción sobre la muestra AZ20-15, usando mezcla aire/etanol.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	2,39	0,16	0,02	0,49	36,8	3,5	54,7	0,3	4,7
423	3,86	0,26	0,04	0,87	33,4	5,7	54,9	0,3	5,8
433	6,95	0,43	0,12	1,39	33,0	9,4	52,7	0,4	4,5
443	11,26	0,64	0,27	2,13	30,8	13,0	51,1	0,5	4,7
453	15,89	0,95	0,67	3,24	27,3	19,5	46,8	0,6	5,8

Tabla C.29.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción sobre la muestra AZ46, usando mezcla aire/etanol.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	0,35	0,14	-	-	100,0	-	-	-	-
423	0,53	0,20	-	-	100,0	-	-	-	-
433	0,77	0,32	-	-	100,0	-	-	-	-
443	1,13	0,44	-	-	100,0	-	-	-	-
453	2,01	0,69	-	-	100,0	-	-	-	-

Tabla C.30.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción sobre la muestra AZ46-2, usando mezcla aire/etanol.

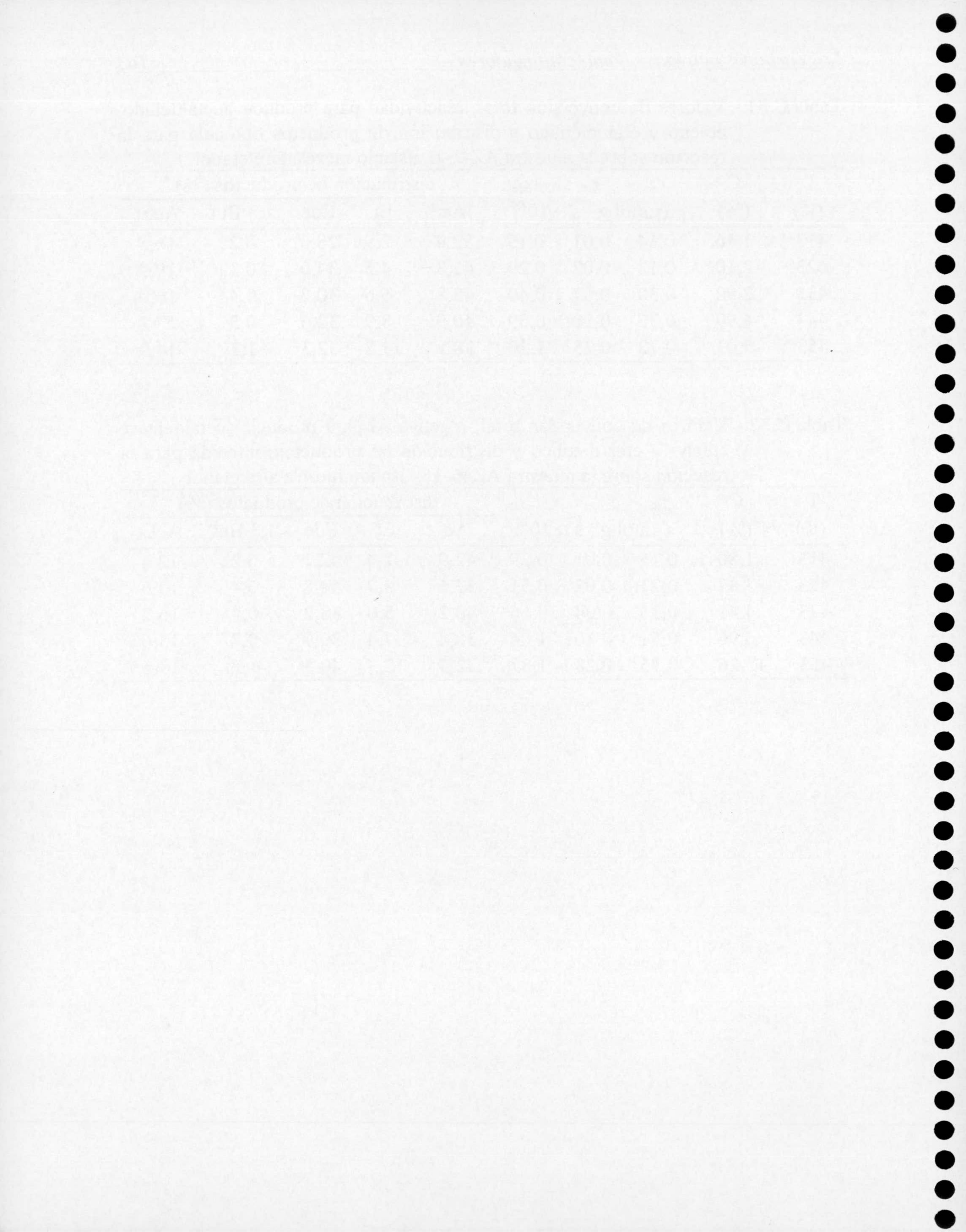
T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,09	0,13	0,01	0,14	52,0	2,7	28,6	0,3	16,4
423	1,72	0,20	0,02	0,27	46,9	4,3	31,6	0,5	16,6
433	2,73	0,31	0,04	0,39	47,3	6,4	30,2	0,5	15,6
443	4,70	0,42	0,09	0,65	41,3	8,5	32,1	0,6	17,6
453	7,05	0,73	0,21	1,02	41,5	11,7	29,0	1,3	16,5

Tabla C.31.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción sobre la muestra AZ46-6, usando mezcla aire/etanol.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,16	0,14	0,01	0,15	52,4	2,9	28,0	0,2	16,5
423	2,10	0,18	0,02	0,29	41,3	4,5	34,0	0,3	19,9
433	2,90	0,30	0,04	0,40	45,8	6,6	30,2	0,4	16,9
443	4,99	0,37	0,08	0,59	40,9	8,9	32,6	0,5	17,2
453	9,03	0,72	0,25	1,20	38,5	13,2	32,3	1,2	14,9

Tabla C.32.- Valores de conversión total, reactividad para producir acetaldehído, etileno y éter dietílico y distribución de productos obtenida para la reacción sobre la muestra AZ46-15, usando mezcla aire/etanol.

T (K)	C (%)	Γ_{ac} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}\times 10^2$)	Γ_{et}	Γ_{ede}	distribución de productos (%)				
					Ac	Et	Ede	1,3 But	AcEt
413	1,80	0,15	0,01	0,29	42,9	2,4	42,1	0,2	12,4
423	3,37	0,21	0,02	0,51	37,6	3,7	44,8	0,4	13,6
433	4,41	0,35	0,04	0,66	40,2	5,0	38,2	0,4	16,2
443	6,96	0,51	0,10	1,06	38,4	7,4	39,9	0,7	13,6
453	13,26	0,75	0,28	1,87	32,5	12,3	40,5	1,2	13,5





Biblioteca Universitaria de Granada



01066383