

Figura 5.49: Coordenadas de los puntos críticos finales superiores e inferiores de mezclas segmento + cadena Lennard-Jones como función de la longitud de cadena  $m_2$  del segundo componente. Los símbolos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son guías para los ojos. (a) Presión/longitud de cadena y (b) temperatura/longitud de cadena.

en función de la longitud de cadena del componente 2 ( $m_2$ ). También se ha representado un diagrama similar correspondiente a las presiones críticas finales (figura 5.41(b)). Se observa en las figuras como al aumentar  $m_2$ , la región líquido-líquido-gas del sistema se hace mayor. Por el contrario, al disminuir  $m_2$  se produce un aumento de la miscibilidad por lo que la región LLG se hace más pequeña hasta el punto donde convergen las temperaturas y presiones críticas finales, el punto tricrítico de la mezcla binaria. En realidad este punto únicamente existe para una mezcla segmento + cadena, en la que el segundo componente tiene una longitud entre 9.4 y 9.6 (ver figuras 5.41(a) y 5.41(b)). También se puede determinar con cierta precisión a que condiciones termodinámicas tiene lugar el fenómeno tricrítico:  $T^*=1.32$  y  $P^*=0.134$ .

Una vez localizado de forma aproximada la posición del punto tricrítico, es posible estudiar como varían las magnitudes termodinámicas de interés (presión, temperatura, composición, etc.) en las proximidades de éste. Los exponentes de un punto crítico representan las potencias de la distancia al punto crítico e indican como las magnitudes termodinámicas se aproximan a este estado. Todas las ecuaciones de estado analíticas predicen los mismos exponentes críticos, pero éstos no están en acuerdo con los resultados experimentales. Esto se debe a que los exponentes críticos no son clásicos sino universales (comportamiento tipo Ising), por lo que las ecuaciones de estado clásicas predicen este comportamiento de forma incorrecta. En cambio los exponentes de los puntos tricríticos son correctamente descritos por las ecuaciones clásicas. Widom y Sundar [211] han demostrado que este fenómeno está relacionado con la dimensionalidad marginal del tipo de criticalidad: los exponentes críticos ordinarios son clásicos en el espacio de cuatro dimensiones, mientras que los exponentes tricríticos lo son en el espacio tridimensional ordinario<sup>6</sup>.

Se ha demostrado que en las proximidades de un punto tricrítico las magnitudes termodinámicas se comportan mediante las siguientes leyes de escala:

$$\Delta P = P_{UCEP} - P_{LCEP} \approx m_2^{3/2} \quad (5.6)$$

$$\Delta T = T_{UCEP} - T_{LCEP} \approx m_2^{3/2} \quad (5.7)$$

$$\Delta x = x_{UCEP} - x_{LCEP} \approx m_2^{1/2} \quad (5.8)$$

Se han obtenido las coordenadas de varios puntos críticos finales superiores e inferiores, para diferentes valores de la longitud de cadena del segundo componente ( $m_2$ ), en las proximidades del punto tricrítico del sistema (tabla 5.15). A partir de estos datos se ha representado  $(\Delta P)^{2/3}$ ,  $(\Delta T)^{2/3}$  y  $(\Delta x)^2$  frente a la longitud de cadena del segundo componente, tal y como se muestra en las figuras 5.42(a), 5.42(b) y 5.42(c), respectivamente. Los círculos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas representan las regresiones lineales

<sup>6</sup>Estrictamente hablando, los exponentes de los puntos tricríticos son clásicos salvo correcciones logarítmicas.

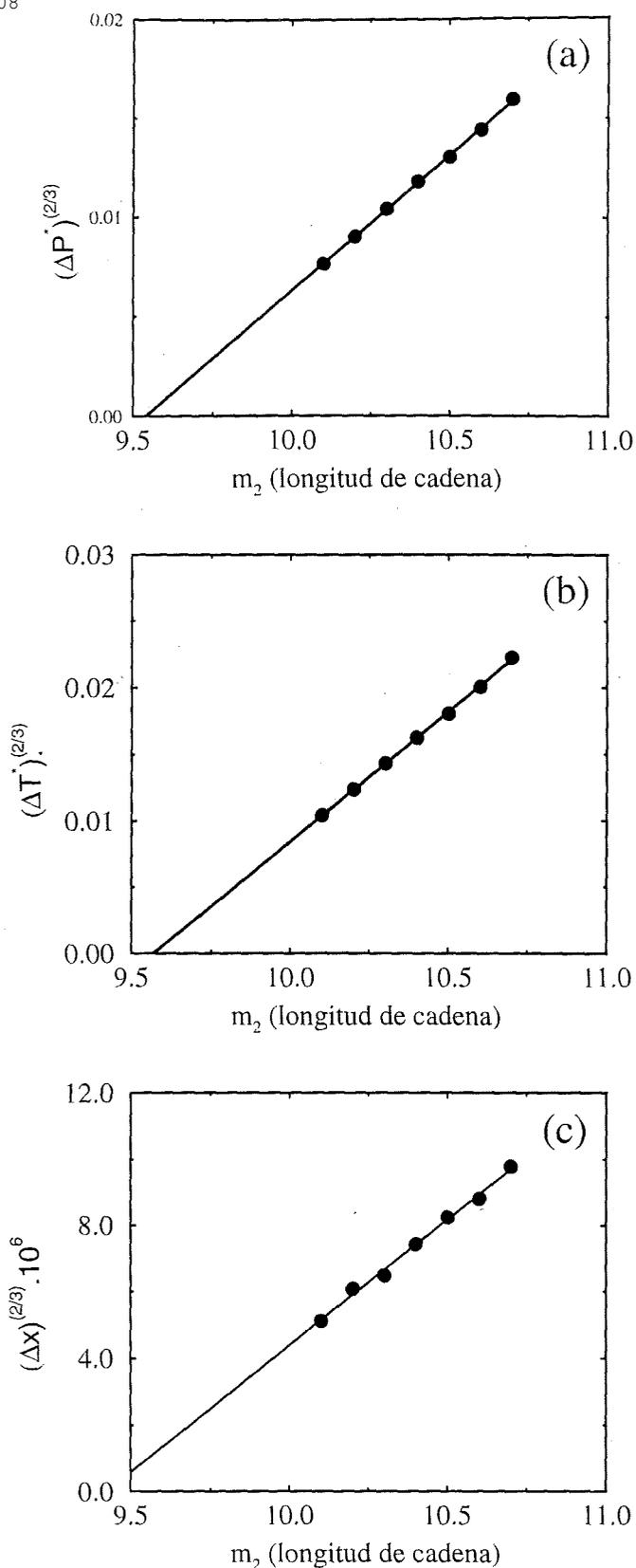


Figura 5.50: Diferencia de las (a) presiones,  $\Delta P = P_{UCEP} - P_{LCEP}$ , (b) temperaturas,  $\Delta T = T_{UCEP} - T_{LCEP}$ , y (c) composiciones,  $\Delta x = x_{UCEP} - x_{LCEP}$ , críticas superiores e inferiores en función de la longitud de cadena del segundo componente. Los círculos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son las regresiones lineales de cada función. El corte de las rectas con el eje de la longitud de cadena representa el punto tricrítico de la mezcla.

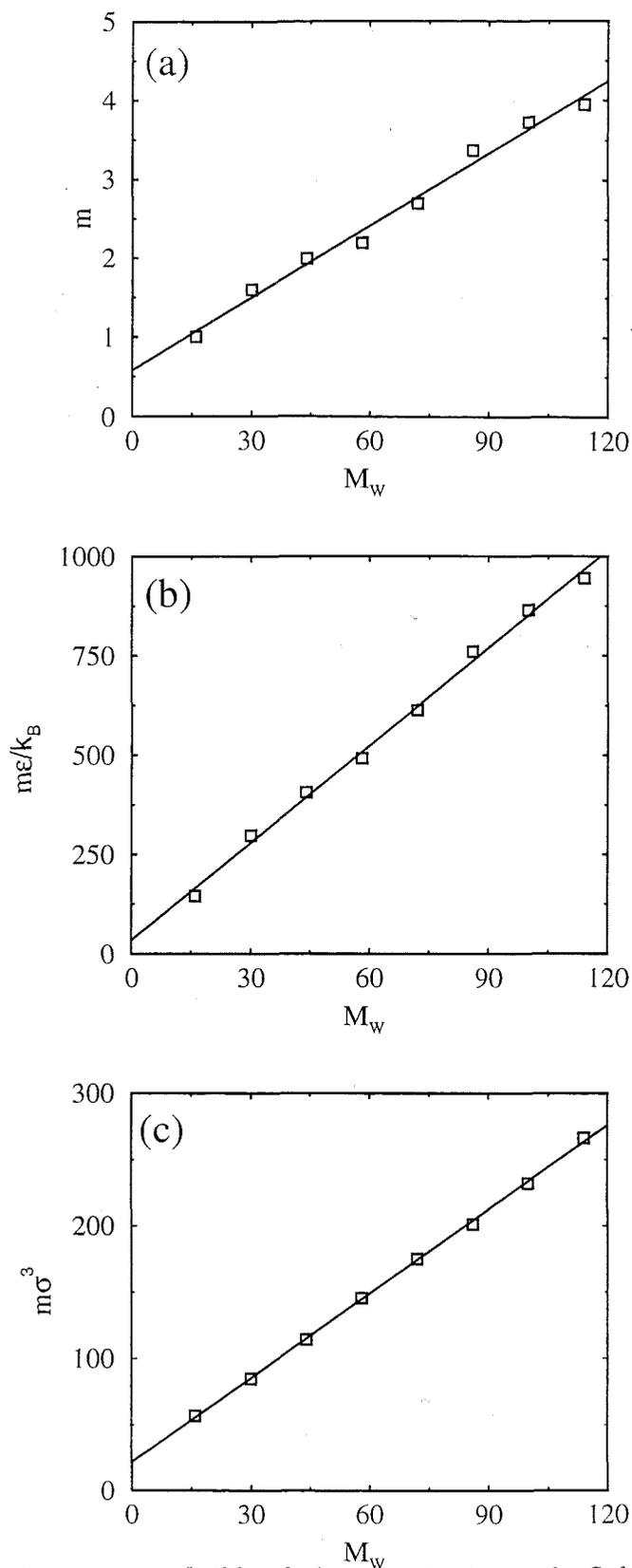


Figura 5.51: Parámetros transferibles de la ecuación de estado *Soft-SAFT* para la serie de los n-alcenos en función de la masa molecular: (a) longitud de cadena, (b) energía de dispersión total y (c) volumen molecular total. Los símbolos representan los parámetros escalados para cada compuesto y las líneas son los ajustes por mínimos cuadrados.

$m_2$	$T_{UCEP}^*$	$P_{UCEP}^*$	$x_{UCEP}$	$T_{LCEP}^*$	$P_{LCEP}^*$	$x_{LCEP}$
10.07	1.31810	0.1325300	0.99984190	1.31478	0.1305100	0.99673890
10.06	1.31830	0.1326300	0.99982332	1.31546	0.1308900	0.99685529
10.05	1.31859	0.1327800	0.99980514	1.31611	0.1312500	0.99692989
10.04	1.31887	0.1329300	0.99978457	1.31680	0.1316400	0.99705775
10.03	1.31918	0.1330891	0.99975274	1.31747	0.1320201	0.99720612
10.02	1.31951	0.1332633	0.99972452	1.31814	0.1324005	0.99726045
10.01	1.31986	0.1334491	0.99968421	1.31880	0.1327792	0.99742420

Tabla 5.15: Coordenadas de los puntos críticos finales superiores (UCEP) e inferiores (LCEP) de una mezcla binaria segmento + cadena Lennard-Jones obtenidas por la ecuación *Soft-SAFT* al variar la longitud del segundo componente ( $m_2$ ). Únicamente se muestran los valores próximos al punto tricrítico. Las presiones y las temperaturas están expresadas en unidades reducidas y las composiciones representan la fracción molar del componente 1.

llevadas a cabo. Estos resultados corroboran que el comportamiento tricrítico observado a partir de la ecuación de estado es clásico, como es de esperar. A partir de estos datos es posible estimar con precisión a que condiciones termodinámicas y que longitud tiene el segundo componente en el punto tricrítico. Se han extendido las rectas de regresión hasta el punto de corte con el eje de abscisas. Esta posición indica el valor de  $m_2$  en el punto tricrítico. Los resultados demuestran que la mezcla segmento + cadena Lennard-Jones ( $m_1 = 1$ ) + ( $m_2 = 9.5$ ) presenta un punto tricrítico a las condiciones termodinámicas previamente indicadas.

### 5.5.2 Aplicación de la aproximación cuasibinaria en mezclas metano + alcano

La ecuación de estado *Soft-SAFT* ha demostrado ser capaz de describir el comportamiento tricrítico de mezclas binarias de un sistema modelo segmento + cadena Lennard-Jones. En esta sección se aplica la ecuación, siguiendo el mismo procedimiento, a un sistema de interés práctico en el que se han encontrado puntos tricríticos experimentalmente.

Creek y sus colaboradores [212-214] han estudiado puntos tricríticos en mezclas cuasibinarias de hidrocarburos de baja masa molecular. En concreto, han observado este comportamiento en mezclas ternarias de alcanos con metano. También han demostrado que la mezcla ternaria metano(1)+ n-pentano(2) + n-hexano(3) tiene un punto tricrítico en las proximidades del punto crítico del metano, análogamente a lo que ocurre en los otros sistemas. Se sabe experimentalmente que la mezcla metano + n-pentano exhibe un diagrama de fases tipo I (miscibilidad completa), mientras que el sistema metano + n-hexano presenta un diagrama tipo V (miscibilidad parcial)<sup>7</sup>. Se ha demostrado a lo largo de esta memoria (ver secciones 5.2 y 5.4) que la ecuación de estado *Soft-SAFT* es capaz de describir correctamente el equilibrio de fases de alcanos, así como sus mezclas binarias y ternarias.

<sup>7</sup>En realidad, esto mismo ocurre en todas las mezclas 1-2 y 1-3 mencionadas anteriormente.

En concreto, la ecuación predice cuantitativamente las líneas críticas de mezclas binarias de n-alcános, y el comportamiento de fases encontrado experimentalmente. Esto se consigue mediante el uso de parámetros moleculares escalados (tamaño de segmento,  $\sigma$ , y energía de dispersión,  $\epsilon/k_B$ ) a las temperatura y presión críticas experimentales. Aquí se han utilizado estos parámetros (tabla 8.1 de esta memoria) para describir el comportamiento tricrítico de mezclas binarias de n-alcános.

Se ha observado que este conjunto de parámetros moleculares varían linealmente con la masa molecular ( $M_W$ ) de los n-alcános. Utilizando el mismo procedimiento descrito en la sección 5.2, se han encontrado las siguientes funciones:

$$m = 0.030534M_W + 0.581061 \quad (5.9)$$

$$m\epsilon/k_B = 8.174003M_W + 34.156980 \quad (5.10)$$

$$m\sigma^3 = 2.118942M_W + 21.687610 \quad (5.11)$$

donde  $m$ ,  $\epsilon/k_B$  y  $\sigma$  son la longitud de cadena, la energía de dispersión y el tamaño de segmento de los n-alcános puros. Los resultados de estas correlaciones se muestran en las figuras 5.43(a), 5.43(b) y 5.43(c) respectivamente. Los símbolos son los valores de los parámetros moleculares escalados a las temperatura y presión críticas y las líneas son las correlaciones (5.9)-(5.11). Los valores obtenidos al utilizar las ecuaciones anteriores, independientes de las condiciones termodinámicas, se pueden utilizar de forma transferible. Esto permite predecir con gran confianza el comportamiento de otros n-alcános (y sus mezclas) que no se han incluido en el proceso de ajuste, como miembros más pesados de la familia química. Se ha comprobado que estos parámetros describen correctamente la presión y la temperatura críticas del n-octadecano:  $T_C=745\text{K}$  y  $P_C=1.26\text{MPa}$ , en excelente acuerdo con los resultados experimentales ( $T_C=747\text{K}$  y  $P_C=1.29\text{MPa}$ ).

Para encontrar el comportamiento tricrítico de mezclas binarias de alcános, con metano como uno de sus componentes, se han considerado sistemas metano(1) + pseudoalcano(2). El segundo componente se ha elegido de modo que presenta propiedades termodinámicas intermedias entre el n-pentano y el n-hexano. Este comportamiento se obtiene al variar de forma continua la masa molecular del pseudoalcano utilizando las ecuaciones (5.9)-(5.11), de manera similar a como se lleva a cabo experimentalmente en la aproximación cuasibinaria. De este modo se pueden obtener fácilmente los parámetros moleculares  $\sigma$ ,  $\epsilon/k_B$  y  $m$ .

En la figura 5.44(a) se han representado las temperaturas críticas finales superiores (UCEP) e inferiores (LCEP) de algunas mezclas binarias metano(1) + pseudoalcano(2) frente a la masa molecular del segundo componente, desde el n-hexano ( $M_W=86$ ) hasta el n-pentano ( $M_W=72$ ). Esto permite cambiar el diagrama de fases de forma continua desde el tipo V (metano(1) + n-hexano(2)) al tipo I (metano(1) + n-pentano(2)). Los símbolos

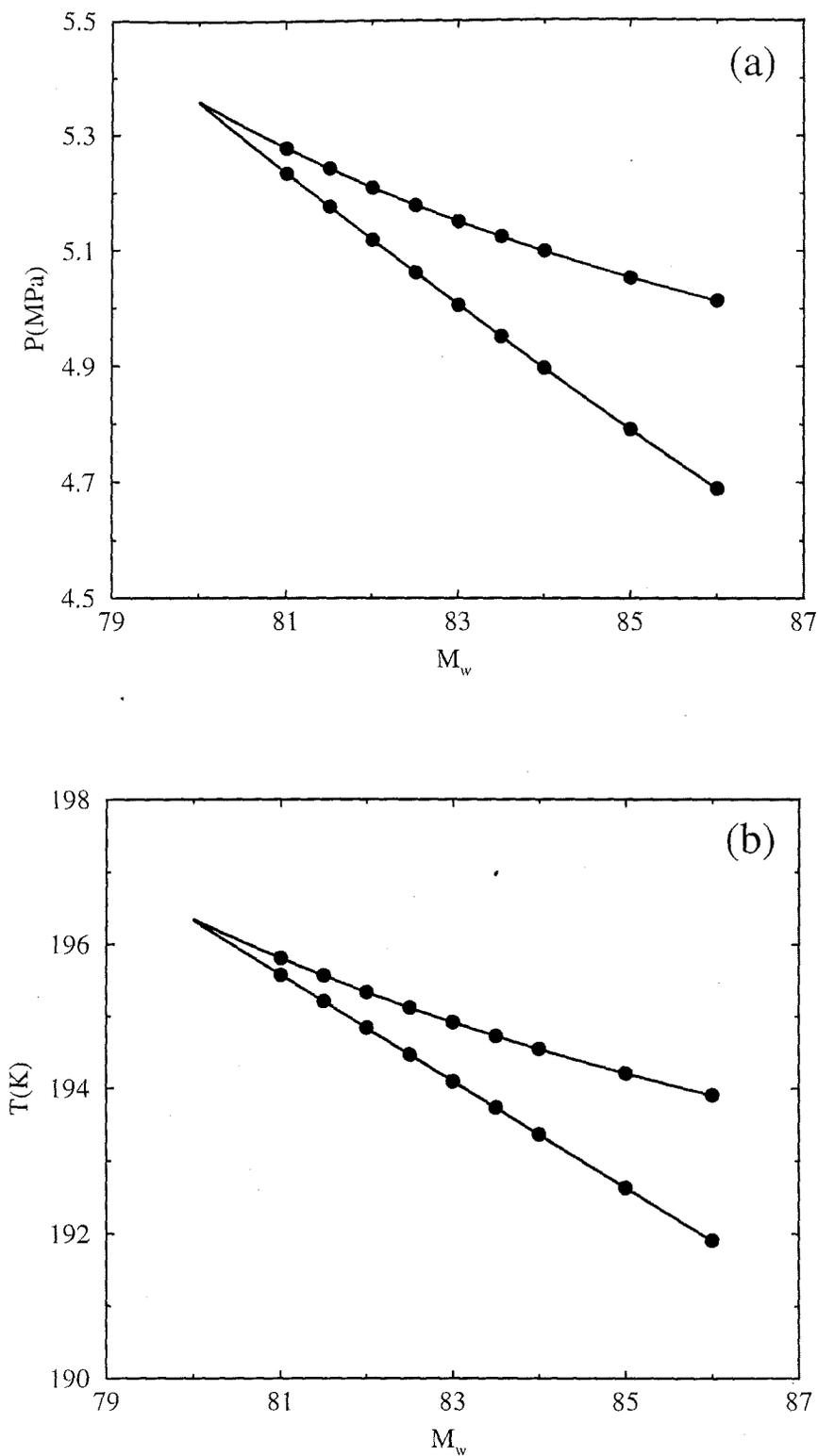


Figura 5.52: Coordenadas de los puntos críticos finales superiores e inferiores de mezclas metano + pseudoalcano como función de la masa molecular  $M_w$  del segundo componente. Los símbolos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son guías para los ojos. (a) Presión/ $M_w$  y (b) temperatura/ $M_w$ .

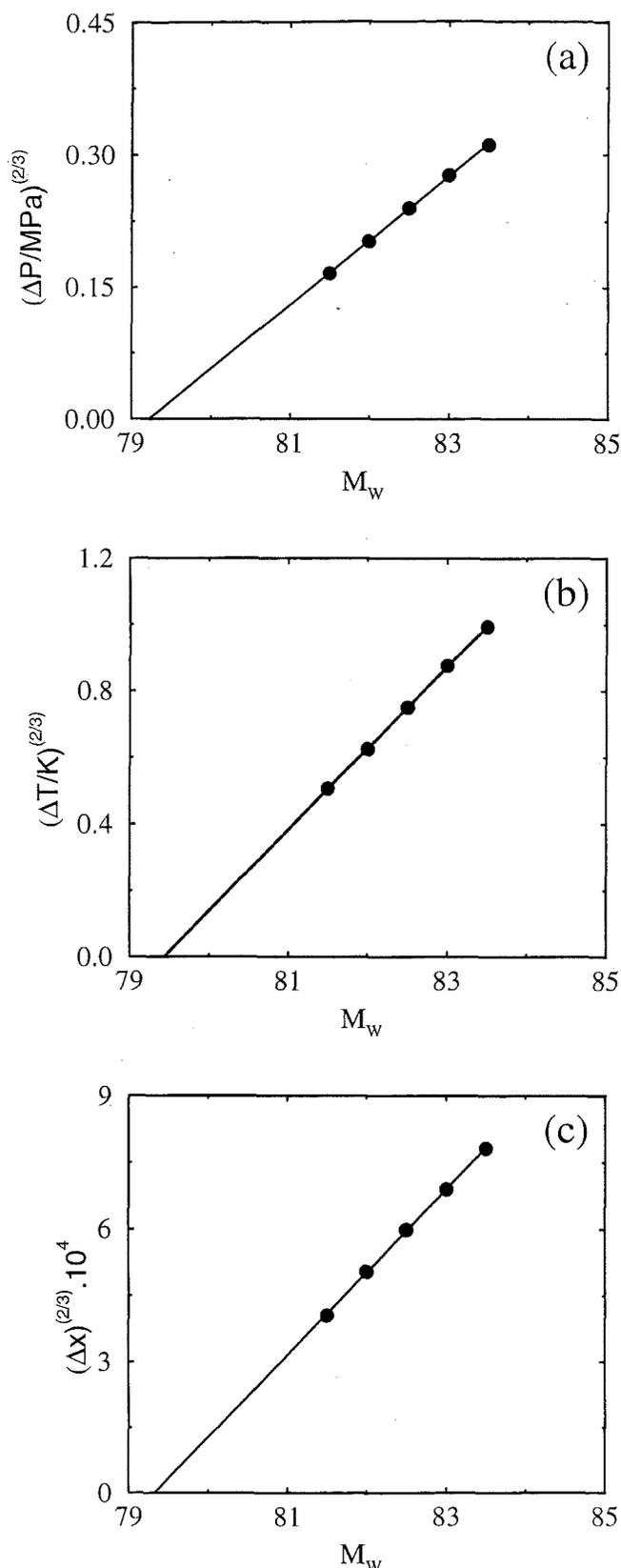


Figura 5.53: Diferencia de las (a) presiones,  $\Delta P=(P_{UCEP}-P_{LCEP})$ , (b) temperaturas,  $\Delta T=T_{UCEP}-T_{LCEP}$ , y (c) composiciones,  $\Delta x=x_{UCEP}-x_{LCEP}$ , críticas superiores e inferiores en función de la masa molecular. Los círculos son las predicciones de la *Soft-SAFT* y las líneas son las regresiones lineales de cada función. La intersección de cada línea con el eje de abscisas representa la posición del punto tricrítico del sistema.

$M_W$	$T_{UCEP}$	$P_{UCEP}$	$x_{UCEP}$	$T_{LCEP}$	$P_{LCEP}$	$x_{LCEP}$
83.5	194.73	5.1245	0.994919	193.74	4.9516	0.966960
83.0	194.92	5.1509	0.994349	194.11	5.0096	0.968075
82.5	194.12	5.1789	0.993803	194.48	5.9624	0.969331
82.0	195.34	5.2105	0.993092	194.85	5.1192	0.970619
81.5	195.57	5.2439	0.992183	195.21	5.1771	0.972049

Tabla 5.16: Coordenadas de los puntos críticos finales superiores (UCEP) e inferiores (LCEP) de una mezcla binaria metano(1) + pseudoalcano(2) obtenidas por la ecuación *Soft-SAFT* al variar la masa molecular del segundo componente ( $M_W$ ). Únicamente se muestran los valores próximos al punto tricrítico. Las composiciones expresan la fracción molar del componente 1, la masa molecular se dan en g/mol, las temperaturas en K y las presiones en MPa.

representan las predicciones de la *Soft-SAFT*. Como es de esperar el punto tricrítico de la mezcla se alcanza antes de que el componente 2 adquiera la masa molecular del n-pentano. También se ha observado un comportamiento similar para las presiones críticas finales (UCEP y LCEP), tal y como se muestra en la figura 5.44(b). A partir de la figura 9.6 se puede estimar que la masa molecular del segundo componente debe encontrarse entre 79 y 81 g/mol para que la mezcla tenga un punto tricrítico.

Del mismo modo que en el caso de la mezcla binaria modelo considerada en la sección anterior, se ha estudiado el comportamiento de  $\Delta P$ ,  $\Delta T$  y  $\Delta x$  en las proximidades del punto tricrítico del sistema metano(1) +pseudoalcano(2). Las coordenadas de las propiedades críticas finales superiores e inferiores utilizadas en el análisis se muestran en la tabla 5.16. Se han obtenido los exponentes tricríticos del sistema representado  $(\Delta P)^{2/3}$ ,  $(\Delta T)^{2/3}$  y  $(\Delta x)^2$  frente al peso molecular del segundo componente. Las figuras 5.45(a), 5.45(b) y 5.45(c) muestran los resultados obtenidos al aplicar la *Soft-SAFT* y hacer una regresión lineal en cada propiedad termodinámica. Como se puede observar el acuerdo es excelente en todos los casos. Extrapolando las leyes de escala hasta el punto tricrítico ( $\Delta T = \Delta P = \Delta x = 0$ ) se han obtenido sus coordenadas termodinámicas:  $M_W=79.3$  g/mol,  $T_{TC}=196$ K y  $P_{TC}=5.3$ MPa.

## 5.6 Estudio de la solubilidad de hidrocarburos en agua mediante la *Soft-SAFT*

El estudio de las propiedades de equilibrio, y en concreto del equilibrio de fases, de mezclas acuosas de hidrocarburos constituye un problema de gran interés desde el punto de vista tecnológico y teórico. Este tipo de sistemas son de gran importancia en los procesos petroquímicos y de refinado de la industria química, el diseño de columnas de destilación y otros equipos. También son importantes en los procesos de control medioambiental, en los que es necesario conocer con gran precisión la concentración de hidrocarburos en la fase líquida rica en agua. Desde un punto de vista teórico las mezclas hidrocarburo + agua presentan una fenomenología muy amplia. Los sistemas más simples, *n*-alcano + agua, exhiben un comportamiento de fases tipo III de acuerdo a la clasificación de Scott y Konynenburg [73, 74], lo que hace que estas mezclas presenten grandes regiones de inmiscibilidad fluido-fluido. Estas separaciones de fases están limitadas por puntos críticos líquido-líquido a altas temperaturas y heteroazeotropía a bajas presiones [230]. La gran variedad de fenómenos está relacionada con la naturaleza microscópica de las interacciones de asociación entre las moléculas de agua, lo que produce también ciertas propiedades anómalas. Una de las más notables es el comportamiento de las solubilidades mutuas de los componentes del sistema. La solubilidad de un hidrocarburo en agua es varios órdenes de magnitud más pequeña que la correspondiente solubilidad del agua en el hidrocarburo. Además, la solubilidad de éste último exhibe un mínimo relativo a bajas temperaturas, mientras que la del agua es una función monótona creciente con la temperatura. Por lo tanto se produce un aumento de la solubilidad del hidrocarburo al disminuir la temperatura a determinadas condiciones termodinámicas [231, 232]. Este fenómeno, relacionado con la fuerte anisotropía de los puentes de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua, hace que el efecto entrópico sea más importante que la agitación térmica de las moléculas.

Las disoluciones acuosas de hidrocarburos se han estudiado mediante ecuaciones de estado tradicionales [233]. Estas ecuaciones, generalmente cúbicas, no son capaces de predecir cualitativamente el comportamiento de la solubilidad de un hidrocarburo en agua (existencia del mínimo de la solubilidad). Algunos autores han introducido nuevas reglas de mezcla no convencionales para explicar este comportamiento, aunque los resultados no son satisfactorios [234]. Otros han tratado de combinar el uso de ecuaciones cúbicas con desarrollos de la mecánica estadística para describir la asociación entre moléculas de agua [235, 236]. Economou y Tsonopoulos [237] han utilizado la SAFT original para describir este tipo de sistemas. En ninguno de estos casos se ha logrado predecir la existencia del mínimo de la solubilidad del hidrocarburo en agua.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de estado *Soft-SAFT* a sistemas hidrocarburo + agua. La ecuación de estado desarrollada en este trabajo describe las interacciones dispersivas entre los segmentos del sistema (atractivas y repulsivas) mediante el potencial Lennard-Jones, utilizando una expresión de la energía libre de Helmholtz específica para este tipo de fuerzas. Además la ecuación utiliza direc-

tamente la función de distribución de pares de segmentos Lennard-Jones para describir los términos de formación de cadena y asociación. En cambio, la SAFT original tiene en cuenta las interacciones entre segmentos mediante el potencial de esfera dura. Esta es posiblemente la causa por la que la SAFT original es incapaz de predecir, al menos cualitativamente, el comportamiento de las solubilidades mutuas de este tipo de mezclas.

### 5.6.1 Equilibrio líquido-vapor de componentes puros

Se ha estudiado el comportamiento de fases de mezclas binarias de hidrocarburos en agua a lo largo de la región de coexistencia de tres fases líquido-líquido-gas. En concreto, se han considerado los sistemas n-hexano, n-octano, n-decano, y benceno + agua.

Como se ha mencionado repetidamente a lo largo de este trabajo, el estudio del equilibrio de fases mediante la ecuación de estado *Soft-SAFT*, ya sea de sustancias puras o de sistemas con varios componentes, requiere el conocimiento de los parámetros moleculares de las moléculas que forman el sistema. Los valores de los parámetros de los n-alcenos estudiados (n-hexano, n-octano y n-decano) se han tomado de la sección 5.2 de esta memoria. Para encontrar los parámetros del benceno se ha procedido de la forma habitual, ajustándolos a la densidad del líquido saturado experimental y exigiendo la igualdad del potencial químico en las fases líquida y vapor a lo largo de toda la curva de coexistencia. Los parámetros del agua (tomados de Müller y Gubbins [83]) y del benceno se encuentran en la tabla 5.17.

Las figuras 5.46 y 5.47 muestran los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de estado *Soft-SAFT* al caso del agua pura. Su diagrama de coexistencia líquido-vapor se presenta en la figura 5.46. Las líneas son los resultados de la teoría y los círculos representan los datos experimentales tomados de la literatura [238]. Como se puede observar, el acuerdo entre ambos resultados en la fase vapor (no ajustada directamente) es excelente en todo el rango de temperaturas. La densidad del líquido saturado no se describe cuantitativamente debido a que no se ha tenido en cuenta de manera explícita las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de agua [83]. Aunque estas interacciones no se consideran directamente es de esperar que los valores de los parámetros moleculares utilizados tengan en cuenta de forma efectiva estas fuerzas. Se han comparado también las presiones de vapor teóricas y experimentales utilizando un diagrama ordinario presión/temperatura (figura 5.47(a)) y la representación de Clausius-Clapeyron (figura 5.47(b)). El acuerdo entre las predicciones de la *Soft-SAFT* (líneas) y los resultados experimentales (círculos) es excelente en todo el rango de presiones consideradas, excepto en las proximidades del punto crítico.

Se ha estudiado también el diagrama de fases del benceno puro utilizando los valores

Compuesto	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(K)$	$m$	$\epsilon^{HB}/k_B(K)$	$k^{HB}/\sigma^3$
benceno	3.620	288.284	2.553		
agua	3.190	408.540	1.000	2367.700	83.40

Tabla 5.17: Parámetros moleculares optimizados del benceno y el agua.

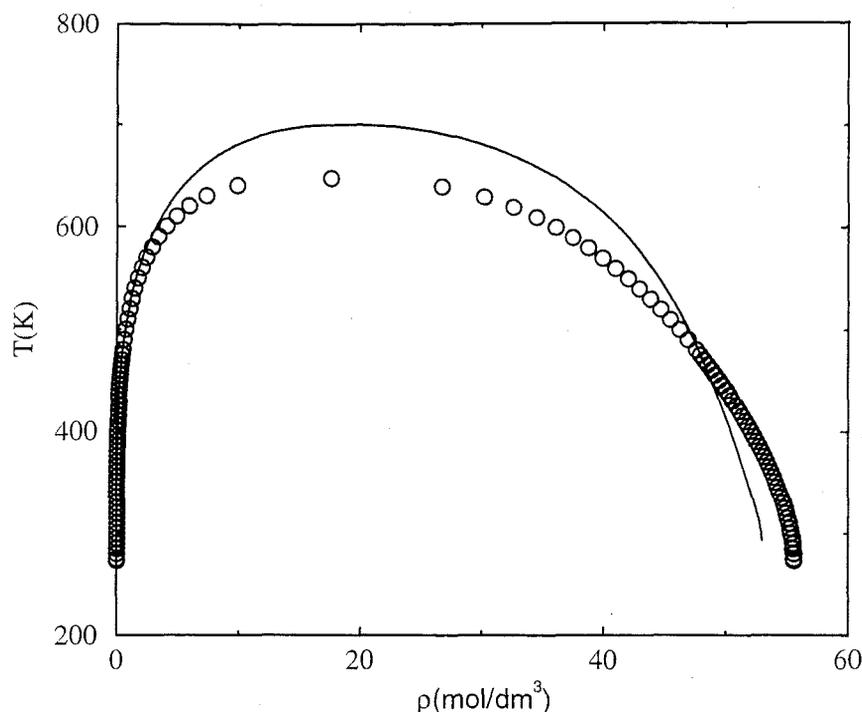


Figura 5.54: Diagrama de coexistencia del agua pura. Los círculos representan los datos experimentales y la curva son los resultados de la *Soft-SAFT* usando los parámetros optimizados de la tabla 5.17.

de los parámetros presentados en la tabla 5.17. La figura 5.48 muestra el diagrama temperatura/densidad del sistema. El acuerdo entre los resultados experimentales (círculos) y las predicciones de la *Soft-SAFT* (líneas) es excelente en todo el rango de condiciones termodinámicas. También se ha evaluado la presión de vapor del benceno y los resultados se han comparado con los datos experimentales tomados de la literatura [186]. El acuerdo entre ambos es excelente tanto a altas presiones como a intermedias, tal y como indican las figuras 5.49(a) y 5.49(b).

El resto de sustancias consideradas en esta sección (n-alcanos) ya se han estudiado en este trabajo. Tanto el diagrama de coexistencia como la presión de vapor de todos ellos son descritos de forma precisa mediante la ecuación *Soft-SAFT* por lo que no se presentan aquí.

### 5.6.2 Estudio del comportamiento de fases de mezclas hidrocarburo + agua

El agua es un compuesto que se puede autoasociar para formar agregados en equilibrio dinámico. Para utilizar la ecuación de estado *Soft-SAFT* se debe por tanto tener en cuenta de forma explícita la energía libre debida a la asociación,  $A^{asoc}$ , descrita con detalle en el capítulo 2 de este trabajo. Para verificar que el código de ordenador está escrito correctamente, se ha estudiado una mezcla no asociante + asociante como paso previo a la obtención del equilibrio de fases de las disoluciones acuosas de hidrocarburos. Esto permite

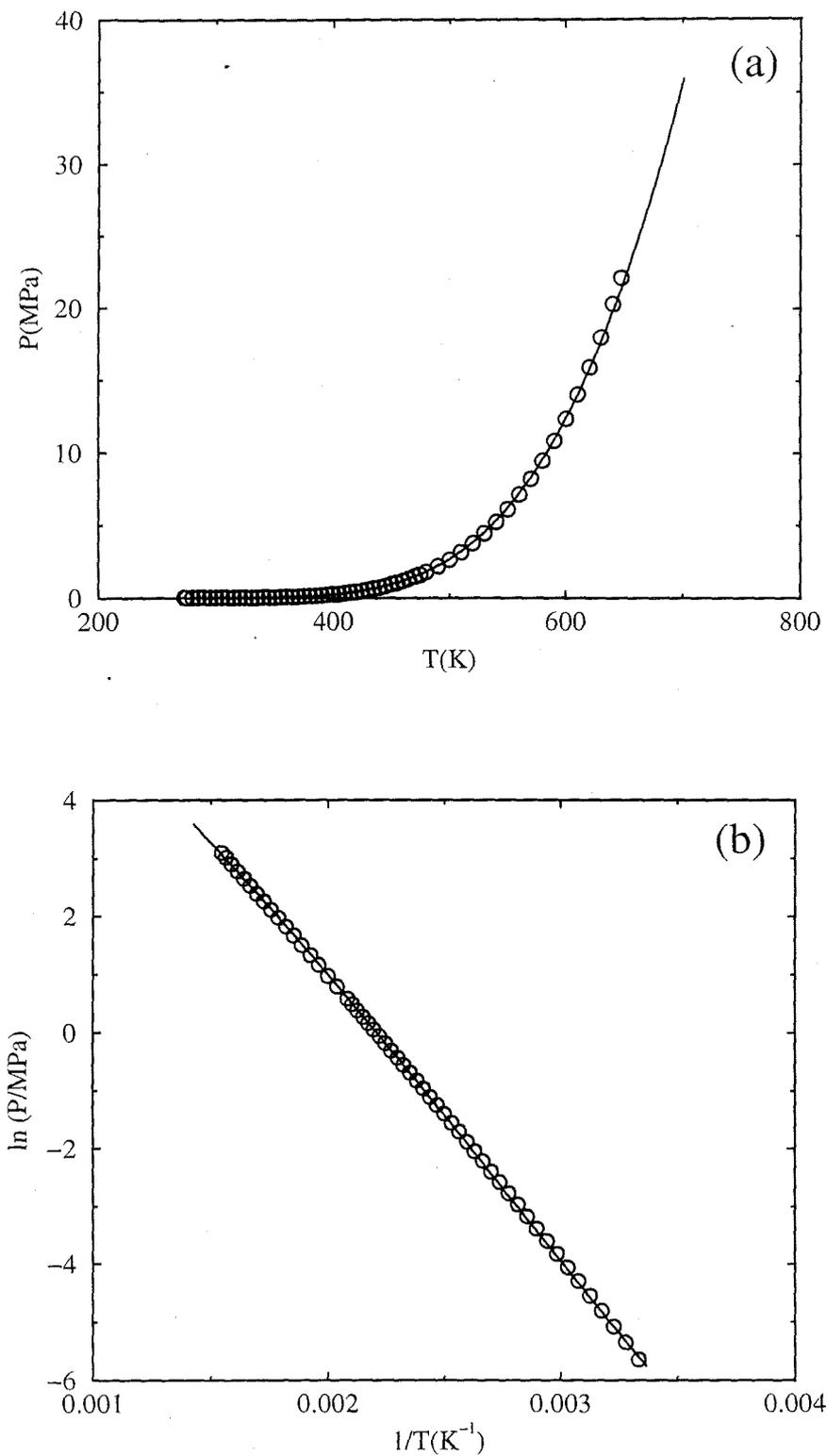


Figura 5.55: Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del agua. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando los parámetros de la tabla 5.17 y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.

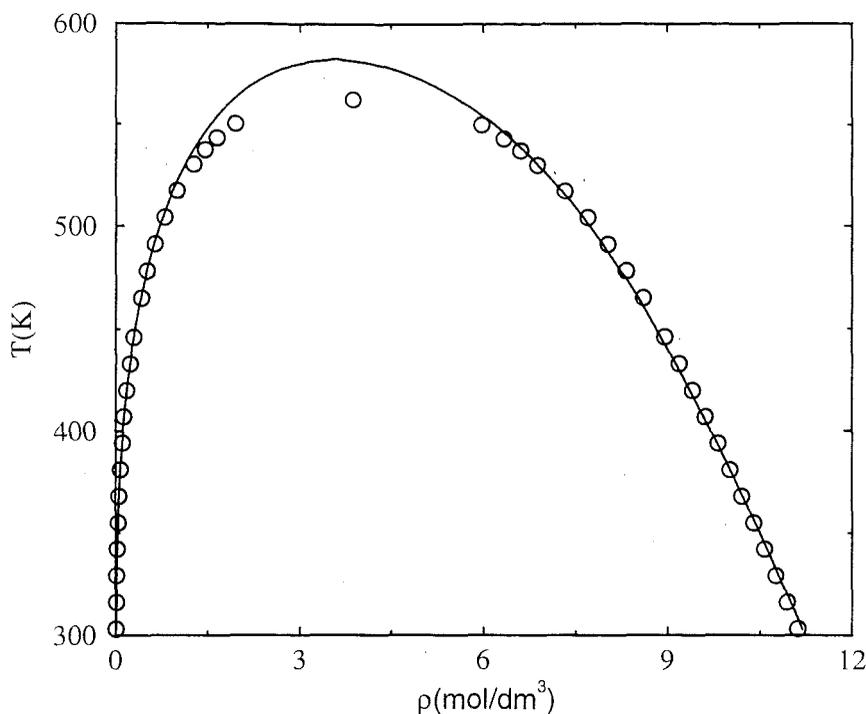


Figura 5.56: Diagrama de coexistencia del benceno. Los círculos representan los datos experimentales y la curva son los resultados de la *Soft-SAFT* usando los parámetros optimizados de la tabla 5.17.

evaluar si el código de ordenador describe correctamente este tipo de mezclas y así poder aplicarlo al caso de disoluciones acuosas de hidrocarburos.

En el caso de mezclas binarias, además de los parámetros moleculares de los componentes puros, también se requiere la determinación de los parámetros de interacción binarios  $\xi_{12}$  y  $\eta_{12}$ , que en esencia describen las interacciones entre las moléculas de diferentes especies (ecuaciones (2.31) y (2.32)). En el caso de mezclas entre sustancias no asociantes, como los n-alcenos, las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot ( $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$ ) proporcionan una excelente descripción del equilibrio de fases. Como se muestra a continuación, este no es el caso de los sistemas que presentan asociación. Por lo tanto en todas las mezclas no asociante + asociante consideradas se ha utilizado  $\xi_{12}$  como parámetro ajustable y  $\eta_{12}$  se ha mantenido constante e igual a la unidad. El valor óptimo de  $\xi_{12}$  se obtiene ajustando una o más magnitudes características de la mezcla en uno o varios puntos del diagrama de fases.

### Equilibrio líquido-vapor del sistema n-heptano(1) + 1-propanol(2)

Se ha estudiado el equilibrio líquido-vapor del sistema n-heptano(1) + 1-propanol(2) a diferentes presiones y temperaturas. En primer lugar se ha utilizado la *Soft-SAFT* para predecir, sin ningún tipo de ajuste ( $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$ ), el diagrama presión/temperatura de la mezcla a  $T=333.15\text{K}$ , tal y como se muestra en la figura 5.50(a). Los círculos son los datos experimentales tomados de la literatura [239] y la curva discontinua representa la predicción

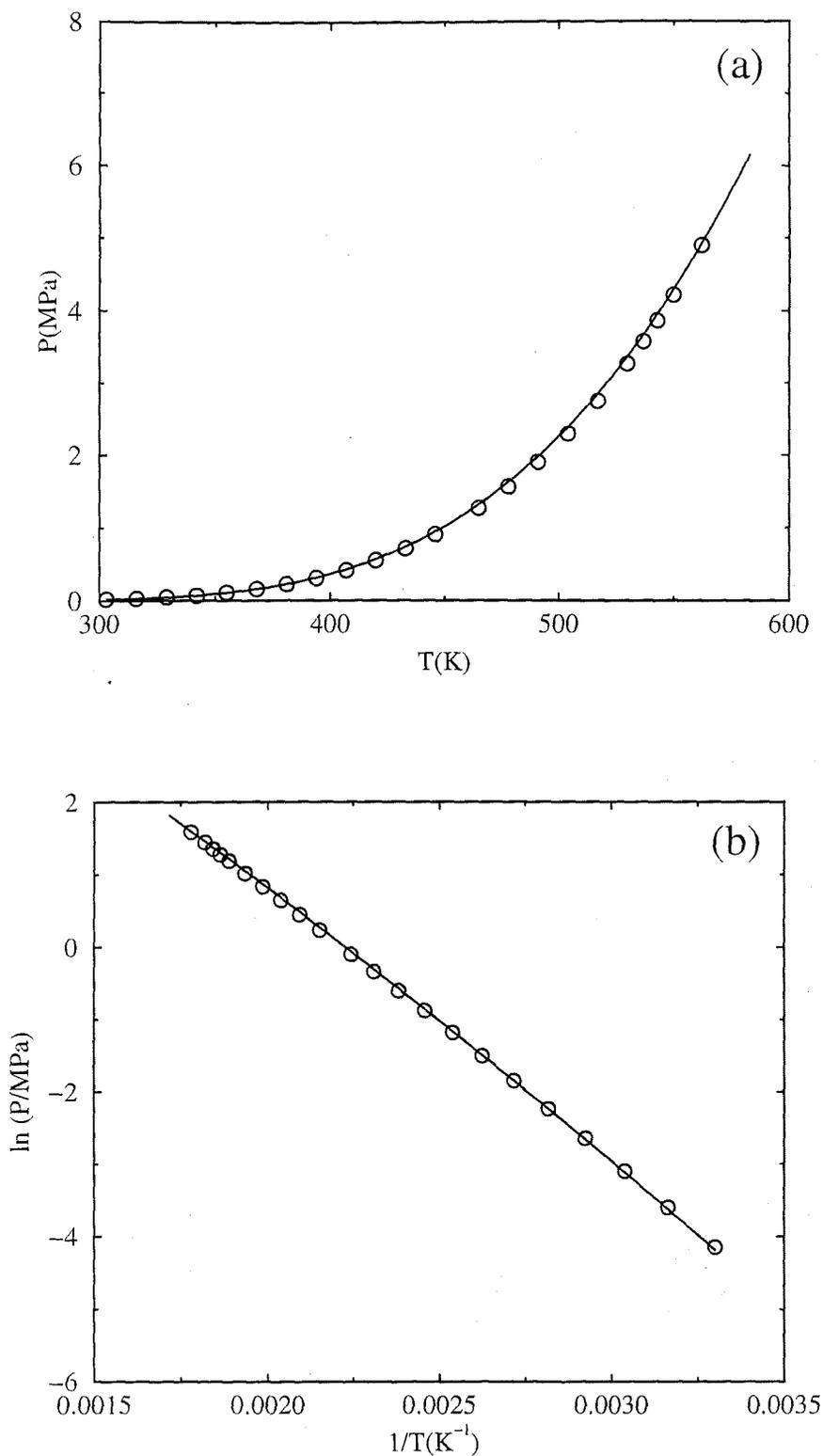


Figura 5.57: Presión de vapor (a) y diagrama Clausius-Clapeyron (b) del benceno. Las curvas son las predicciones de la SAFT utilizando los parámetros de la tabla 5.17 y los símbolos corresponden a los resultados experimentales.

de la *Soft-SAFT*. A la temperatura considerada, el diagrama  $Px$  presenta un azeótropo para una composición de n-heptano de  $x_1=0.63$ . Como se puede observar la teoría es capaz de describir cualitativamente el plano presión/composición de la mezcla. En concreto la *Soft-SAFT* predice la existencia del azeótropo aunque sobreestima la composición azeotrópica y subestima la presión de vapor a la que tiene lugar. Se ha obtenido el valor óptimo del parámetro de interacción binario  $\xi_{12}$  ajustando las predicciones de la ecuación de estado a la presión y composición del azeótropo a esta temperatura ( $P=0.0399\text{MPa}$  y  $x_1=0.63$ ). La línea continua (figura 5.50(a)) representa la predicción del comportamiento del sistema a  $T=333.15\text{K}$  con  $\xi_{12}=0.983$ . Como se puede apreciar el acuerdo entre teoría y resultados experimentales es excelente, no sólo a la composición azeotrópica de la mezcla, sino en todo el rango de composiciones a estas condiciones de presión y temperatura.

Para comprobar si la *Soft-SAFT* es capaz de describir el equilibrio de fases a otras condiciones termodinámicas se ha utilizado el valor  $\xi_{12}=0.983$ , sin ningún ajuste adicional, para predecir el comportamiento de la mezcla a otras temperaturas y presiones. La figura 5.50(b) muestra el diagrama presión/composición de la mezcla n-heptano(1) + 1-propanol(2) a diferentes temperaturas. Los símbolos representan los resultados experimentales tomados de la literatura y las líneas continuas son las predicciones del equilibrio líquido-vapor obtenidas teóricamente. También se ha representado la proyección de la línea azeotrópica de la mezcla sobre el plano  $Px$  (línea discontinua). El acuerdo entre teoría y experimentos es excelente en todo el rango de temperaturas, incluida la posición de los azeótropos del sistema a diferentes temperaturas.

## Solubilidad mutua en mezclas hidrocarburo + agua

Una vez que se ha comprobado que el código de ordenador para el cálculo de propiedades termodinámicas de mezclas no asociante + asociante proporciona resultados correctos, se ha aplicado la ecuación para predecir el equilibrio de fases de cuatro mezclas acuosas de hidrocarburos.

Los valores de los parámetros moleculares utilizados se encuentran en la tabla 5.17. Se han usado los parámetros transferibles de la serie de los n-alcános, obtenidos en la sección 5.2 del presente trabajo, para describir sus propiedades. Las ecuaciones (5.2)-(5.4) correlacionan el tamaño de segmento, la energía de dispersión y la longitud de cadena mediante funciones del peso molecular del n-alcáno. Puesto que en las mezclas hidrocarburo + agua estudiadas no existen asociaciones alcáno-alcáno ni alcáno-agua, los únicos parámetros que caracterizan las mezclas son el tamaño,  $\sigma_{12}$ , y la energía de dispersión,  $\epsilon_{12}/k_B$ , entre segmentos diferentes especies. Como en el sistema anterior es necesario especificar los parámetros de interacción binarios para así obtener el equilibrio de fases de las mezclas. Se ha estudiado en primer lugar el sistema binario n-hexano(1) + agua(2). Se han calculado los parámetros moleculares entre segmentos de diferentes especies ( $\sigma_{12}$  y  $\epsilon_{12}/k_B$ ) utilizando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot, es decir, fijando  $\xi_{12} = \eta_{12} = 1$ . Se han obtenido las solubilidades mutuas del n-hexano y el agua a lo largo de la línea de tres fases.

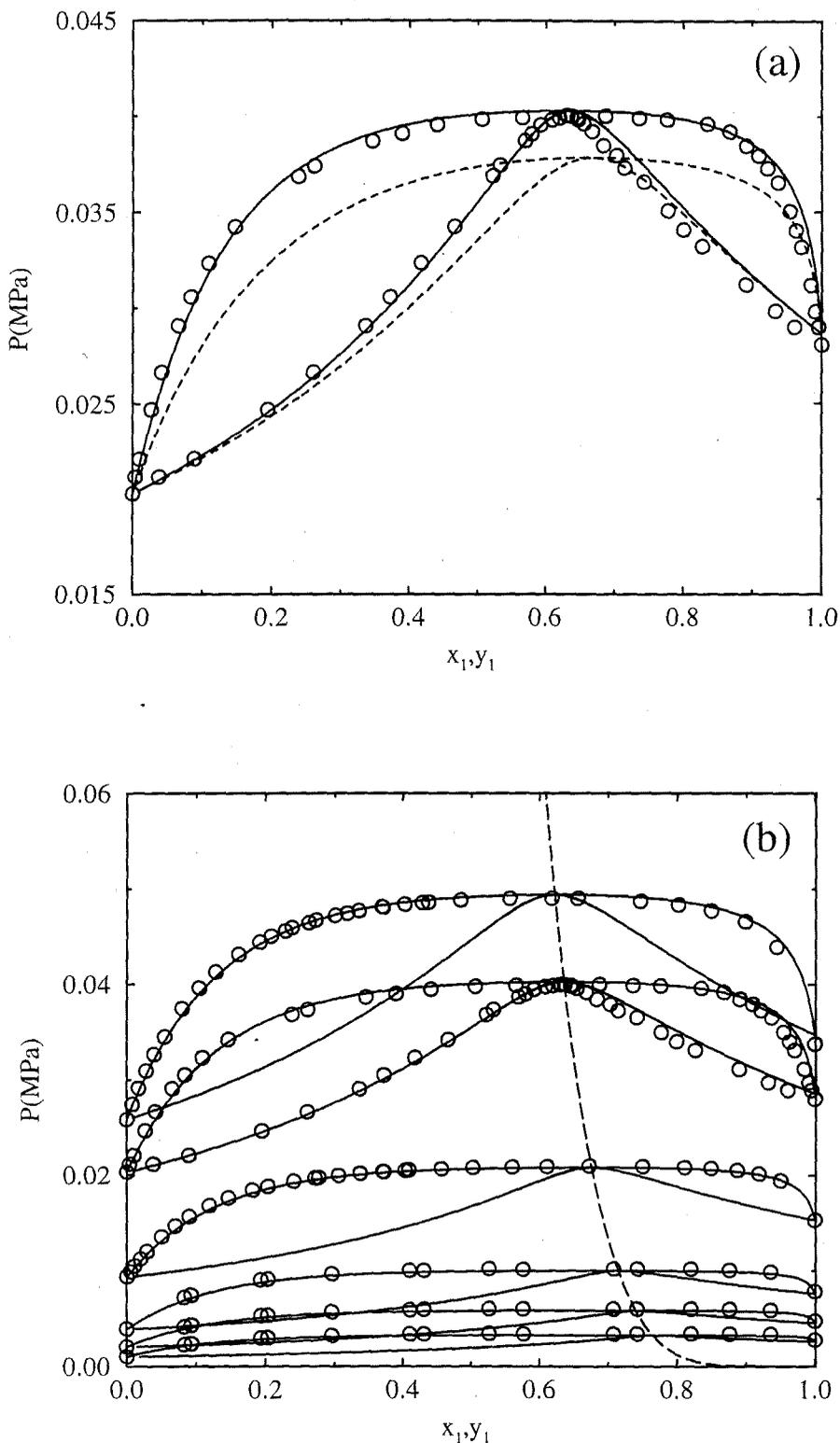


Figura 5.58: Diagrama presión/composición del sistema n-heptano(1) + 1-propanol(2). Los símbolos son los resultados a diferentes temperaturas. (a)  $T=333.15\text{K}$ . La curva discontinua es la predicción de la *Soft-SAFT* y la continua el ajuste al azeótropo. (b) Predicciones de la *Soft-SAFT* (líneas continuas) a  $T=XXXXXXXXXXXXX$ . La curva discontinua es la línea de azeótropos del sistema.

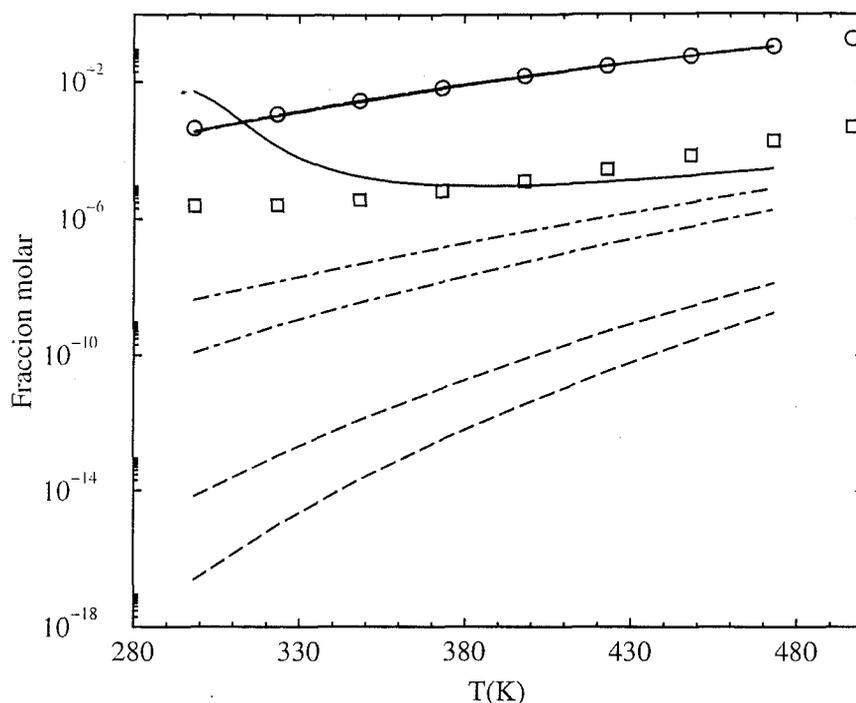


Figura 5.59: Solubilidades mutuas en el sistema n-hexano(1) + agua(2). Los símbolos son los datos experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la *Soft-SAFT* para la solubilidad del agua y del n-hexano. Las discontinuas son los resultados de la SAFT original para la solubilidad del n-hexano utilizando la versión PHC(4), PHC(3), vdW(4) y vdW(3).

líquido-líquido-gas (LLG) y se han comparado los resultados con datos experimentales tomados de la literatura [237, 240]. Las predicciones de la *Soft-SAFT* sobreestiman en varios órdenes de magnitud ambas solubilidades en las dos fases líquidas. Por esta razón se ha decidido ajustar  $\xi_{12}$  para obtener la mejor descripción posible de la solubilidad del agua en la fase líquida rica en n-hexano a lo largo de toda la línea LLG.

Se ha ajustado  $\xi_{12}$  (independiente de la temperatura) a los datos experimentales de la solubilidad del agua en la fase líquida rica en n-hexano desde 298K hasta 10-20K por debajo del punto crítico final superior de la mezcla (UCEP) [237, 240]. Desde el punto de vista experimental es bien conocido que el n-hexano se comporta regularmente respecto al resto de la serie de los n-alcenos, excepto el metano y el etano. Esto, junto al hecho de que el parámetro  $\xi_{12}$  controla únicamente las interacciones entre segmentos alcano-agua, se ha supuesto que su valor ( $\xi_{12} = 0.65$ ) es transferible a otras mezclas n-alceno + agua estudiadas en este trabajo.

La figura 5.51 muestra los resultados obtenidos para el sistema n-hexano(1) + agua(2) utilizando el valor óptimo del parámetro de interacción binario obtenido. Los símbolos representan los datos experimentales tomados de la literatura [237, 240] para la solubilidad del agua en n-hexano (círculos) y del n-hexano en agua (cuadrados) a lo largo de la línea de tres fases LLG del sistema. Las diferentes líneas discontinuas son los resultados de la versión

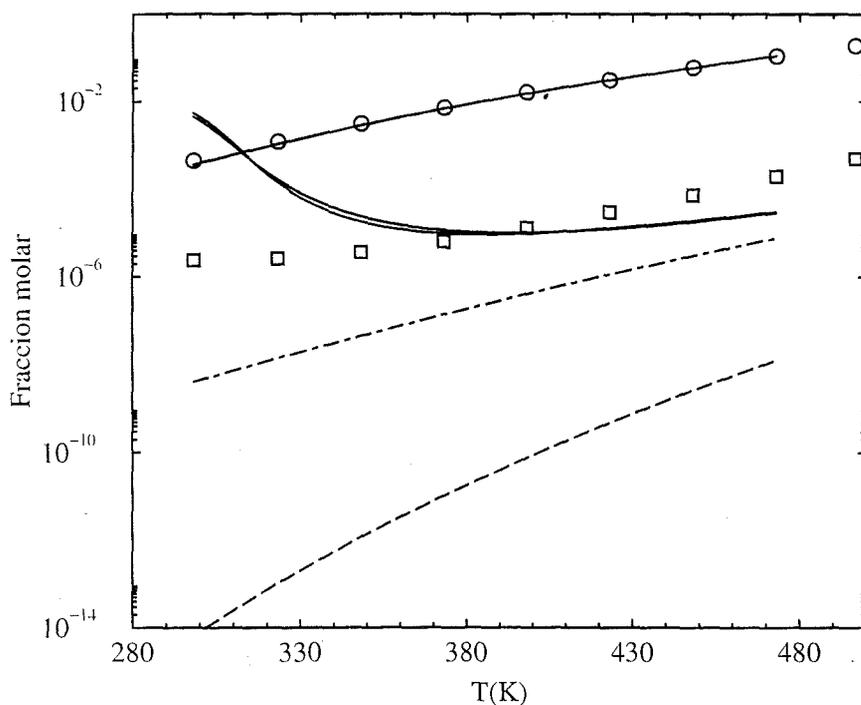
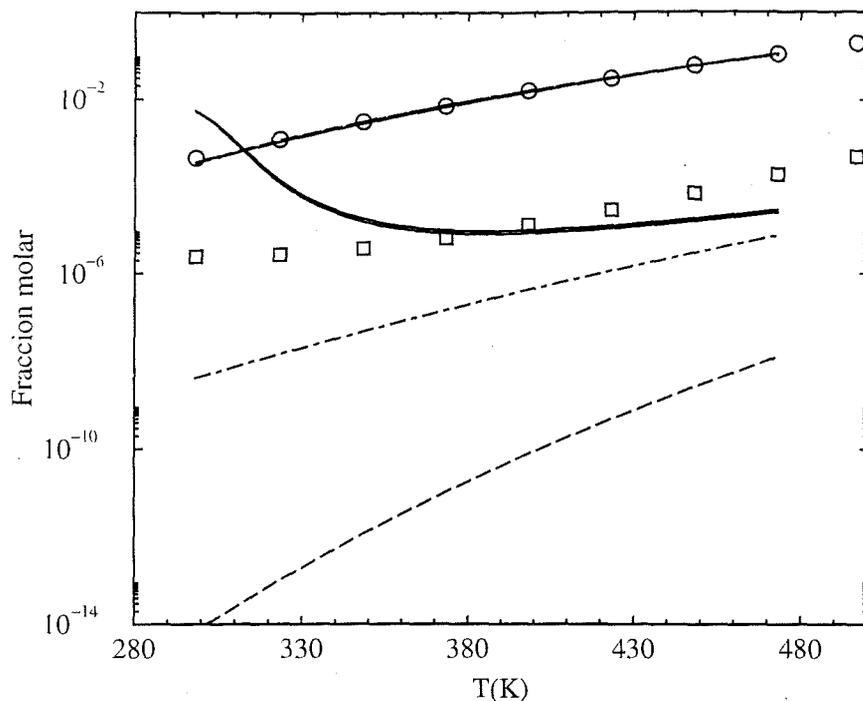


Figura 5.60: Solubilidades mutuas en el sistema n-hexano(1) + agua(2). Los símbolos y las líneas discontinuas representan lo mismo que en la figura anterior (sólo modelo con 4 puntos asociantes). Las líneas continuas son los resultados de la *Soft-SAFT* utilizando (a) las reglas de vdW (inferior) y las PHC (superior) y (b) el fluido de referencia de Johnson *et al.* (inferior) y el de Kolaza y Nezbeda (superior).

original de la SAFT con dos reglas de mezclas, las de van der Waals (vdW) y las PHC (*Perturbated Hard Chain* introducidas por Economou y Tsonopoulos [237]) y dos modelos de asociación diferentes para el agua, uno con 3 puntos asociantes y otro con 4 puntos. Todas las predicciones de la SAFT original aquí presentadas han sido proporcionadas por Economou [240] (vdW(3), vdW(4), PHC(3) y PHC(4) indican las reglas de mezcla utilizadas y el número de puntos asociantes usados para modelar la asociación del agua). Las curvas continuas son las predicciones de la *Soft*-SAFT de las solubilidades mutuas de ambos componentes. Como se puede observar en la figura todas las versiones originales de la SAFT proporcionan una peor descripción de la solubilidad del n-hexano en agua que la *Soft*-SAFT. Es importante resaltar que la utilización de las reglas de mezcla PHC mejoran en varios órdenes de magnitud las predicciones de la SAFT original con reglas vdW [237, 240]. También es obvio que el modelo de asociación de agua con cuatro puntos asociantes es superior al que incorpora solamente tres. Los resultados de la *Soft*-SAFT (curvas continuas) mejoran la descripción de la solubilidad mutua del n-hexano y agua por dos razones fundamentales: primero, el error entre las predicciones teóricas y los datos experimentales es inferior que con cualquier otra versión, y más importante, la *Soft*-SAFT es capaz de predecir la existencia de un mínimo en la solubilidad del n-hexano en agua, aunque la temperatura experimental a la que ocurre se sobreestima.

En la curva de solubilidad del n-hexano predicha por la *Soft*-SAFT se pueden apreciar claramente dos regiones. En la primera región, a temperaturas superiores a la del mínimo predicho por la teoría, las predicciones se encuentran en excelente acuerdo con los resultados experimentales teniendo en cuenta que no se han ajustado. Estas predicciones proporcionan una mejor descripción del comportamiento real del sistema que las versiones originales de la SAFT [240]. En la región de bajas temperaturas (inferiores a la del mínimo de la solubilidad) el acuerdo entre teoría y experimentos empeora especialmente en las proximidades del punto triple del agua pura ( $T=273.16\text{K}$ ). En la figura 5.51 se aprecia como la solubilidad del n-hexano parece exhibir un cambio en la concavidad de la curva, no existente en los resultados experimentales.

Para tratar de mejorar los resultados obtenidos mediante la ecuación de estado *Soft*-SAFT se han utilizado también las reglas de mezcla PHC introducidas por Economou y Tsonopoulos [237]. La figura 5.52(a) muestra la comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos al utilizar la ecuación de estado *Soft*-SAFT con las reglas de mezcla vdW y PHC. Los símbolos son los resultados experimentales y las líneas continuas los de la ecuación con reglas vdW y PHC (ver leyenda 5.52(a)). También se han mostrado, por comparación, los resultados de la SAFT original (líneas discontinuas a grandes trazos) [240]. La principal conclusión que se extrae de esta figura es que las reglas PHC no mejoran las predicciones de la teoría, al contrario de lo que ocurre con la SAFT original. El comportamiento anómalo a bajas temperaturas, anteriormente mencionado, también es predicho por las reglas de mezcla PHC. Por esta razón se han buscado posibles causas de error en el modelo y en las ecuaciones utilizadas para la descripción de estos sistemas.

Es bien conocido que la densidad de este tipo de mezclas (alcano + agua) es muy

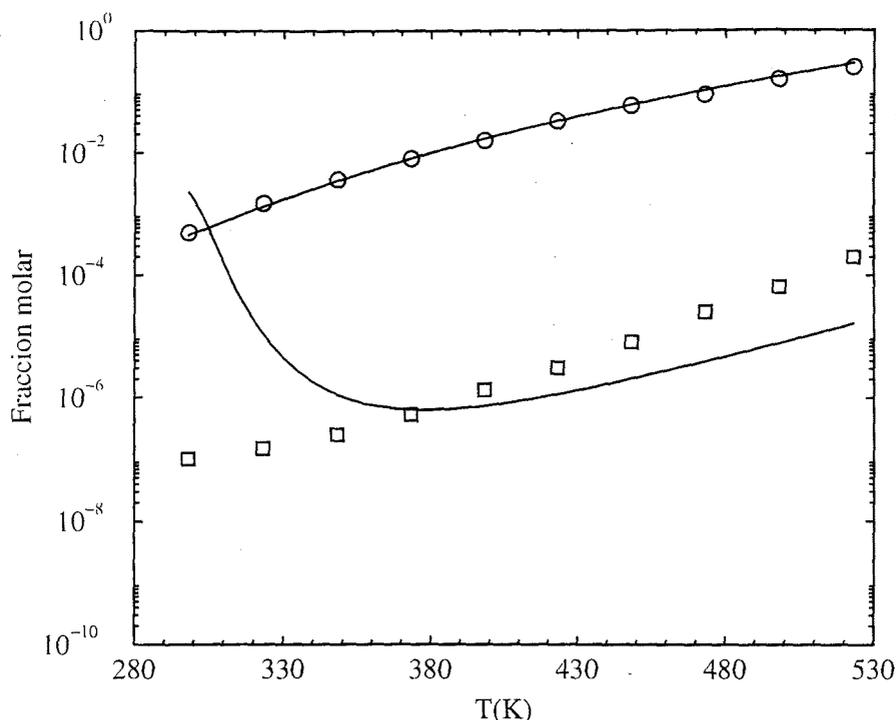


Figura 5.61: Solubilidades mutuas en n-octano(1) + agua(2). Los símbolos representan los resultados experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la *Soft-SAFT* para la solubilidad del agua y del n-octano.

elevada en las regiones líquidas del sistema, especialmente a bajas temperaturas [50]. Por esta razón existe la posibilidad de sobrepasar el rango de densidades en el que algunas funciones de la densidad reducida están definidas, como la energía libre de Helmholtz del fluido de referencia [86], la función de distribución de pares de esferas de Johnson *et al.* [44] y la integral de asociación de Müller y Gubbins [83] del fluido Lennard-Jones.

La energía libre de Helmholtz propuesta por Johnson *et al.* [86] no contiene el límite de esfera dura en el rango de densidades altas. Por ello se ha utilizado la ecuación de Kolafa y Nezbeda [87] para el fluido de Lennard-Jones. Esta ecuación, comentada en el capítulo 2 de esta memoria, contiene explícitamente el comportamiento del fluido de esfera dura a condiciones de altas densidades. Esto permite utilizarla a esas condiciones termodinámicas con confianza. Kraska y Gubbins [50] han sugerido que la función de distribución de pares de esferas Lennard-Jones evaluada a la distancia de contacto, obtenida por Johnson *et al.* [44], se puede extrapolar linealmente con la pendiente de la función en el punto correspondiente a la máxima densidad correlacionada. Müller y Gubbins [83] también han demostrado que esto es posible para el caso de la integral de asociación.

La figura 5.52(b) muestra los resultados obtenidos mediante la *Soft-SAFT* al introducir los cambios anteriormente mencionados. Se han vuelto a representar los resultados de la SAFT original por comparación [240] (ver leyenda de la figura). La solubilidad mutua de ambos componentes, como funciones de la temperatura, exhiben el mismo comportamiento que en las figuras anteriores. El mínimo de la solubilidad del n-hexano se predice de nuevo y

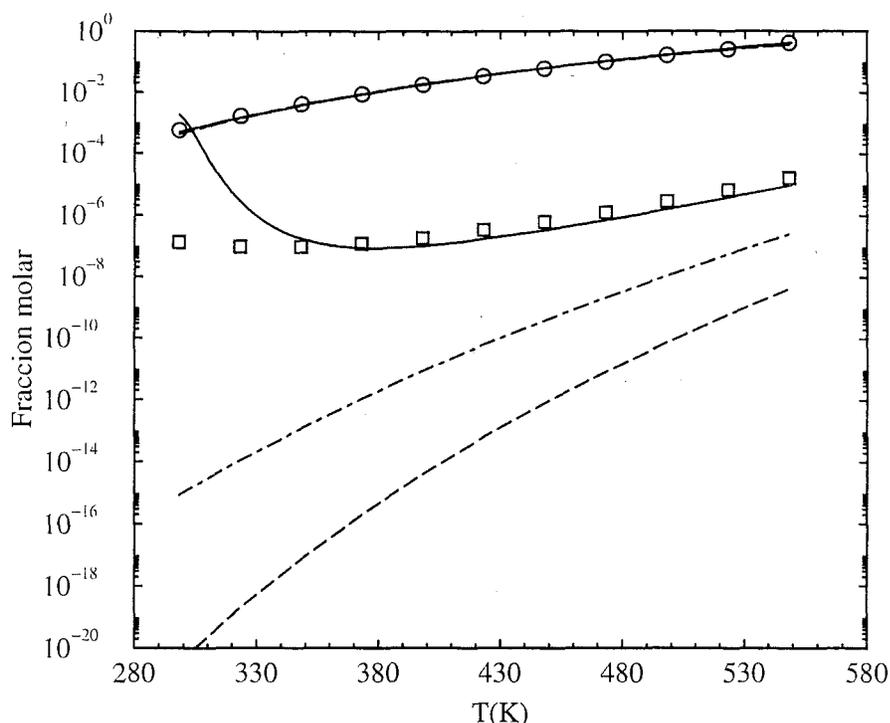


Figura 5.62: Solubilidades mutuas en el sistema n-decano(1) + agua(2). Los símbolos son los datos experimentales y de arriba hacia abajo las líneas continuas las predicciones de la *Soft-SAFT* para la solubilidad del agua y del n-decano. Las discontinuas son los resultados de la SAFT original para la solubilidad del n-decano utilizando las reglas de mezcla vdW (inferior) y PHC (superior).

el comportamiento anómalo de la curva a bajas temperaturas continua existiendo. Puesto que las ecuaciones de la *Soft-SAFT* son correctas, como se ha comprobado al introducir los cambios anteriores, es posible que el modelo no sea adecuado.

También se ha estudiado el comportamiento de las mezclas n-octano(1) + agua(2) y n-decano(1) + agua(2). Como se ha mencionado anteriormente, se ha supuesto que el valor del parámetro  $\xi_{12}$  es transferible a otras mezclas de la serie. Esto permite *predecir* las solubilidades mutuas de los n-alcenos y del agua sin ningún ajuste adicional. Las figuras 5.53 y 5.54 muestran los resultados obtenidos para los sistemas con n-octano y n-decano respectivamente. Los símbolos son los datos experimentales [237, 240] y las líneas corresponden a las predicciones de la SAFT original [240] (discontinuas) y de la *Soft-SAFT* (continuas). Puesto que para el caso de esta última ecuación las reglas de mezcla PHC no mejoran los resultados, únicamente se presetan los obtenidos mediante las reglas de van der Waals. Las predicciones de la *Soft-SAFT*, como en casos anteriores, mejoran los resultados de la SAFT original. En estas mezclas también se obtiene la presencia del mínimo de la solubilidad, aunque sólo de forma cualitativa. Es interesante destacar que a diferencia de los resultados de Economou y Tsouopoulos [237], las predicciones de la *Soft-SAFT* se ha obtenido sin ningún ajuste adicional de los parámetros moleculares ni de los binarios.

Por último se ha estudiado la mezcla benceno(1) + agua(2). El benceno es un hidrocar-

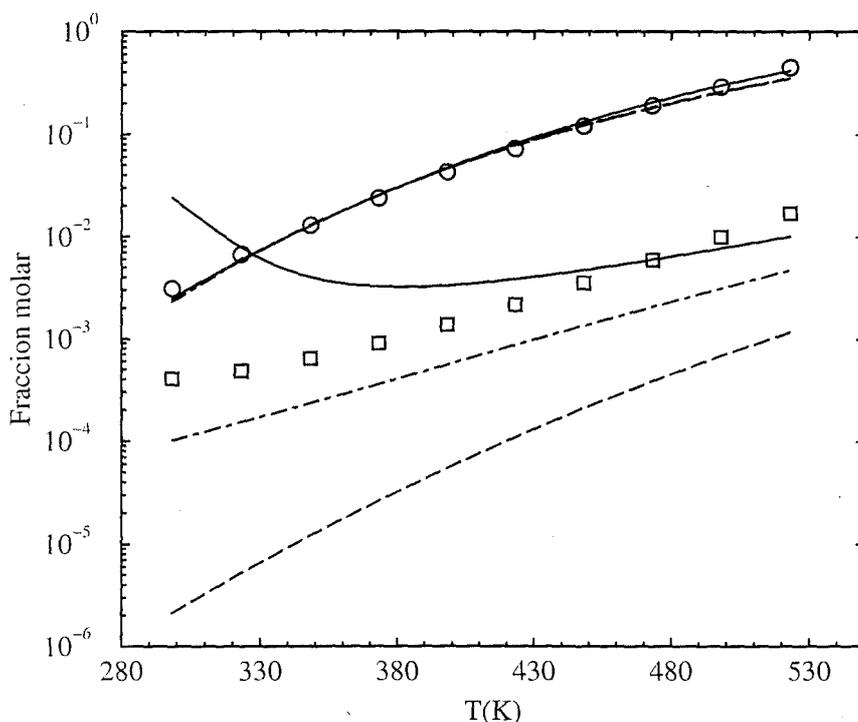
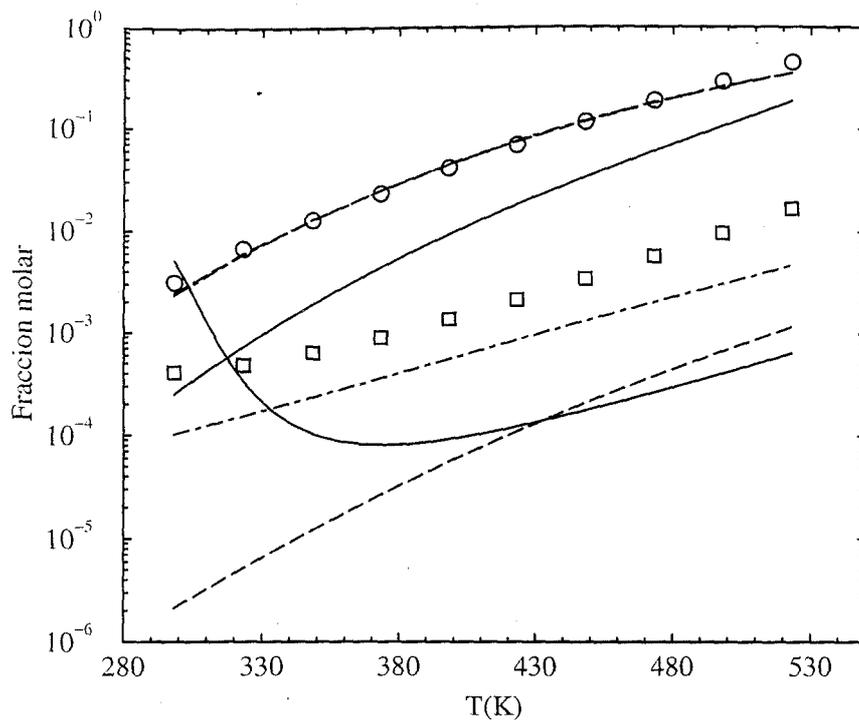


Figura 5.63: Solubilidades mutuas en el sistema benceno(1) + agua(2). Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas discontinuas las predicciones de la SAFT original con reglas de mezcla vdW (inferior) y PHC (superior). Las curvas continuas son los resultados de la *Soft-SAFT* con (a)  $\xi_{12} = 0.65$  y (b)  $\xi_{12} = 0.88$ .

buro aromático (anillo) con un momento cuadrupolar eléctrico importante. Aunque estas dos características microscópicas no se tienen en cuenta de manera específica en la teoría, se ha utilizado la *Soft*-SAFT para describir el sistema mediante parámetros moleculares efectivos que implícitamente incluyen estos efectos.

En la figura 5.55(a) se representan los resultados obtenidos al utilizar el valor  $\xi_{12} = 0.65$  calculado para la serie de los n-alcános (líneas continua). Los datos experimentales tomados de la literatura [237, 240] son los símbolos y las curvas discontinuas representan las predicciones de la SAFT original que se han representado por comparación. Como es de esperar, la elección del valor de  $\xi_{12}$  no es adecuada para este sistema debido a que la forma y la estructura molecular del benceno es muy diferente a la de los n-alcános. El valor  $\xi_{12} = 0.65$  únicamente tiene en cuenta las interacciones dispersivas entre segmentos hidrocarburo-agua. Por ello se ha ajustado de nuevo el parámetro de interacción binario a la solubilidad experimental del agua en benceno siguiendo el mismo procedimiento de las mezclas anteriores y se ha obtenido el valor  $\xi_{12} = 0.88$ . Los resultados obtenidos, presentados en la figura 5.56(b), muestran un mejor acuerdo que los de la figura 5.56(a), aunque a bajas temperaturas las predicciones de la *Soft*-SAFT no describen correctamente los resultados experimentales.

## 5.7 Conclusiones

Se han presentado los resultados obtenidos mediante el uso de la ecuación de estado *Soft*-SAFT para diferentes sistemas estudiados. En primer lugar se ha utilizado la teoría para predecir el comportamiento termodinámico de cadenas homonucleares y heteronucleares asociantes y no asociantes bajo diferentes condiciones. Los resultados obtenidos variando todos los parámetros moleculares de los sistemas estudiados se han comparado con los de simulación molecular llevados a cabo en esta memoria. La comparación entre ambos es excelente en todos los casos y condiciones termodinámicas salvo en las proximidades del límite de bajas densidades, donde se ha comprobado que la *Soft*-SAFT proporciona resultados incorrectos. Este defecto, no inherente a la teoría de perturbaciones termodinámica de Wertheim, se debe a la utilización del primer orden de perturbaciones que no es capaz de describir de forma exacta la estructura de las cadenas. Es decir, a este nivel únicamente se consideran las correlaciones entre pares de segmentos consecutivos. Pese a esto las predicciones de la *Soft*-SAFT del equilibrio líquido-vapor de cadenas puras Lennard-Jones están en excelente acuerdo con los resultados de simulación. Se han obtenido las curvas de coexistencia de los mismos modelos utilizando la *Soft*-SAFT-D, que incorpora un fluido de referencia de dímeros Lennard-Jones en lugar de uno de esferas. Esta versión, que tiene en cuenta de forma más precisa la estructura de la cadena, predice con gran exactitud los resultados de simulación molecular.

Una vez que se ha comprobado que las aproximaciones efectuadas en la teoría son adecuadas para describir la solución exacta del mismo modelo se puede aplicar la ecuación para predecir el comportamiento de sistemas reales. Se ha utilizado la teoría para describir el

equilibrio de fases de varias familias de hidrocarburos (n-alcános, 1-alquenos y 1-alcános). Los valores de los parámetros moleculares se han calculado ajustando la densidad del líquido saturado experimental a lo largo de la curva de coexistencia de cada compuesto y exigiendo la igualdad del potencial químico en las fases líquido y vapor. Las predicciones de la *Soft-SAFT* utilizando los parámetros optimizados están en excelente acuerdo con los resultados experimentales. En el caso de la serie de los n-alcános, se ha obtenido un conjunto de parámetros transferibles que se expresan en función de la masa molecular de cada compuesto. Este procedimiento permite predecir el equilibrio líquido-vapor de alcános más largos de la serie de los que no se dispone de información experimental sin ningún tipo de ajuste adicional. Utilizando los valores óptimos de los parámetros obtenidos se ha calculado el equilibrio de fases de mezclas binarias y ternarias de n-alcános. La comparación entre resultados experimentales y teóricos es excelente en todos los casos. Para las mezclas ternarias estudiadas se ha comprobado que la *Soft-SAFT* predice con gran exactitud, no sólo la forma de las curvas de coexistencia de todos los sistemas, sino también las *tie lines* del equilibrio líquido-vapor.

Se han utilizado las ecuaciones derivadas en este trabajo para describir cadenas ramificadas de esfera dura con campo medio (SAFT-B) bajo condiciones supercríticas y el equilibrio de fases de isómeros puros. Los resultados muestran que la SAFT-B es capaz de predecir cualitativamente los datos de simulación existentes en la literatura para la presión: disminución de su valor conforme aumentan las ramificaciones presentes en las cadenas que forman el sistema. Se ha observado el mismo comportamiento para el potencial químico de exceso como función de la densidad. Estos resultados se han utilizado para obtener el equilibrio de fases de cadenas ramificadas puras. La SAFT-B predice una curva de coexistencia desplazada hacia temperaturas y densidades inferiores respecto a la de cadenas lineales conforme aumenta el número de puntos de articulación en las moléculas. Las diferencias entre ambos diagramas de fases son muy pequeñas, lo que confirma que las propiedades volumétricas de isómeros son muy similares. Para verificar si la SAFT-B describe las diferencias existentes entre propiedades de isómeros reales se ha estudiado la temperatura crítica de los primeros alcános ramificados. Los resultados muestran que la ecuación de estado propuesta en este trabajo predice cualitativamente los datos experimentales tomados de la literatura, aunque el modelo propuesto es demasiado simplificado para predecir cuantitativamente las diferencias observadas en el laboratorio.

Se ha aplicado la *Soft-SAFT* para predecir el comportamiento crítico de mezclas binarias n-butano + n-alcáno y metano + n-alcáno. Para obtener las propiedades de interés se han considerado dos conjuntos de parámetros moleculares, los optimizados (obtenidos en la sección 5.2) y los escalados a las temperatura y presión críticas de los componentes puros. Utilizando ambos conjuntos, y sin ningún ajuste adicional, se ha demostrado que la *Soft-SAFT* predice con gran exactitud la forma de las líneas críticas de todas las mezclas binarias estudiadas. El acuerdo entre resultados experimentales y predicciones de la ecuación es excelente cuando se utilizan los parámetros escalados. Las predicciones de la *Soft-SAFT* indican que todas las mezclas n-butano + n-alcáno y las primeras de la serie

metano + n-alcano (hasta el sistema metano + n-pentano) presentan un comportamiento tipo I, como ocurre experimentalmente. Se ha estudiado con detalle el diagrama de fases de la mezcla metano + n-hexano que presenta un comportamiento tipo V. El acuerdo entre teoría y experimentos es excelente y la teoría predice la existencia de temperaturas críticas finales de mezcla, tal y como se observa experimentalmente.

Se han utilizado los resultados anteriores para localizar la posición de puntos tricríticos de mezclas binarias de cadenas en sus diagramas termodinámicos. Se han estudiado dos sistemas diferentes, una mezcla binaria modelo segmento + cadena Lennard-Jones y otra metano + pseudoalcano. El punto tricrítico se ha obtenido, en los dos casos al encontrar el punto de intersección de las líneas de puntos críticos finales superiores e inferiores de las mezclas variando la longitud de cadena y el peso molecular del segundo componente. Como es de esperar los exponentes tricríticos obtenidos mediante la *Soft-SAFT* están en excelente acuerdo con las predicciones de otras teorías clásicas.

Por último, se ha estudiado con detalle la solubilidad mutua de hidrocarburos y agua en sus mezclas binarias mediante la ecuación de estado *Soft-SAFT*. La ventaja de utilizar esta versión frente a otras como la SAFT original es que la primera proporciona una descripción más realista de las interacciones atractivas y repulsivas entre segmentos a través del potencial Lennard-Jones. Se han considerado los sistemas n-hexano, n-octano, n-decano y benceno + agua. En todos los casos el acuerdo entre las predicciones de la *Soft-SAFT* y los resultados experimentales es notable y superior al de la SAFT original. En concreto, la *Soft-SAFT* es capaz de predecir cualitativamente la existencia del mínimo de la solubilidad de los hidrocarburos en agua. Este resultado, único de esta versión, no se puede obtener mediante ecuaciones de estado tradicionales ni con la SAFT original. Es probable que esta última ecuación no describa correctamente este comportamiento debido al modelo utilizado para el fluido de referencia. Pese a todo ello la *Soft-SAFT* no predice correctamente el comportamiento de las curvas de solubilidad a bajas temperaturas, en las proximidades del punto triple del agua pura. Esta deficiencia no es inherente a la ecuación de estado en sí misma, sino al modelo utilizado para describir el agua. Este modelo no contiene explícitamente las interacciones electrostáticas de largo alcance dipolo-dipolo de las moléculas de agua. Esta interacción, junto con las fuerzas de asociación, son esenciales para la descripción detallada de esta región del diagrama de fases.

## Capítulo 6

# Modelización de materiales adsorbentes mediante Monte Carlo y teoría funcional de la densidad

Este capítulo de la tesis se ha dedicado al estudio de materiales adsorbentes capaces de separar selectivamente determinadas mezclas de hidrocarburos de gran interés industrial. Al igual que en el resto del trabajo, se han aplicado las técnicas de la mecánica estadística (modelado molecular) para resolver los modelos propuestos.

La sección 6.1 de este capítulo se dedica al estudio de la separación de etano y etileno a través de nuevos adsorbentes mediante simulación molecular. El resto del capítulo se centra en la caracterización de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante la adsorción de nitrógeno. En la sección 6.2 se estudia la dependencia de las isotermas de adsorción con los diferentes tamaños de poro que posee la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando teoría funcional de la densidad. Estos resultados se usan en la sección 6.3 para obtener y analizar la función de distribución de tamaños de poros del material adsorbente. Por último se presentan las conclusiones más relevantes de los resultados obtenidos en la sección 6.4.

### 6.1 Separación de mezclas etano/etileno utilizando adsorción selectiva en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada

La separación de olefinas y parafinas constituye uno de los procesos de separación más importantes llevados a cabo en la industria química y petroquímica de todo el mundo [103, 241]. Las mezclas olefinas/parafinas se suelen producir durante la rotura o *cracking* térmico y/o catalítico de hidrocarburos [102]. El método tradicional utilizado a nivel industrial para separar en componentes puros estos sistemas es la destilación fraccionada [103, 104, 241]. Este procedimiento, útil para separar otras mezclas de interés industrial, no es el más efectivo en sistemas como etano/etileno y propano/propileno, en los que la volatilidad relativa es muy pequeña en un amplio rango de condiciones termodinámi-

cas, aunque en la práctica es el método que se utiliza. Esto hace que la separación sea muy costosa desde el punto de vista energético y económico, especialmente si se desea una pureza elevada en los componentes puros [106,107]. Las separaciones etano/etileno y propano/propileno se llevan a cabo fundamentalmente para obtener olefinas puras que se utilizan con posterioridad como monómeros para la producción de polietileno y polipropileno respectivamente. Estas reacciones de polimerización requieren una pureza muy alta para que el coste en la producción de polímeros sea rentable. Por todo ello se hace imprescindible la búsqueda de tecnologías alternativas que reduzcan los costes económicos globales de la separación de hidrocarburos.

Uno de los procesos alternativos más prometedores de los últimos años para la separación de mezclas es la utilización de materiales adsorbentes porosos. La adsorción se suele usar como procedimiento de separación selectiva de pequeñas cantidades de uno de los componentes debido a las diferentes afinidades de las moléculas frente a una superficie sólida. La mayoría de los adsorbentes disponibles comercialmente no poseen una selectividad importante para mezclas olefinas/parafinas, aunque es posible diseñar específicamente, mediante la adición de agentes complejos en su superficie, nuevos materiales con selectividades completamente diferentes. De hecho, la búsqueda de nuevos adsorbentes para la separación de este y otros tipos de mezclas ha generado un considerable interés científico en los últimos años.

La posibilidad de formación de complejos  $\pi$  entre ciertos metales y los enlaces insaturados existentes en las olefinas constituye una de las alternativas más interesantes en la actualidad [119]. Los enlaces formados a través de complejos  $\pi$  suelen ser más fuertes que las fuerzas de van der Waals, lo que permite una separación efectiva. Al mismo tiempo son lo suficientemente débiles como para que se puedan romper al cambiar las condiciones termodinámicas de trabajo (aumento de la temperatura y/o disminución de la presión). Recientemente, Yang y Kikkinides [124] y Yang y Foldes [125] han llevado a cabo una serie de experimentos de adsorción de olefinas y parafinas en nuevos materiales adsorbentes basados en complejos  $\pi$ . Estos autores han utilizado  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una gran área superficial sobre la que se ha llevado a cabo una dispersión espontánea de una monocapa de iones metálicos, como  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ . Yang y sus colaboradores [124, 125] han encontrado que estos nuevos materiales adsorbentes son capaces de separar este tipo de mezclas con bajo coste y una alta selectividad, lo que hace de ellos unos candidatos ideales.

En esta parte del trabajo se ha propuesto un modelo molecular sencillo para el estudio de la adsorción de etano y etileno en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuCl}/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este modelo representa el material poroso mediante una única geometría y tamaño de poro efectivo que es capaz de predecir el comportamiento de las isotermas de adsorción de etano y etileno. El modelo se ha resuelto mediante simulación molecular y los resultados obtenidos se han comparado con los datos experimentales tomados de los trabajos de Yang y sus colaboradores [124, 125]. Para más detalles ver los trabajos de Blas *et al.* [242-244].

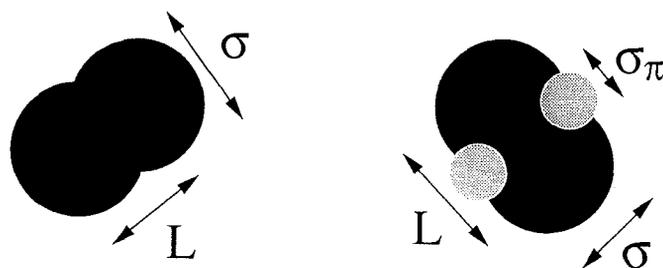


Figura 6.1: Vista bidimensional de las moléculas de etano y etileno. Los círculos mayores representan las esferas Lennard-Jones de diámetro  $\sigma$  y energía de dispersión  $\epsilon/k_B$ . En el caso de la molécula de etileno, los círculos menores representan puntos asociantes de diámetro  $\sigma_\pi$  y energía de interacción  $\epsilon_\pi/k_B$  que modelan los enlaces  $\pi$  entre el enlace doble y los iones de cobre sobre la superficie del adsorbente.

### 6.1.1 Modelos de etano, etileno y alúmina

#### Modelo molecular del fluido

Las moléculas de etano y etileno que forman el fluido se han descrito mediante el modelo de átomos unidos, es decir, los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  del etano y del etileno se consideran como unidades de interacción únicas, tal y como se indica en la figura 6.1. Este tipo de modelo es similar al empleado en el capítulo anterior para describir el comportamiento de hidrocarburos mediante la ecuación de estado *Soft-SAFT*. Las fuerzas de dispersión, atractivas y repulsivas, entre dos unidades de interacción de diferentes moléculas se han descrito mediante el potencial de interacción Lennard-Jones:

$$\phi_{ff}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ff} \left[ \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (6.1)$$

donde  $r$  es la distancia entre los centros de las esferas Lennard-Jones de diferentes moléculas. Los valores de los parámetros moleculares, el tamaño de los átomos unidos,  $\sigma_{ff}$ , y la energía de dispersión,  $\epsilon_{ff}/k_B$ , se han tomado del trabajo de Jorgensen *et al.* [245]. Además de  $\sigma_{ff}$  y  $\epsilon_{ff}/k_B$  es preciso conocer la longitud de enlace  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ , en el caso del etano y  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  en el del etileno. Los valores de estas longitudes también se han tomado de Jorgensen *et al.* [245]. Los valores de todos los parámetros se muestran en la tabla 6.1.

Compuesto	$\sigma_{ff}(\text{Å})$	$\epsilon_{ff}/k_B(K)$	$L(\text{Å})$
etano	3.775	104.15	1.53
etileno	3.850	70.44	1.34
$\text{O}^{2-}$	3.030	108.46	-

Tabla 6.1: Tamaño de segmento y energía de dispersión para el modelo de átomos unidos de etano, etileno e iones de oxígeno. También se incluye la longitud de enlace para las moléculas de etano y etileno.

## Modelado de $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

La  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que pertenece a la familia de las alúminas de transición, es ampliamente utilizada como material catalítico y como adsorbente [246, 247]. Este tipo de sustancias, que presentan defectos, son sólidos metaestables formados a partir de hidróxido de sodio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) al calentarse por encima de los cientos de grados de temperatura. Este material, en contacto con el aire, se descompone en un óxido con un conjunto de microporos y con un área superficial de cientos de metros cuadrados por gramo. Al aumentar la temperatura por encima de los 1100C se producen nuevas transformaciones en el sólido, con cambios en la estructura de las partículas primarias y un colapso de la forma estructural porosa, perdiendo la mayor parte de su área superficial interna y en última instancia, produciendo una estructura cristalina extremadamente dura que constituye el corindón ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Las dimensiones de los microporos del material poroso obtenido al final del proceso vienen determinadas por el empaquetamiento de las partículas primarias (cristales). Los microporos y mesoporos son los espacios libres entre las partículas primarias que tienen dimensiones del orden de 10-100Å. Los tamaños de los macroporos están directamente relacionados con los de los aglomerados de partículas primarias [248, 249].

A pesar de la importancia y el interés por la adsorción, catálisis y la determinación de la estructura de la superficie de las alúminas existe aun hoy en día un conocimiento limitado sobre la naturaleza real de la superficie de estos materiales. En realidad, la estructura superficial de las alúminas es extremadamente complicada debido esencialmente a su carácter amorfo y a la presencia de defectos, pudiéndose encontrar hasta cinco tipos diferentes de configuraciones de grupos  $\text{OH}^-$  en su superficie.

Existen varios estudios teóricos, experimentales y de simulación molecular que han intentado explicar la estructura de las alúminas. Lippens [250] ha realizado un estudio extensivo cristalográfico de las estructuras de este tipo de materiales. Según Lippens pueden existir varias modificaciones cristalográficas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de las que  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  son las más importantes. Los iones de oxígeno se distribuyen en capas apiladas en una estructura cúbica compacta (f.c.c., red centrada en las caras) en la que los iones de aluminio,  $\text{Al}^{3+}$ , se distribuyen en las posiciones intersticiales octaédricas y tetraédricas existentes entre los iones  $\text{O}^{2-}$ . En el caso de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , esta ordenación cúbica es bastante regular, mientras que para  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es menos ordenada. Estos dos tipos de alúminas exponen preferencialmente caras de la red f.c.c. diferentes: la (111), en el caso de  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y (100) o (110) en la de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Existen discrepancias en la literatura acerca de la cara que expone esta última, (100) o (110). La principal conclusión de Lippens [250] sobre la estructura de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es que expone preferencialmente la cara (100). Paralelamente, Peri [251-253] ha desarrollado un modelo muy simplificado de superficies de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  deshidroxilizadas y parcialmente deshidroxilizadas, basado en estudios de difracción de rayos-X y electrones, en el que la alúmina exhibe la cara (100) de la estructura f.c.c. Por otro lado, Knozinger y Ratnasany [254] han propuesto un modelo diferente al de Peri en el que la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta ambas caras, (100) y (110). Más recientemente, otros autores [255-257] han

llevado a cabo simulaciones moleculares mediante la técnica de dinámica molecular para comprender la estructura compleja de la superficie de este material poroso amorfo. Para ello han utilizado un potencial de interacción aditivo por pares del tipo Pauling junto con un término coulombico y un potencial estérico puramente repulsivo. Han demostrado que todas las configuraciones finales de equilibrio de las simulaciones moleculares exhiben una estructura muy compacta, altamente ordenada y con simetría cúbica.

En esta memoria se han utilizado las conclusiones generales de todos estos trabajos para modelar de la forma más simplificada posible la estructura de los poros de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y los de alúmina activada con iones  $\text{Cu}^+$  ( $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Este último material difiere respecto del primero en la presencia de una monocapa de moléculas de cloruro de cobre químicamente unida a la alúmina *desnuda*. Los detalles del modelado se comentan al final de esta sección.

Cada poro individual está caracterizado mediante un poro cilíndrico estructurado con esferas Lennard-Jones, es decir, que en el cálculo del potencial de interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie del material adsorbente se ha tenido en cuenta de manera explícita la presencia de los diferentes átomos o iones que forman la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este procedimiento se diferencia del utilizado en otros muchos trabajos en la literatura en el que se usan potenciales sólido-fluido integrados, del tipo propuesto por Steele [258]. Este potencial, aunque más económico computacionalmente hablando, no contiene información sobre la estructura *rugosa* de la superficie sólida. Las esferas Lennard-Jones del material poroso se encuentran ordenadas de manera que la cara más interna del cilindro expone la cara (100) de una estructura cúbica compacta. Estas esferas, que representan los iones de oxígeno presentes en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , forman una estructura cúbica empaquetada en capas. La densidad de iones de oxígeno en el material poroso,  $52 \text{ O}^{2-} \text{ iones/nm}^3$ , se ha tomado del trabajo de Cascarini *et al.* [259]. Estos autores han estudiado experimentalmente y mediante simulación molecular la adsorción de diferentes sustancias en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La cara (100) de la superficie interna de los cilindros se modela como una red cuadrada de lado  $d=3\text{Å}$ , de modo que los iones de oxígeno ocupan los nudos de la red. El resto de capas cilíndricas internas concéntricas que forman el poro se encuentran separadas entre sí una distancia  $\Delta=2.125\text{Å}$ , de modo que se reproduce la densidad de iones  $\text{O}^{2-}$  [259] (ver figura 6.2).

Cada poro contiene un número de esferas Lennard-Jones suficientes, tanto en la dirección radial como a lo largo del eje del cilindro, como para que las interacciones entre las moléculas adsorbidas y los últimos iones de oxígeno del poro (los que se encuentran en la capa más alejada del eje del cilindro) sean despreciables. Esto se consigue haciendo que la distancia entre una partícula adsorbida y cualquier ion del poro sea de al menos  $5\sigma_{sf}$ , donde  $\sigma_{sf}$  es el diámetro Lennard-Jones entre ambas esferas. El diámetro del poro se ha definido como la distancia entre el centro de las esferas Lennard-Jones diametralmente opuestas de la cara más interior del cilindro.

Para completar el modelado de los poros cilíndricos es preciso conocer los parámetros moleculares de las esferas Lennard-Jones que representan los iones  $\text{O}^{2-}$ , esto es, el tamaño

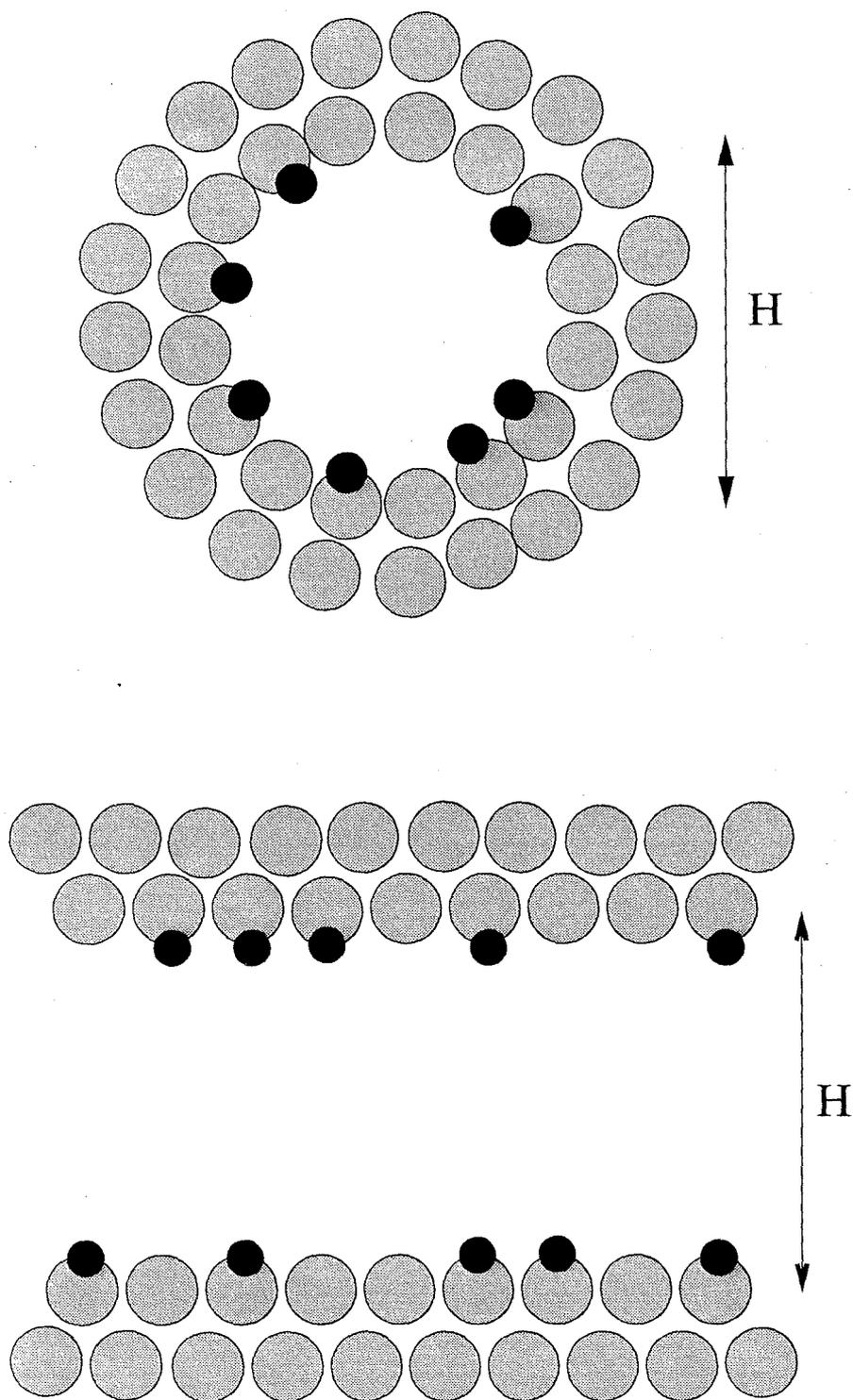


Figura 6.2: Vista bidimensional de las moléculas de etano y etileno. Los círculos mayores representan las esferas Lennard-Jones de diámetro  $\sigma$  y energía de dispersión  $\epsilon/k_B$ . En el caso de la molécula de etileno, los círculos menores representan puntos asociados de diámetro  $\sigma_\pi$  y energía de interacción  $\epsilon_\pi/k_B$  que modelan los enlaces  $\pi$  entre el enlace doble y los iones de cobre sobre la superficie del adsorbente.

de segmento,  $\sigma_{ss}$ , y la energía de dispersión,  $\epsilon_{ss}/k_B$ . Cascarini *et al.* [259] han obtenido los valores de estos parámetros para el caso de iones de oxígeno presentes en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los experimentos llevados a cabo por estos autores a bajas presiones permiten obtener información del potencial de interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida. El cálculo del coeficiente del virial de adsorción, directamente relacionado con la constante de la ley de Henry, permite determinar los valores de los parámetros de interacción sólido-fluido al comparar los coeficientes calculados y los experimentales. Una vez obtenidos éstos, han utilizado las reglas de Lorentz-Berthelot para calcular los parámetros sólido-sólido que caracterizan el material adsorbente ( $\sigma_{ss}$  y  $\epsilon_{ss}/k_B$ ). Estos valores, mostrados en la tabla 6.1, son los que se han utilizado en esta memoria. Al igual que en el trabajo de Cascarini *et al.* [259], no se han considerado explícitamente las interacciones entre las moléculas adsorbidas y los iones  $\text{Al}^{3+}$ . La adsorción en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  está principalmente determinada por la presencia de los iones de oxígeno. Por lo tanto es de esperar que los parámetros sólido-fluido reflejen implícitamente la existencia de los iones  $\text{Al}^{3+}$ .

El modelo utilizado para describir la adsorción de moléculas de etileno en alúmina activada con iones de cobre es similar al de la alúmina desnuda. La presencia de las moléculas de  $\text{CuCl}$  se ha modelado colocando puntos asociantes, que interaccionan mediante el potencial de pozo cuadrado, sobre los iones de oxígeno en la capa más interna del poro cilíndrico. Estos puntos asociantes están situados a una distancia igual a  $0.5\sigma_{ss}=1.515\text{\AA}$  de la pared, esto es, introducidos parcialmente en la superficie, con un tamaño dado por  $\sigma_\pi=0.2\sigma_{ff}$  y una energía de interacción  $\epsilon_\pi=1400\text{K}$ . El potencial de interacción de asociación entre un ion de  $\text{Cu}^+$  y un doble enlace de una molécula de etileno se puede expresar matemáticamente como:

$$\phi_\pi^{SW} = \begin{cases} -\epsilon_\pi & \text{si } r_{AB} \leq \sigma_\pi \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (6.2)$$

donde  $r_{AB}$  es la distancia entre un punto asociante que modela un ion de cobre y el doble enlace de una molécula de etileno. La geometría y la posición de los puntos asociantes colocados sobre la superficie del poro permiten que las moléculas de etileno puedan formar los enlaces  $\pi$  observados experimentalmente. El valor de  $\epsilon_\pi$  se ha obtenido a partir del calor isostérico de adsorción a bajas presiones [124]. Este modo de modelar los puntos asociantes sobre superficies porosas se ha utilizado con éxito en otros trabajos de simulación molecular en los que Gubbins y sus colaboradores han estudiado la adsorción de cadenas asociantes y agua en carbonos activados [260–263]. Es importante destacar que las interacciones con los iones de cobre únicamente involucran moléculas de etileno lo suficientemente próximas a la superficie y con la orientación adecuada. La densidad superficial de puntos asociantes,  $5.78$  puntos/ $\text{nm}^2$ , se ha obtenido del valor experimental de la cantidad de iones dispersados durante el proceso de dopado [122]. Este valor indica que las moléculas de  $\text{CuCl}$  forman una monocapa distribuida sobre la alúmina ocupando un 63% de su superficie aproximadamente. La distribución de puntos asociantes sobre la superficie del adsorbente es aleatoria, aunque es posible que los iones de cobre se encuentren distribuidos

Interacción	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	$\sigma_{ff}$	$\epsilon_{sf}/k_B$	$\sigma_{ff}$	$\epsilon_{sf}/k_B$
etano- $\text{O}^{2-}$	3.4025	95.0	3.4025	48.5
etileno- $\text{O}^{2-}$	3.4400	98.0	3.4400	87.0

Tabla 6.2: Valores de los parámetros moleculares de las interacciones de dispersión sólido-fluido entre etano y etileno y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y alúmina activada ( $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

concentrados en determinados puntos activos de la alúmina [264].

### Interacciones sólido-fluido

Para evaluar las interacción de dispersión, tanto atractivas como repulsivas, entre las esferas que representan diferentes grupos de átomos de las moléculas en el interior del poro y los iones de oxígeno de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se ha utilizado el potencial de Lennard-Jones:

$$\phi_{sf}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{sf} \left[ \left( \frac{\sigma_{sf}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{sf}}{r} \right)^6 \right] \quad (6.3)$$

donde  $r$  es la distancia entre la esfera Lennard-Jones que se encuentra en el interior del poro y el ion de oxígeno,  $\sigma_{sf}$  es el tamaño de segmento y  $\epsilon_{sf}/k_B$  la energía de dispersión asociados a la interacción sólido-fluido. Para calcular la energía de interacción total entre una molécula situada en el interior del poro y el adsorbente se han sumado todas las contribuciones de los átomos unidos que forman la molécula y de los iones de oxígeno. Los valores de los parámetros sólido-fluido dependen de la molécula adsorbida y se presentan en la sección siguiente.

En el caso de la adsorción de moléculas de etileno en alúmina activada con iones  $\text{Cu}^+$  ( $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), además de las interacciones de dispersión entre las esferas que representas los grupos químicos del etileno, se ha tenido en cuenta la interacción específica entre el doble enlace de esta molécula y los iones de cobre existentes sobre la superficie. Para ello se han colocado dos puntos asociantes, que interaccionan mediante un potencial de pozo cuadrado, en la línea perpendicular al eje de simetría de la molécula (ver figura 6.1). Este potencial viene dado por la ecuación 6.2. Los valores de los parámetros moleculares utilizados son los mismos que los definidos previamente para las moléculas de etileno.

#### 6.1.2 Adsorción de etano y etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se han realizado simulaciones moleculares en el colectivo gran canónico Monte Carlo (GCMC) para resolver el modelo propuesto en la sección anterior. El colectivo GCMC, comentado en el capítulo 4 de esta memoria, permite obtener el comportamiento termodinámico del etano y etileno en el interior de los materiales porosos estudiados a temperatura, volumen y potencial químico constantes. En las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo se han realizado los siguientes movimientos Monte Carlo: desplazamiento, rotación, inserción y destrucción de moléculas. La proporción de estos movimientos, un 90% de

intentos de desplazamiento y rotación, y un 10% de intentos de inserción y/o destrucción. permite obtener las propiedades del sistema de forma óptima. En el caso de presiones elevadas se ha aumentado el porcentaje de los últimos movimientos para conseguir una equilibración más rápida del sistema.

En todas las simulaciones llevadas a cabo se ha reemplazado el potencial químico por la actividad absoluta,  $z$ , que se define mediante la relación:

$$z = \frac{\exp(\mu/k_B T)}{\Lambda^3} \quad (6.4)$$

donde  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica de De Broglie que incluye las contribuciones de los grados de libertad traslacionales y orientacionales de las moléculas de etano y etileno.

Se han utilizado condiciones de contorno periódicas y la convención de la mínima imagen a lo largo del eje de simetría del cilindro. Las interacciones de dispersión entre las moléculas en el interior del poro y los iones de la alúmina se han cortado a  $r_c = 5\sigma_{ff}$ . No se han aplicado correcciones de largo alcance en este caso debido a la complicación matemática. Sin embargo se ha comprobado que el error cometido al despreciar esta contribución es inferior al 1% en el caso de un fluido homogéneo. Es de esperar que la corrección en el caso del poro sea inferior y por tanto despreciable.

En todos los casos se han obtenido del orden de  $5 \cdot 10^5$  configuraciones hasta alcanzar el equilibrio del sistema. Después del proceso de equilibración se han utilizado las siguientes  $10^6$  configuraciones para obtener las propiedades de equilibrio, de forma similar a como se ha llevado a cabo en la sección 5.1 de esta tesis. En el caso de la adsorción de etileno en alúmina activada, en la que se producen asociaciones entre los puntos asociantes de las moléculas y los iones de cobre, se han considerado simulaciones de mayor longitud para asegurar la correcta equilibración del sistema. Se ha comprobado que la razón entre la energía de asociación de los enlaces  $\pi$ ,  $\epsilon_\pi$  y la energía térmica disponible en el sistema,  $k_B T$ , es inferior a 5. Este valor se encuentra dentro del rango que justifica la utilización de un código Monte Carlo con los movimientos anteriormente descritos.<sup>1</sup>

Para obtener las isotermas de adsorción de etano y etileno en alúmina y comparar las predicciones del modelo con los resultados experimentales [124, 125] es preciso conocer la relación entre la actividad absoluta y la presión en el seno del fluido. En este trabajo se ha utilizado la relación del gas ideal:

$$P = k_B T z \quad (6.5)$$

Se ha comprobado la validez de esta aproximación calculando el segundo coeficiente del virial del etano y etileno a las condiciones termodinámicas de presiones y temperatura estudiadas. La contribución del segundo coeficiente del virial a la presión es siempre

---

<sup>1</sup>En sistemas fuertemente asociantes los movimientos normalmente utilizados en Monte Carlo no son suficientes para equilibrar el sistema debido al elevado valor de la energía de asociación, que genera configuraciones metaestables de larga duración. Esto produce una violación del principio de balance detallado que únicamente se puede resolver mediante técnicas especiales, como el método de *orientational bias* [265].

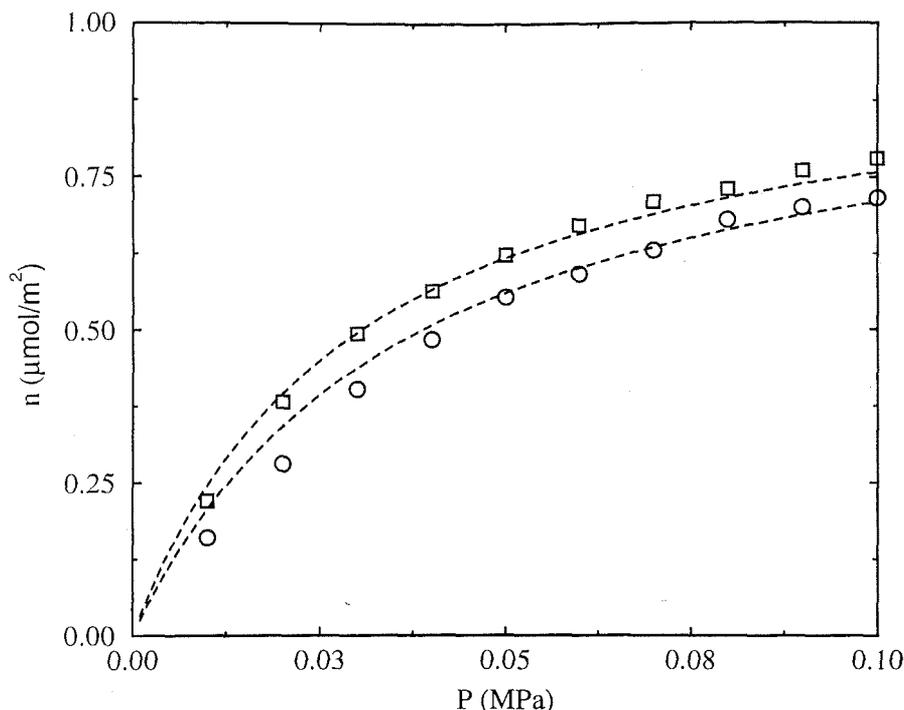


Figura 6.3: Isotermas de adsorción de etano y etileno puros en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $T=333\text{K}$ . Los símbolos representan los resultados de simulación (círculos etano y cuadrados etileno) y las curvas discontinuas son los resultados experimentales.

inferior al 1% en todos los casos.

### Isotermas de adsorción de etano y etileno en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tal y como se ha mencionado anteriormente en esta sección se ha utilizado un modelo simplificado de material poroso representado mediante un único poro cilíndrico con diámetro fijo. El valor del tamaño del poro,  $H=11\text{\AA}$ , se ha elegido para que el modelo reproduzca la forma de las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente por Yang y Foldes [125]. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es un material poroso amorfo que posee diferentes geometrías y tamaños de poros que van desde los microporos a los mesoporos y cuya función de distribución de tamaños no se conoce con precisión.

Se han realizado simulaciones moleculares en el colectivo gran canónico Monte Carlo para obtener las isotermas de adsorción de etano y etileno puros en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $T=333\text{K}$ . Para ello es necesario conocer los valores de los parámetros moleculares del potencial de interacción sólido-fluido. Puesto que las interacciones etano-alúmina y etileno-alúmina son fuerzas de dispersión (atracción y repulsión), la adsorción viene determinada por los valores de  $\sigma_{sf}$  y  $\epsilon_{sf}/k_B$  para cada sustancia. En todo este trabajo se ha utilizado  $\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2$ . Para el caso de la energía de dispersión,  $\epsilon_{sf}/k_B$ , se ha usado la regla de Berthelot,  $\epsilon_{sf} = \sqrt{\epsilon_{ss}\epsilon_{ff}}$ , para etano y etileno, cuyos valores son en este caso 106.28 y 87.41K respectivamente. Los resultados de simulación muestran que estos valores proporcionan una adsorción demasiado alta, para el caso del etano, y demasiado baja para

el etileno. Por esta razón se ha decidido cambiar los valores de  $\epsilon_{sf}/k_B$  para mejorar el acuerdo entre resultados de simulación y datos experimentales. Los valores obtenidos, 95 y 98K para el etano y el etileno respectivamente, describen el comportamiento observado experimentalmente en todo el rango de presiones estudiadas (tabla 6.2).

La figura 6.3 muestra las isotermas de adsorción de los componentes puros para el etano y el etileno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $T=333\text{K}$ . Los símbolos representan los resultados obtenidos mediante simulación molecular y las líneas discontinuas son los datos experimentales tomados de la literatura [125]. La adsorción de etileno es mayor que la del etano a las mismas condiciones termodinámicas, probablemente debido a que los dobles enlaces de las olefinas forman complejos  $\pi$  con grupos químicos activos presentes en la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Como se puede observar el acuerdo entre resultados de simulación y datos experimentales es excelente en todo el rango de condiciones. Existen pequeñas desviaciones entre ambos resultados en las dos isotermas de adsorción probablemente debidas a la presencia de defectos sobre la superficie (iones  $\text{Al}^{3+}$ , grupos  $\text{OH}^-$ , etc.) que no se han tenido en cuenta explícitamente en el modelo. En el caso del etileno este desacuerdo también puede ser debido al hecho de que no se ha modelado el momento cuadrupolar que posee esta molécula. En cualquier caso, los resultados de simulación se encuentran dentro de un 5% de error respecto a los datos experimentales.

### Adsorción de etano y etileno en $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se han obtenido, del mismo modo que en el caso anterior, las isotermas de adsorción del etano y etileno puros en alúmina activada con iones de  $\text{Cu}^+$  ( $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). La temperatura y las presiones estudiadas son las mismas que para el caso de la adsorción en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La presencia de las moléculas de  $\text{CuCl}$  producen dos efectos fundamentales en el modelo considerado anteriormente. En primer lugar, se produce una disminución del volumen disponible en el interior del material. Esto significa que el tamaño medio efectivo utilizado en las simulaciones moleculares debe ser inferior. En segundo lugar, la energía de dispersión sólido-fluido disminuye debido a un efecto de apantallamiento producido por la presencia de las moléculas de  $\text{CuCl}$  sobre la superficie. Puesto que la alúmina está cubierta por una monocapa de estas moléculas es de esperar que la reducción del diámetro medio utilizado en las simulaciones sea del orden de  $\sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{Cl}}$ , es decir, de los diámetros de los iones de cobre y cloro. Por lo tanto se ha utilizado un diámetro de poro inferior,  $H=8\text{\AA}$ , para modelar  $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El segundo efecto producido por el dopado con moléculas de cloruro de cobre se ha tenido en cuenta disminuyendo las energías de dispersión sólido-fluido del etano y el etileno ( $\epsilon_{sf}/k_B=48.5$  y  $87\text{K}$  respectivamente) para de este modo obtener un acuerdo aceptable con los datos experimentales [124] (tabla 6.2).

Las isotermas de adsorción de etano y etileno puros en  $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se muestran en la figura 6.4. Los símbolos son los resultados de simulación y las líneas discontinuas representan los datos experimentales tomados de la literatura [124]. Como se puede ob-

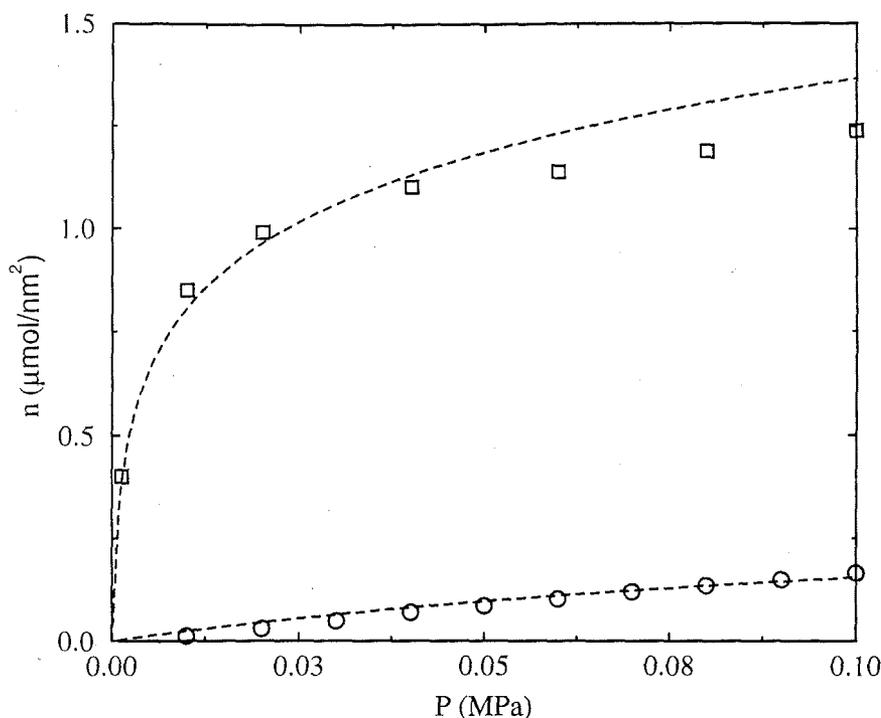


Figura 6.4: Isotermias de adsorción de etano y etileno en alúmina activada ( $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a  $T=333\text{K}$ . Todos los símbolos representan lo mismo que en la figura anterior.

servar la adsorción del etano en  $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  disminuye respecto a la que tiene lugar en alúmina sin activar. Esto es debido al apantallamiento que produce la presencia de las moléculas de  $\text{CuCl}$  sobre la superficie del adsorbente. Al mismo tiempo se produce un aumento considerable en la adsorción de etileno por la formación de enlaces  $\pi$  entre los enlaces insaturados del etileno y los iones de  $\text{Cu}^+$  localizados en la superficie del poro. La consecuencia general de estos dos efectos es la adsorción selectiva de etileno sobre etano al utilizar  $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en lugar de alúmina sin activar. Como se observa en la figura 6.4, el acuerdo entre resultados de simulación y datos experimentales es excelente en prácticamente todo el rango de condiciones consideradas salvo en el rango de elevadas presiones. Se ha estudiado con detalle esta región de la isoterma de adsorción en la que los resultados de simulación revelan una saturación del poro. Dicha saturación no se observa experimentalmente, tal y como muestra la figura 6.4. Lo que ocurre en realidad es que los modelos de alúmina y alúmina activada utilizados no representan la polidispersidad existente en el material real (estos modelos tienen un único tamaño de poro). Aunque los tamaños de poros utilizados representan un poro medio efectivo, el modelo no tiene en cuenta el hecho de que a altas presiones existen otros tamaños en el sistema real que pueden ser ocupados por moléculas de etileno para de este modo aumentar la capacidad del material. En las secciones 6.2 y 6.3 se presenta una versión del modelo de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  más realista en el que se ha incorporado una distribución de tamaños de poros.

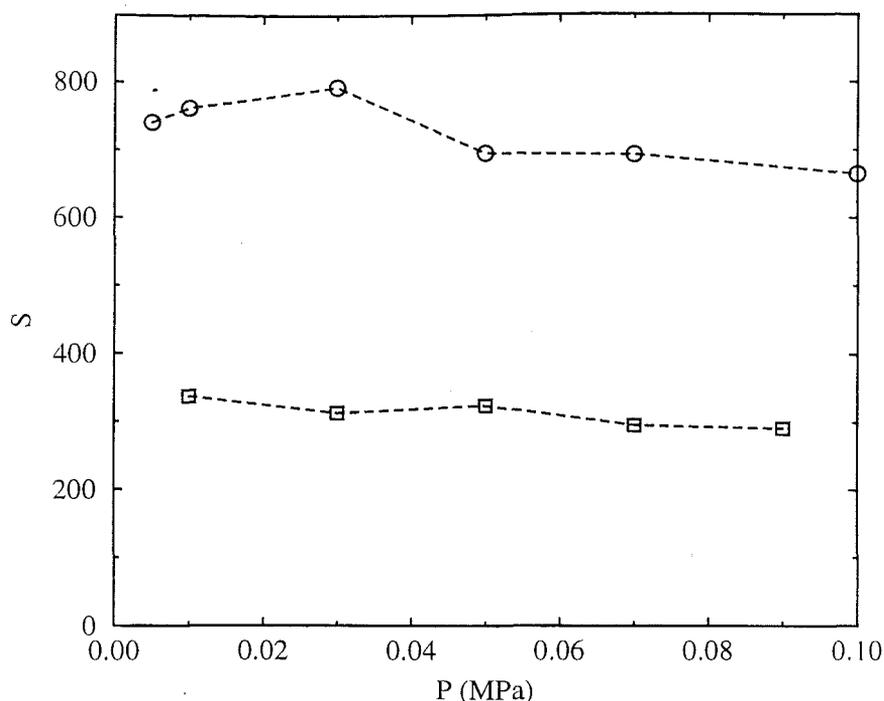


Figura 6.5: Selectividad del etileno frente al etano en la mezcla etano(1) + etileno(2) en CuCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para una composición del fluido homogéneo de  $x_2 = 0.9$ . Los símbolos son las predicciones de las simulaciones moleculares a temperaturas T=300K (círculos) y T=333K (cuadrados), y las líneas discontinuas son solo guías para los ojos.

### Estudio de la selectividad del etileno en CuCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Aunque el modelo monodisperso utilizado en las secciones anteriores no describe correctamente el comportamiento de la adsorción a altas densidades, se ha utilizado el mismo modelo con los mismos valores de los parámetros moleculares para predecir el comportamiento de la mezcla etano/etileno adsorbida en CuCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso no se ha realizado ninguna comparación con resultados experimentales debido a que no existen datos disponibles en la literatura. Sin embargo se espera observar al menos un acuerdo cualitativo con los experimentos ya que los parámetros moleculares no dependen de las condiciones termodinámicas. La obtención de este tipo de propiedades permite estudiar de forma sistemática cuales son las condiciones óptimas de trabajo para llevar a cabo la separación de la mezcla.

La selectividad del etileno frente al etano se define como la razón entre las fracciones molares en el poro y las fracciones en la fase homogénea a las mismas condiciones termodinámicas, es decir:

$$S = \frac{y_2/y_1}{x_2/x_1} \quad (6.6)$$

donde  $x_i$  y  $y_i$  son las fracciones molares del componente  $i$  en el poro y en la fase homogénea respectivamente.

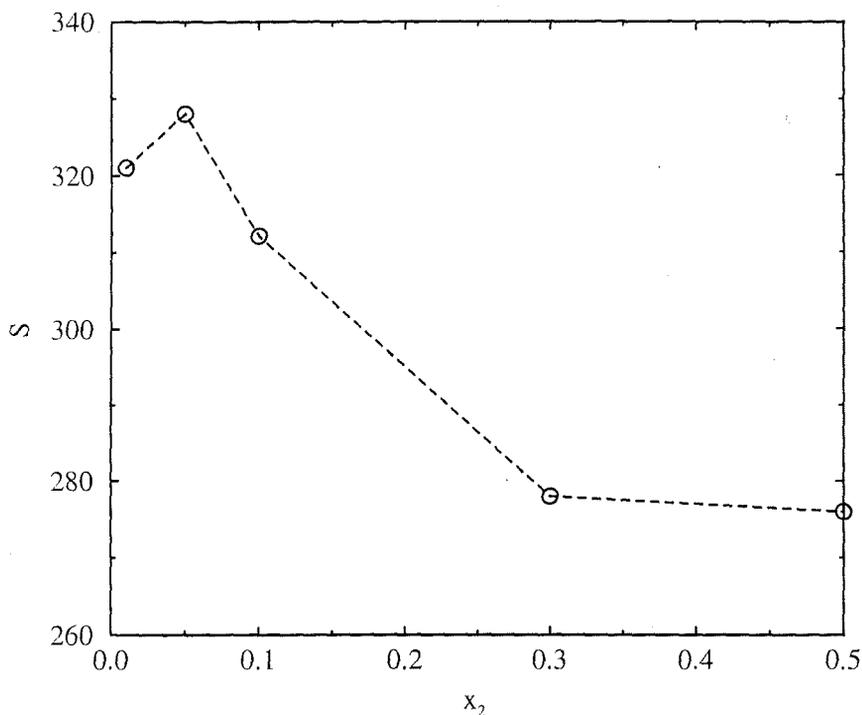


Figura 6.6: Selectividad del etileno en la mezcla etano(1) + etileno(2) en  $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $T=333\text{K}$  y  $P=0.03\text{MPa}$ . Los círculos representan las predicciones de las simulaciones moleculares y la línea discontinua es una guía para los ojos.

La figura 6.5 muestra la selectividad como función de la presión, a dos temperaturas diferentes ( $T=300$  y  $333\text{K}$ ), para una fracción molar de etano en la fase homogénea de 0.9. Se puede observar claramente como incluso para la temperatura más elevada la adsorción de etileno en alúmina activada es importante. La selectividad se multiplica por un factor 2 al disminuir la temperatura desde los 333 hasta los 300K. También se observa como a la temperatura más elevada existe un máximo en la curva de selectividad a presiones bajas. Estas condiciones termodinámicas señalan la presión óptima, a la temperatura considerada, para llevar a cabo la separación de etano y etileno. A mayores presiones se produce una disminución monótona suave consecuencia del aumento de la presión en el sistema, que empaqueta las moléculas dentro del poro e impide el movimiento libre en su interior.

También se ha estudiado la selectividad como función de la composición de etileno a unas temperatura y presión fijas ( $T=333\text{K}$  y  $P=0.03\text{MPa}$ ). Los resultados se muestran en la figura 6.6. Los círculos son los resultados de simulación y la línea discontinua es únicamente una guía para los ojos. La selectividad a estas condiciones termodinámicas se comporta como una función fuertemente dependiente de la fracción molar de moléculas de etileno presentes en la mezcla, especialmente a concentraciones diluidas de este componente. Conforme aumenta la fracción molar de etileno la selectividad alcanza un valor límite independiente de la concentración. Este comportamiento es el esperado ya que las moléculas de etileno van ocupando las posiciones que favorecen la minimización de la energía del sistema, es decir, formando enlaces  $\pi$  con los iones de cobre presentes en la superficie del

poro. Esta disminución de la energía se hace óptima cuando se alcanza la saturación de los puntos asociantes existentes sobre la superficie del poro, de modo que a concentraciones mayores se produce un descenso monótono de la selectividad.

## 6.2 Adsorción de $N_2$ en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante teoría funcional de la densidad

El modelo molecular propuesto por Blas *et al.* [242] y comentado en la sección anterior de este capítulo es capaz de describir cualitativamente el comportamiento experimental de la adsorción de etano y etileno puros en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo no describe correctamente la isoterma de adsorción del etileno en  $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a condiciones de altas presiones. Este desacuerdo se debe a que el material real es heterogéneo, es decir, está formado por poros individuales de diferentes tamaños, distintas geometrías y su superficie presenta grupos químicos de naturaleza diferente. El modelo presentado en la sección 6.1 representa el material real mediante un único tamaño efectivo de poro. Al aumentar la presión lo suficiente este modelo de poro se satura antes que el material real, ya que éste último posee poros mayores donde las partículas adsorbidas se pueden acomodar con facilidad.

Para poder describir lo que ocurre en el sistema real de la manera más realista posible se debe tener en cuenta la polidispersidad de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En este trabajo se ha utilizado el modelo de poro independiente comentado en el capítulo 3 de esta tesis para describir  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este modelo representa el adsorbente real mediante un material poroso *efectivo* en el que todas las heterogeneidades se aproximan mediante una distribución de tamaños de poros. Esto supone que las diferentes geometrías y los distintos grupos químicos presentes en la superficie del material no se tienen en cuenta explícitamente, aunque se incorporan al modelo de forma implícita a través de la función de distribución de tamaños de poros.

El análisis mediante el uso del modelo de poro independiente requiere el conocimiento de una gran cantidad de isothermas de adsorción de nitrógeno a diferentes condiciones termodinámicas y tamaños de poros para evaluar la distribución de tamaños de poros del material real (ver capítulo 4 para más detalles). Se ha utilizado la misma estructura descrita en la sección anterior para modelar los poros individuales con diferentes diámetros de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Debido al elevado número de puntos de equilibrio necesarios para la obtención de la distribución de poros no es computacionalmente viable resolver el modelo propuesto mediante simulación molecular. Por este motivo se ha utilizado la teoría funcional de la densidad para obtener las isothermas de adsorción de nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a las condiciones experimentales.

El modelo de poro independiente se ha aplicado con éxito a la descripción del comportamiento de adsorción de nitrógeno en carbono [142–144]. Sin embargo existe un importante efecto molecular que no se puede tener en cuenta de forma explícita con este modelo: la conectividad de los poros que forman la red amorfa del material adsorbente. Gelb y Gubbins [266, 267] han propuesto recientemente un novedoso procedimiento de modelado molecular para el estudio de la adsorción en materiales porosos amorfos que *imita* el proceso de fabricación de los adsorbentes reales. Una de las principales conclusiones de Gelb y Gubbins es la existencia de un error sistemático en la caracterización de los materiales porosos al utilizar modelos en los que el adsorbente se representa mediante una colección

de cilindros no conectados (poros independientes). El trabajo de esta memoria constituye, por lo tanto, una primera aproximación a la caracterización de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para determinar de forma aproximada su estructura de poros.

### 6.2.1 Modelado de $\text{N}_2$ y poros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A continuación se detallan brevemente las características más importantes de las interacciones entre las moléculas que se encuentran en el interior de los poros de diferentes tamaños así como las de éstas con los iones de oxígeno de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### Modelo de nitrógeno

En el estudio de la adsorción de  $\text{N}_2$  en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  llevado a cabo en esta sección se ha utilizado el potencial Lennard-Jones para describir las interacciones fluido-fluido:

$$\phi_{ff}^{LJ}(r) = 4\epsilon_{ff} \left[ \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (6.7)$$

donde  $\sigma_{ff}$  y  $\epsilon_{ff}/k_B$  son los parámetros moleculares que caracterizan el potencial de interacción Lennard-Jones y  $r$  es la distancia entre pares de moléculas de nitrógeno. Se han elegido los valores de  $\sigma_{ff}$  y  $\epsilon_{ff}/k_B$  cuidadosamente para que el ajuste sea lo más realista posible. Se ha utilizado la teoría funcional de la densidad presentada en el capítulo 3 de esta memoria para encontrar los valores óptimos de los parámetros moleculares de interacción fluido-fluido que reproducen la densidad del líquido saturado experimental ( $0.02887 \text{ mol/cm}^3$ ) y la presión de saturación (1 atm) en el punto normal de ebullición a  $T=77.35\text{K}$ . Esta temperatura es la utilizada normalmente en los experimentos de adsorción para la caracterización de materiales adsorbentes con nitrógeno (ver capítulo 3). Los valores de los parámetros utilizados en este trabajo se encuentran en la tabla 6.3.

Hay que tener cuidado al utilizar estos valores en otras aplicaciones. El modelo de nitrógeno usado en este trabajo es demasiado simplificado como para que se pueda considerar un potencial general aplicable a otros problemas, ya que no tiene en cuenta la anisotropía ni las interacciones electrostáticas de la molécula real. Es de esperar que los efectos debidos a estas contribuciones microscópicas estén incluidos en los valores *efectivos* de los parámetros Lennard-Jones utilizados en esta memoria.

#### Interacciones sólido-fluido

Se ha utilizado el modelo presentado en la sección 6.1 para describir los poros individuales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de diferentes diámetros. Al igual que en el modelo preliminar [242], los iones  $\text{O}^{2-}$  se describen mediante esferas Lennard-Jones con parámetros moleculares efectivos que tienen en cuenta de manera implícita la presencia de los iones  $\text{Al}^{3+}$  en las posiciones intersticiales de los iones de oxígeno (ver sección 6.1). El potencial de interacción utilizado para describir las fuerzas nitrógeno-alúmina viene también dado por la ecuación (6.3). Los valores de los parámetros moleculares sólido-sólido son los mismos que en el caso anterior

(ver tabla 6.1). Para definir las interacciones sólido-fluido se han utilizado las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot,  $\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2$  y  $\epsilon_{sf} = \sqrt{\epsilon_{ss}\epsilon_{ff}}$  (los valores usados en la teoría funcional de la densidad son  $\sigma_{sf} = 3.544\text{\AA}$  y  $\epsilon_{sf}/k_B = 96.17\text{K}$ ).

El potencial sólido-fluido para cada tamaño de poro estudiado se ha calculado numéricamente antes de resolver las ecuaciones de la teoría funcional de la densidad. Aunque la teoría es válida para potenciales con cualquier simetría, es computacionalmente complejo resolver las ecuaciones si las interacciones sólido-fluido dependen de más de una variable. Por esta razón se ha promediado el potencial dado por la ecuación (6.3) sobre las direcciones angulares y de simetría de los cilindros. De este modo se obtiene un potencial con simetría cilíndrica que se puede resolver utilizando métodos convencionales [185].

### 6.2.2 Isotermas de adsorción en poros individuales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se ha resuelto el modelo propuesto en la sección 6.2.1 mediante la teoría funcional de la densidad propuesta por Kierlik y Rosinberg [162, 163] (capítulo 3) y se han calculado las isotermas de adsorción de nitrógeno en poros individuales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en un amplio rango de diámetros, desde  $H=5$  hasta  $128\text{\AA}$ . Para más detalle ver el trabajo de Blas *et al.* [268]. Los resultados obtenidos se han utilizado para determinar la función de distribución de tamaños de poros de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir de la isoterma de adsorción experimental de nitrógeno [269]. Dependiendo del rango de tamaño de poro considerado, se han observado diferentes comportamientos de adsorción. También se ha calculado la presión de condensación como función del tamaño de poro. En esta sección se discuten los resultados obtenidos para las isotermas modelo individuales. La interpretación de la distribución de tamaños de poros se presenta en la siguiente sección.

La presión de condensación, como función del tamaño de poro individual, es una propiedad muy importante que permite evaluar la validez del modelo de adsorción propuesto. Las ecuaciones del tipo Kelvin y otras basadas en teorías fenomenológicas se utilizan ampliamente para caracterizar la adsorción y la distribución de tamaños de poros de materiales adsorbentes reales. Estos modelos macroscópicos sobreestiman la presión a la que las superficies del poro se mojan (*wetting*) y aparece la condensación capilar en el sistema. Debido a esto los métodos tradicionales subestiman los tamaños de poros existentes en el adsorbente. Este tipo de ecuaciones tampoco predicen la existencia del mínimo en la presión de condensación al disminuir el tamaño de poro, que se produce por la presencia de microporos y ultramicroporos en el material.

La teoría funcional de la densidad, a diferencia de las ecuaciones del tipo Kelvin, es capaz de predecir el comportamiento correcto de la curva de presión de condensación frente al tamaño de poro presente en el adsorbente. Se ha obtenido esta magnitud en el rango de los tamaños de poro estudiados en esta memoria y los resultados se presentan en la figura 6.7. Los círculos representan las predicciones de la teoría funcional de la densidad y la curva discontinua es únicamente una guía para los ojos. Los resultados teóricos se han obtenido de diferente manera dependiendo del comportamiento de adsorción observado. Si existe

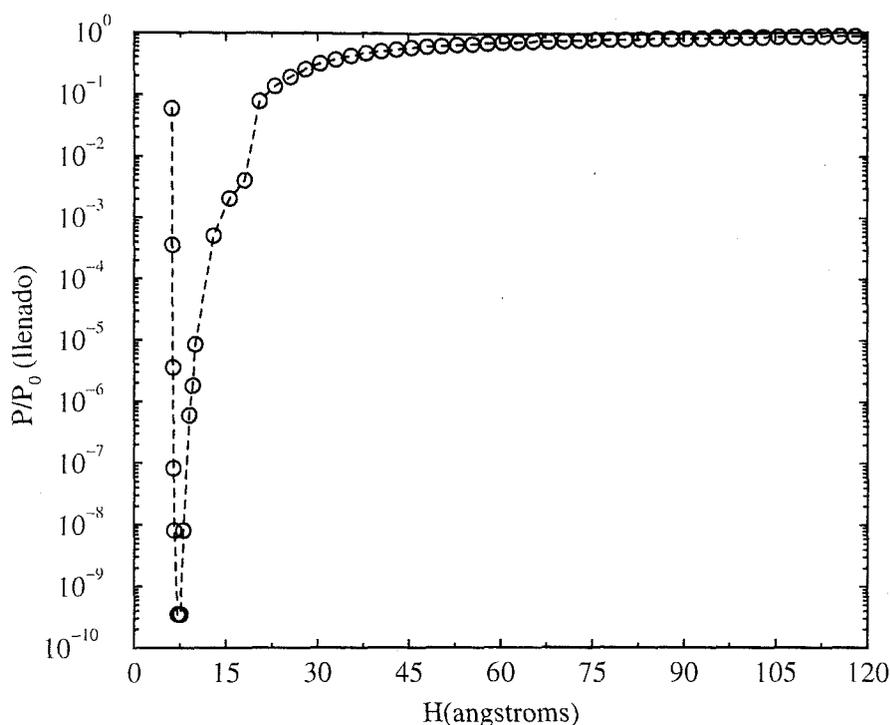


Figura 6.7: Presiones de llenado del nitrógeno en poros cilíndricos de alúmina a  $T=77.35K$  en función del tamaño de poro. Los círculos representan las predicciones de la teoría funcional de la densidad y la curva discontinua es una guía para los ojos.

condensación capilar, la presión de llenado es la que corresponde al punto de la transición líquido-vapor que tiene lugar en el interior del poro. Para los tamaños de poros que se llenan de forma continua, la presión capilar se ha estimado a partir del punto de inflexión de la isoterma de adsorción. Como se puede observar en la figura 6.7 la presión de llenado decrece conforme el tamaño de poro disminuye. Este efecto se produce debido al aumento de las contribuciones sólido-fluido frente a las fluido-fluido, cuya importancia disminuye conforme el poro se hace más estrecho. Esta disminución de la presión de llenado continúa hasta que se alcanza un mínimo a partir del cual la presión aumenta. La aparición de este cambio de comportamiento se debe al solapamiento del mínimo de potencial asociado a la pared, tal y como se aprecia en la figura 6.8. Se ha obtenido una presión de llenado mínima de  $P_{min}/P_0=10^{-8}$ . Este resultado indica la mínima presión experimental que se debe utilizar para poder caracterizar el rango completo de llenado en todos los tamaños de poros existentes en el material.

Se ha investigado el comportamiento de la adsorción de nitrógeno en diferentes rangos de tamaño de poro. Se presenta a continuación los distintos tipos de isotermas de adsorción obtenidos que corresponden a condensación capilar, transición de capas 0→1 y adsorción con llenado continuo.

Se ha estudiado la isoterma de adsorción de un poro cilíndrico de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un diámetro de  $H=40\text{Å}$ . Este tamaño de poro cae dentro del rango de mesoporo y exhibe un comportamiento tipo IV en el esquema de clasificación de la IUPAC [126]. El com-

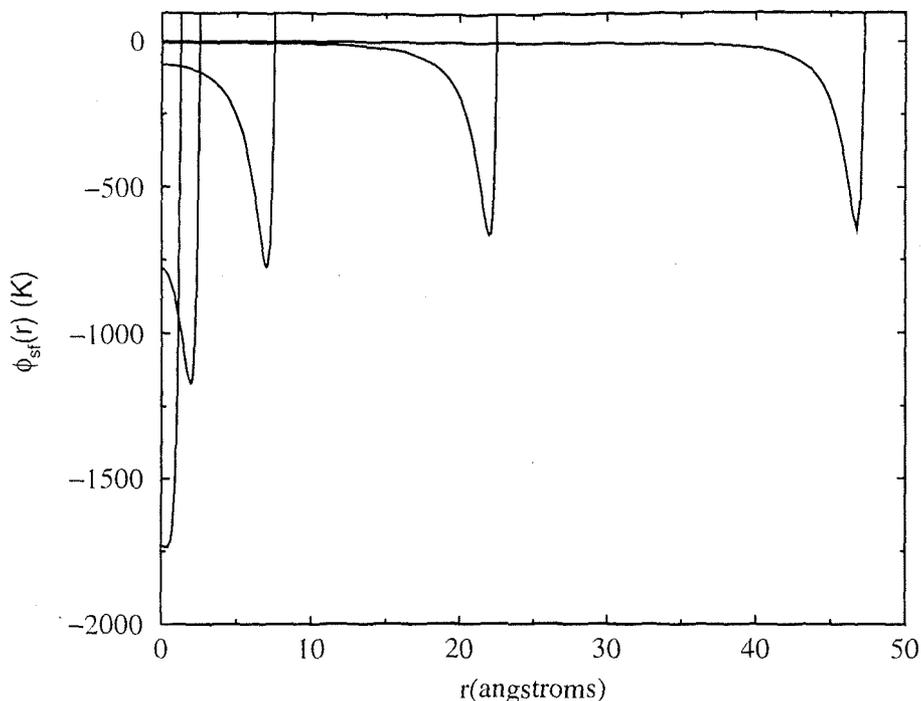


Figura 6.8: Potencial de interacción sólido-fluido para el nitrógeno en el interior de poros cilíndricos de alúmina de diferentes diámetros:  $H=100.5, 50.5, 20.5, 10.5$  y  $8\text{\AA}$ .

portamiento IV aparece en sistemas con fuertes interacciones sólido-fluido e incluye ciclos de histéresis en la isoterma de adsorción (se obtienen diferentes isotermas de adsorción dependiendo de la dirección en la que se recorre la curva). La figura 6.9(a) muestra la densidad reducida media en el interior del poro frente a la presión reducida del nitrógeno homogéneo. Esta isoterma de adsorción, que presenta un ciclo de histéresis, se ha obtenido del siguiente modo: se resuelve la ecuación correspondiente mediante un perfil de la densidad inicial. Las adsorciones correspondientes a presiones mayores se obtienen utilizando como perfil inicial en el proceso de iteración el perfil de equilibrio de la presión inferior. Cuando se alcanza la presión de saturación en el fluido homogéneo,  $P/P_0 = 1$ , se recorre la isoterma en sentido inverso (disminuyendo la presión) utilizando el mismo procedimiento que en sentido ascendente. De este modo, como se aprecia en la figura 6.9(a), se obtienen diferentes isotermas de adsorción al aumentar y disminuir la presión, tal y como se encuentra experimentalmente para este tipo de poros. En la región de presiones donde aparecen las dos ramas de la isoterma existen dos perfiles de la densidad de equilibrio, asociados a la histéresis termodinámica de la condensación capilar. Para obtener la isoterma de adsorción estable se debe calcular la función gran energía potencial,  $\Omega[\rho]$ . La figura 6.9(b) muestra  $\Omega$  como función de la presión reducida del nitrógeno homogéneo. Los círculos representan las predicciones de la ecuación a las presiones reducidas evaluadas y las líneas discontinuas son guías para los ojos. Claramente se pueden apreciar las dos ramas de  $\Omega$  asociadas a la adsorción y desorción del poro. Siguiendo las condiciones de equilibrio que impone la termodinámica, la presión a la que tiene lugar la condensación capilar es aquella en la que

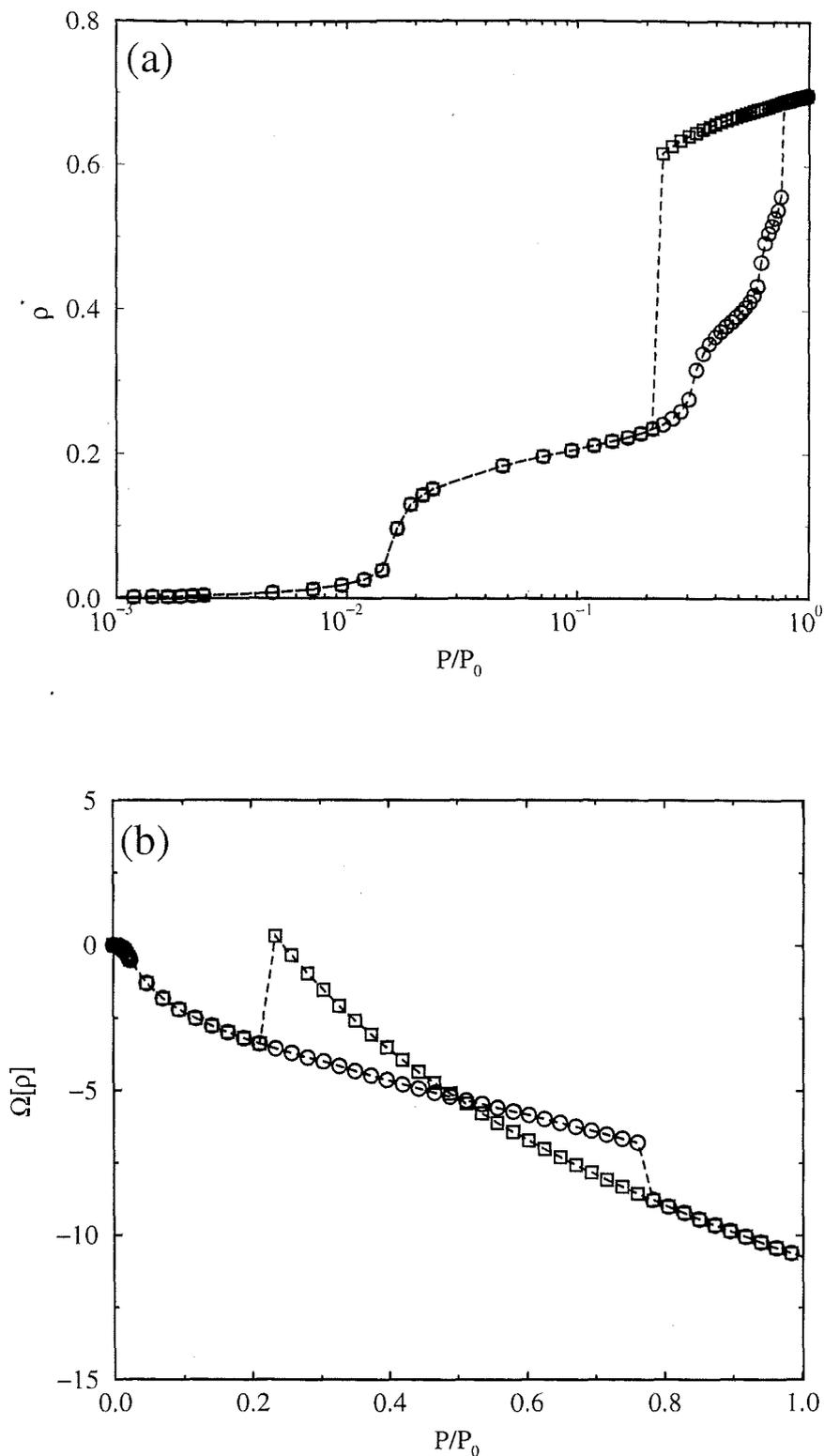


Figura 6.9: (a) Isotherma de adsorción y (b) energía gran potencial del nitrógeno en un poro de alúmina ( $H=40\text{\AA}$ ) a  $T=77.35\text{K}$  obtenidas aumentando y disminuyendo la presión del sistema. Los símbolos representan las predicciones de la teoría funcional de la densidad al aumentar (círculos) y disminuir (cuadrados) la presión del sistema y las curvas discontinuas son sólo guías para los ojos.

las dos ramas de la isoterma de adsorción poseen la misma función gran potencial<sup>2</sup>. De este modo la isoterma de adsorción es la combinación de dos ramas, de tal manera que  $\Omega$  es mínima en todo el rango de presiones reducidas.

La figura 6.10(a) muestra la isoterma de adsorción estable para el caso del poro individual anterior. También se han obtenido los perfiles de la densidad del nitrógeno en el interior del cilindro a diferentes presiones a lo largo de la isoterma de adsorción. Los números que aparecen en la figura corresponden a los puntos de equilibrio donde se han evaluado y mostrado (figura 6.10(b)) sus correspondientes perfiles de la densidad. En el punto 1 únicamente se ha formado una monocapa de moléculas. Al aumentar la presión del fluido se van formando capas adicionales (punto 2) hasta que se alcanza la condensación capilar. El punto 3 representa la presión más alta a la que las moléculas de nitrógeno pueden exhibir fase estable gaseosa en el interior del poro, tal y como se muestra en la figura 6.10(b). Por encima de la presión de condensación el nitrógeno adsorbido presenta un comportamiento líquido y un aumento de la presión únicamente produce una compresión de las moléculas de nitrógeno en las diferentes capas formadas en el interior del poro (ver perfiles 4 y 5 de la figura 6.10(b)).

Se ha comprobado que la presión de condensación aumenta conforme se incrementa el diámetro del poro debido a que el comportamiento en el interior es más similar al del fluido en un medio homogéneo (ver el potencial de interacción sólido-fluido para  $H$  grandes en la figura 6.8). También se ha verificado que la presión de condensación decrece cuando disminuye el tamaño del poro. Este hecho está directamente relacionado con la reducción de la región cuasihomogénea del centro del poro, lo que produce una intensificación de la adsorción (ver figura 6.8).

Se ha estudiado la isoterma de adsorción y los perfiles de la densidad de un tamaño de poro inferior,  $H=10\text{Å}$ . Este tamaño, en el rango de microporos según la clasificación de la IUPAC [126], exhibe una transición  $0 \rightarrow 1$ . Este tipo de isotermas de adsorción se caracterizan por un llenado continuo a bajas presiones, tal y como aparece en la figura 6.11(a) (punto 1). En el punto 2 tiene lugar la transición en la capa que se caracteriza por un llenado del poro abrupto (punto 3) a partir de una capa incompleta (punto 2). Este proceso se ve corroborado por los perfiles de la densidad que se pueden observar en la figura 6.11(b), donde una capa incompleta se condensa repentinamente. Se cree que este tipo de transición se debe a un proceso de adsorción cooperativo que tiene lugar únicamente en este rango de tamaños de poros. Este fenómeno está causado por la proximidad de las capas adsorbidas en la geometría cilíndrica, lo que permite una transición de fase energéticamente favorable al contrario de lo que ocurre en el llenado continuo de las monocapas en las isotermas tipo I.

También se ha obtenido con detalle el comportamiento de la adsorción de nitrógeno en un poro cilíndrico más estrecho que el anterior ( $H=7\text{Å}$ ). La figura 6.12(a) muestra la

---

<sup>2</sup>Esta condición,  $\Omega^l[\rho] = \Omega^g[\rho]$ , es la extensión al caso de fluidos inhomogéneos de la igualdad de potencial químico entre las fases líquida y vapor que existe en fluidos homogéneos.

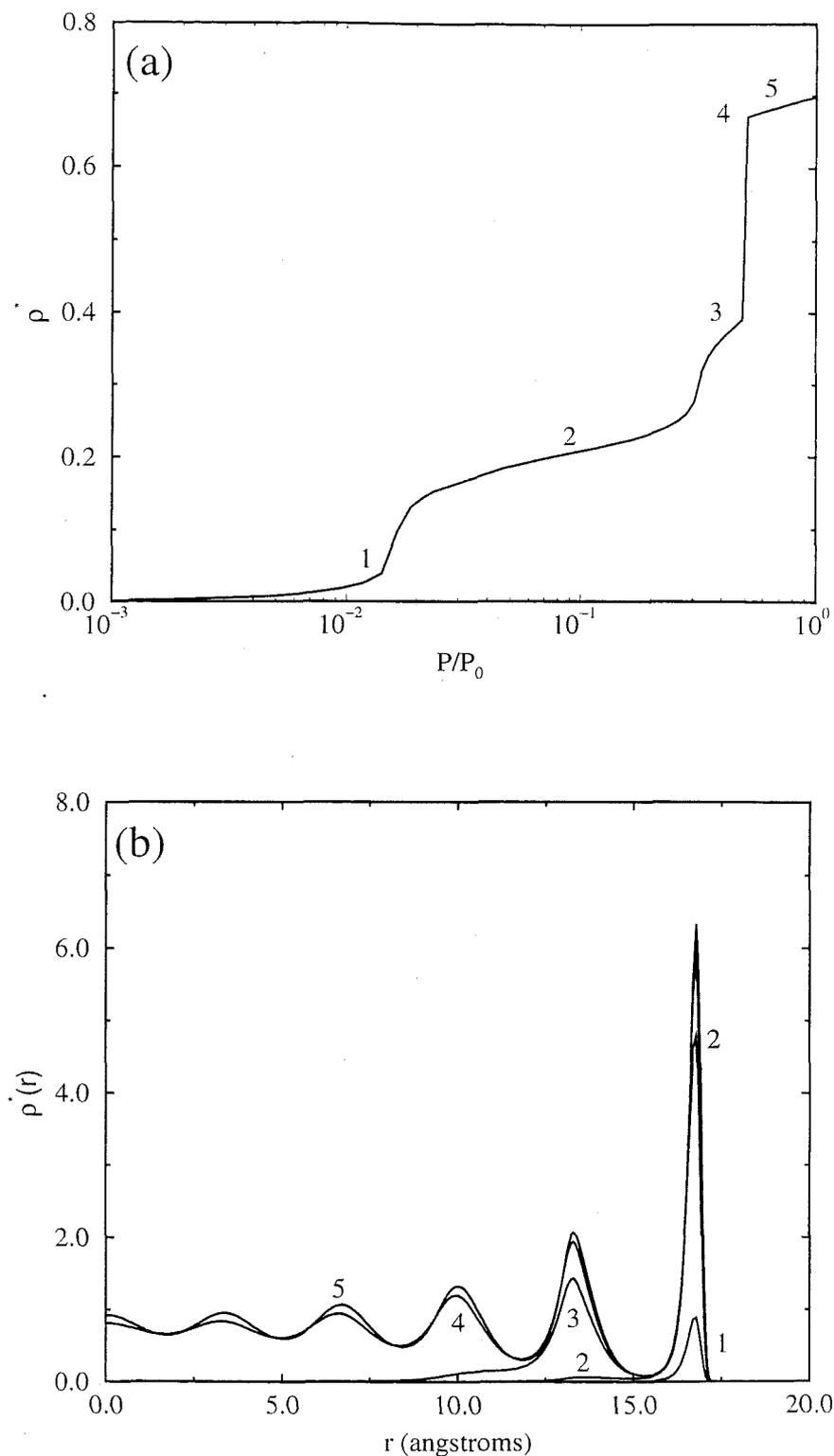


Figura 6.10: (a) Isotherma de adsorció estable y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno adsorbido en un poro de alúmina ( $H=40\text{\AA}$ ) a  $T=77.35\text{K}$  obtenidos mediante la teoría funcional de la densidad. Los números representan puntos de equilibrio, a diferentes presiones, a lo largo de la isoterma de adsorción. Los perfiles mostrados en (b) corresponden a los números indicados en (a).

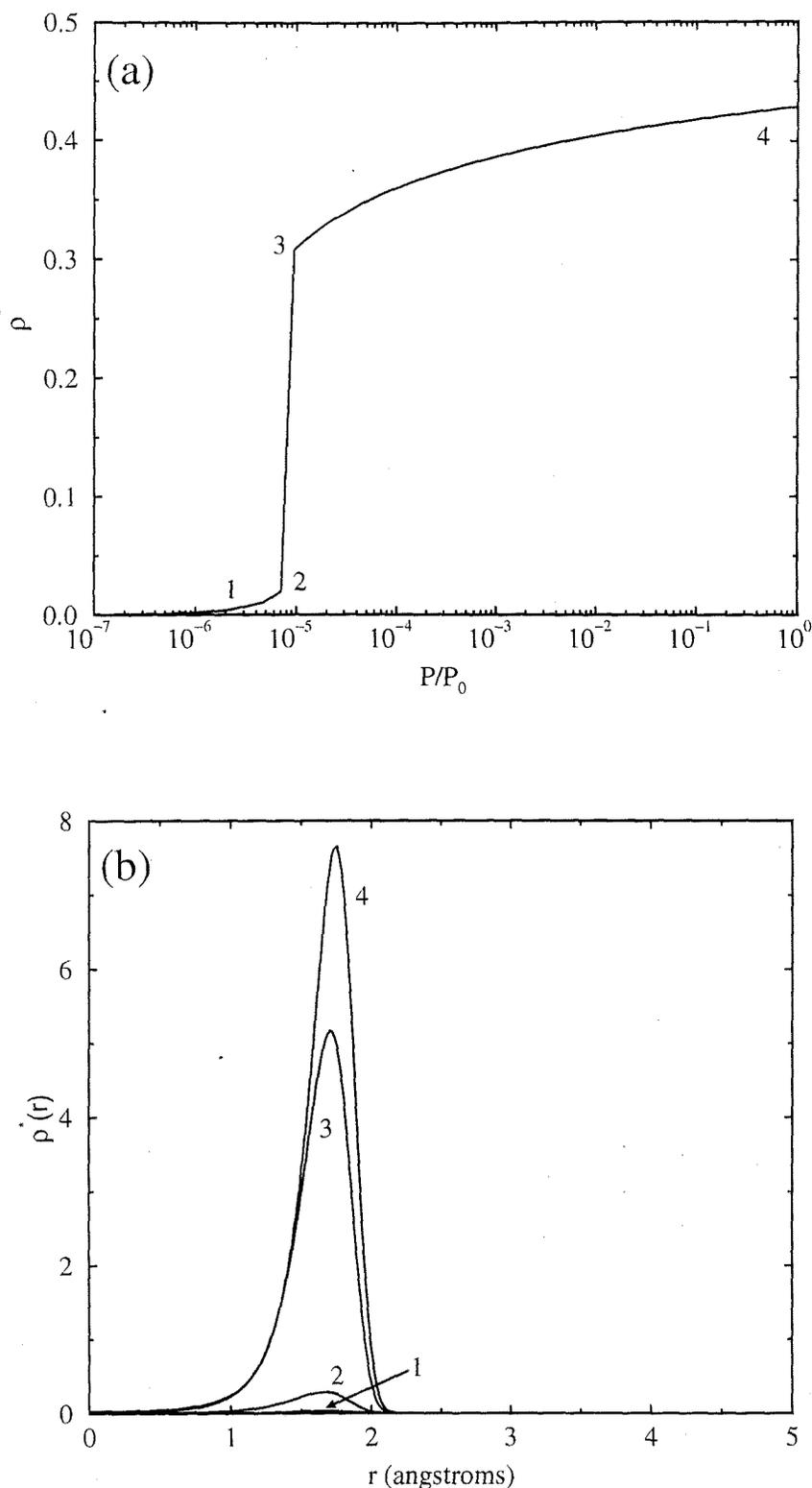


Figura 6.11: (a) Isotherma de adsorción y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno en un poro de alúmina con  $H=10\text{\AA}$  a  $T=77.35\text{K}$  obtenidos mediante la teoría funcional de la densidad. Los números en ambas figuras indican puntos de equilibrio a lo largo de la isoterma de adsorción.

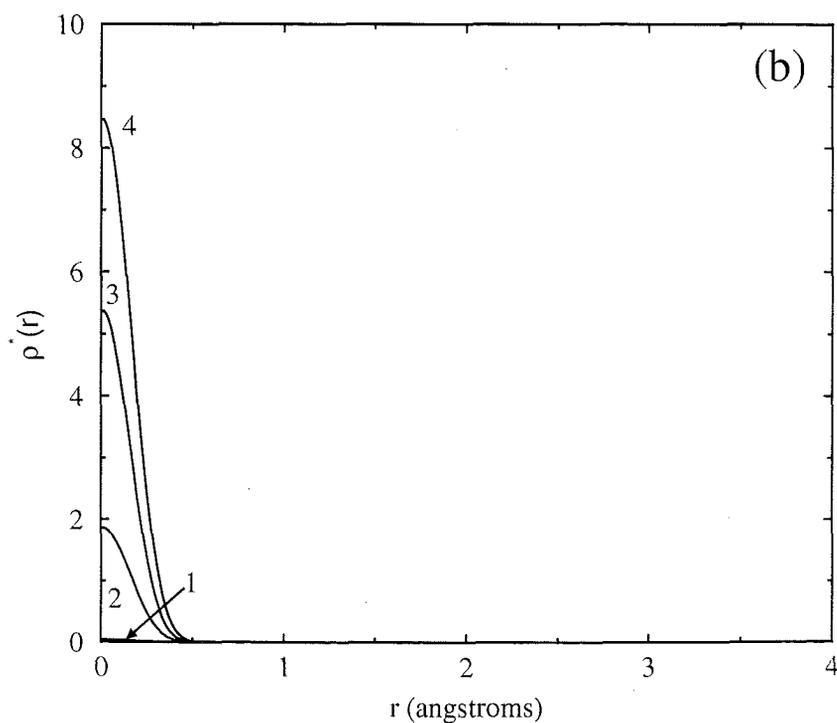
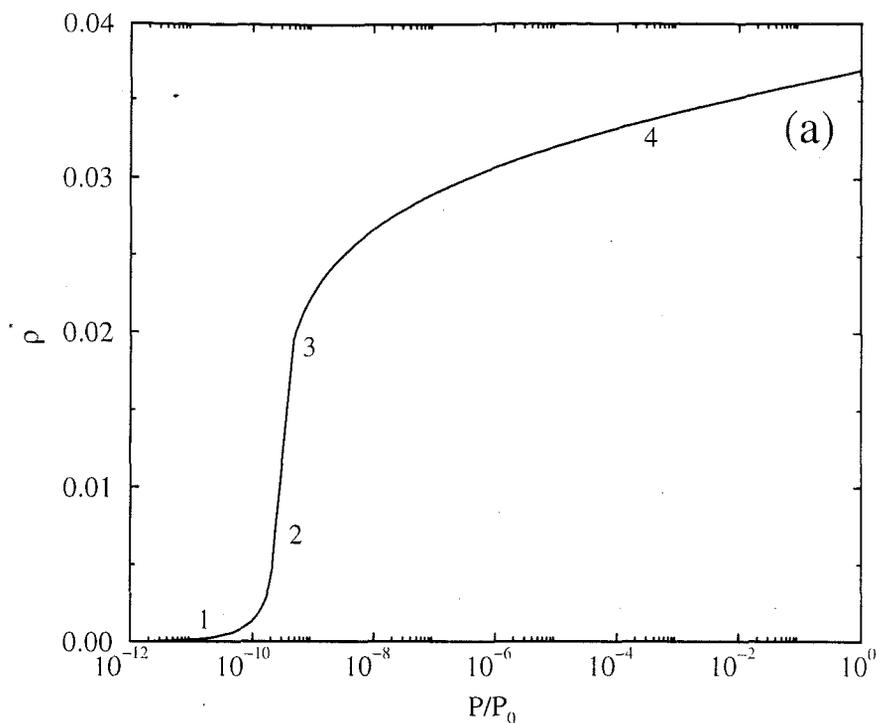


Figura 6.12: (a) Isotherma de adsorción y (b) perfiles de la densidad del nitrógeno en el interior de un poro de alúmina con  $H=7\text{\AA}$  a  $T=77.35\text{K}$ . Las curvas son las predicciones de la teoría funcional de la densidad y los números indican puntos de equilibrio a lo largo de la isoterma de adsorción donde se han calculado los perfiles de la densidad.

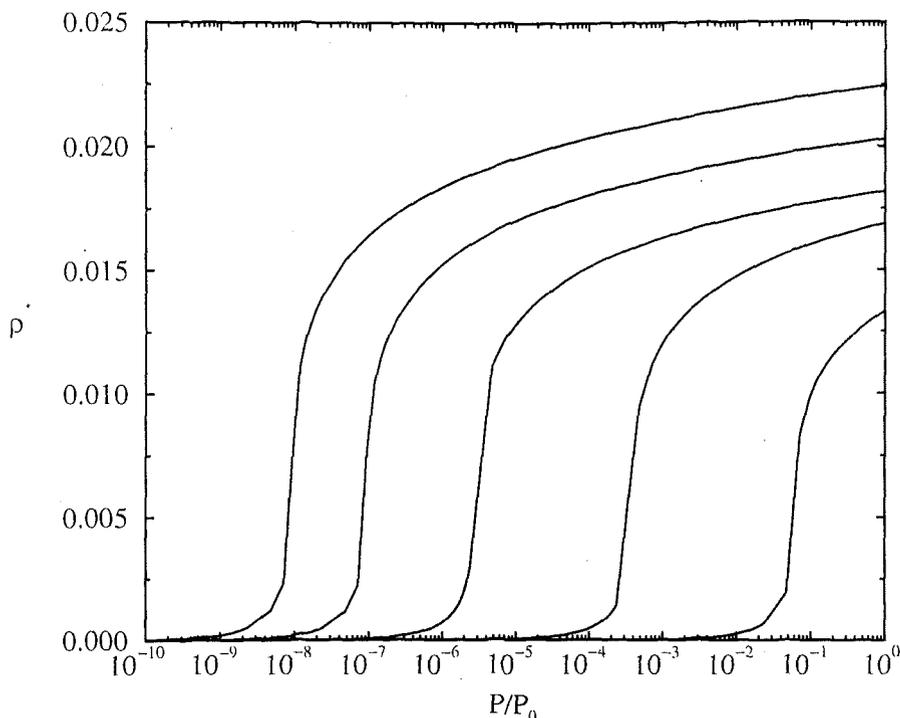


Figura 6.13: Isothermas de adsorción de nitrógeno en poros de diferentes diámetros a  $T=77.35\text{K}$  predichas por la teoría funcional de la densidad. Todos los tamaños de poros se encuentran en la región de ultramicroporos. Los diámetros son, desde altas a bajas presiones,  $H=6.1, 6.2, 6.3, 6.4$  y  $6.5\text{Å}$ . En todos los casos se produce un *aumento* de la presión de llenado al disminuir el tamaño de poro.

isoterma de adsorción de nitrógeno de este poro. El sistema, a estas condiciones, muestra un llenado continuo al aumentar la presión del *bulk*. También se han mostrado los perfiles de la densidad del nitrógeno dentro del poro a diferentes valores de la presión del *bulk* (figura 6.12(b)). Este comportamiento es debido a que el volumen disponible para las moléculas de nitrógeno es demasiado pequeño como para permitir la adsorción de más de una capa de partículas. La forma de la curva presentada en la figura 6.12(a) es semblante a la de la isoterma tipo I de la IUPAC [126], característica de la adsorción en microporos, aunque en esta representación se utiliza una gráfica con escala lineal en el eje de la presión en lugar de logarítmica.

Se ha estudiado el comportamiento de la adsorción para poros con diámetros inferiores a  $10\text{Å}$  en los que se produce un aumento de la presión de condensación al disminuir el tamaño de poro individual. La figura 6.13 muestra los resultados obtenidos para cinco tamaños diferentes de poros. Como se puede observar todas las isotermas presentan un llenado continuo. Al igual que en el caso  $H=7\text{Å}$ , la forma de las isotermas recuerda las del tipo I de la clasificación de la IUPAC. Al disminuir el tamaño de los poros se produce un aumento de la presión de condensación, que viene dado por el corrimiento hacia presiones reducidas próximas a la unidad de los puntos de inflexión de las diferentes isotermas. Este efecto, ya observado anteriormente, se debe al solapamiento del potencial de interacción

sólido-fluido (ver figura 6.8). La densidad del nitrógeno adsorbido es menor conforme el diámetro de poro disminuye.

Por último se muestran en las figuras 6.14(a) y 6.14(b) algunas de las isothermas de adsorción que se han utilizado para obtener la función de distribución de tamaños de poros (ver sección 6.3). En la figura 6.14(a) se pueden observar las isothermas de adsorción de nitrógeno en poros individuales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de diámetros  $H=8, 18, 28, 38, 48$  y  $58\text{\AA}$ . Los símbolos corresponden a las predicciones de la teoría funcional de la densidad para los tamaños estudiados y las líneas discontinuas son simplemente una guía para los ojos<sup>3</sup>. Como se puede apreciar en la figura 6.14(a) las isothermas correspondientes a los dos primeros tamaños de poros presentan un llenado continuo, mientras que el resto exhiben condensación capilar (isothermas tipo IV de la clasificación de la IUPAC). Se puede observar también claramente como la presión de condensación se desplaza hacia presiones mayores al aumentar el diámetro, produciéndose un aumento de la densidad del poro condensado. La figura 6.14(b) muestra las isothermas de adsorción del nitrógeno en mesoporos (comportamiento tipo IV). Se ha comprobado que en los poros con tamaños grandes se pueden formar varias capas llenas de moléculas adsorbidas antes de que se produzca la condensación capilar. Al igual que ocurre en la figura anterior, al aumentar el diámetro de los cilindros se produce un incremento de la densidad en el interior del poro y de la presión a la que tiene lugar la condensación capilar. Por último mencionar que a medida que crece  $H$  el valor de la presión de condensación se aproxima a la unidad, es decir, a la presión de condensación del nitrógeno en el *bulk*. Esto es así porque para tamaños de poros grandes las interacciones fluido-fluido se hacen más importantes frente a las sólido-fluido y el comportamiento en el interior del poro es muy similar al de un fluido en su fase homogénea.

### 6.3 Análisis de la distribución de tamaños de poros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para obtener la función de distribución de tamaños de poros es preciso resolver la integral de adsorción dada por (3.5). Esta expresión constituye una ecuación integral de Fredholm inhomogénea de primera especie [185]. La solución de este tipo de ecuaciones es muy complicada, especialmente para el caso en que se conoce el término independiente únicamente en un número finito de puntos (a las presiones a las que se ha obtenido experimentalmente la adsorción de nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). En estos casos es posible encontrar multitud de soluciones para  $f(H)$ , muy diferentes entre sí, que satisfagan la igualdad dentro de un determinado margen de error [185]. No existe un procedimiento general para resolver este tipo de problemas *patológicos*, aunque generalmente se suele transformar la ecuación en un problema de minimización de la función que define las diferencias entre la presión experi-

---

<sup>3</sup>Las isothermas de adsorción mostradas en las figuras 6.14(a) y 6.14(b), igual que el resto de las utilizadas para la determinación de la distribución de tamaños de poros, se han evaluado únicamente a las presiones experimentales en las que se ha obtenido la isoterma experimental del nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para más detalles ver la sección siguiente.

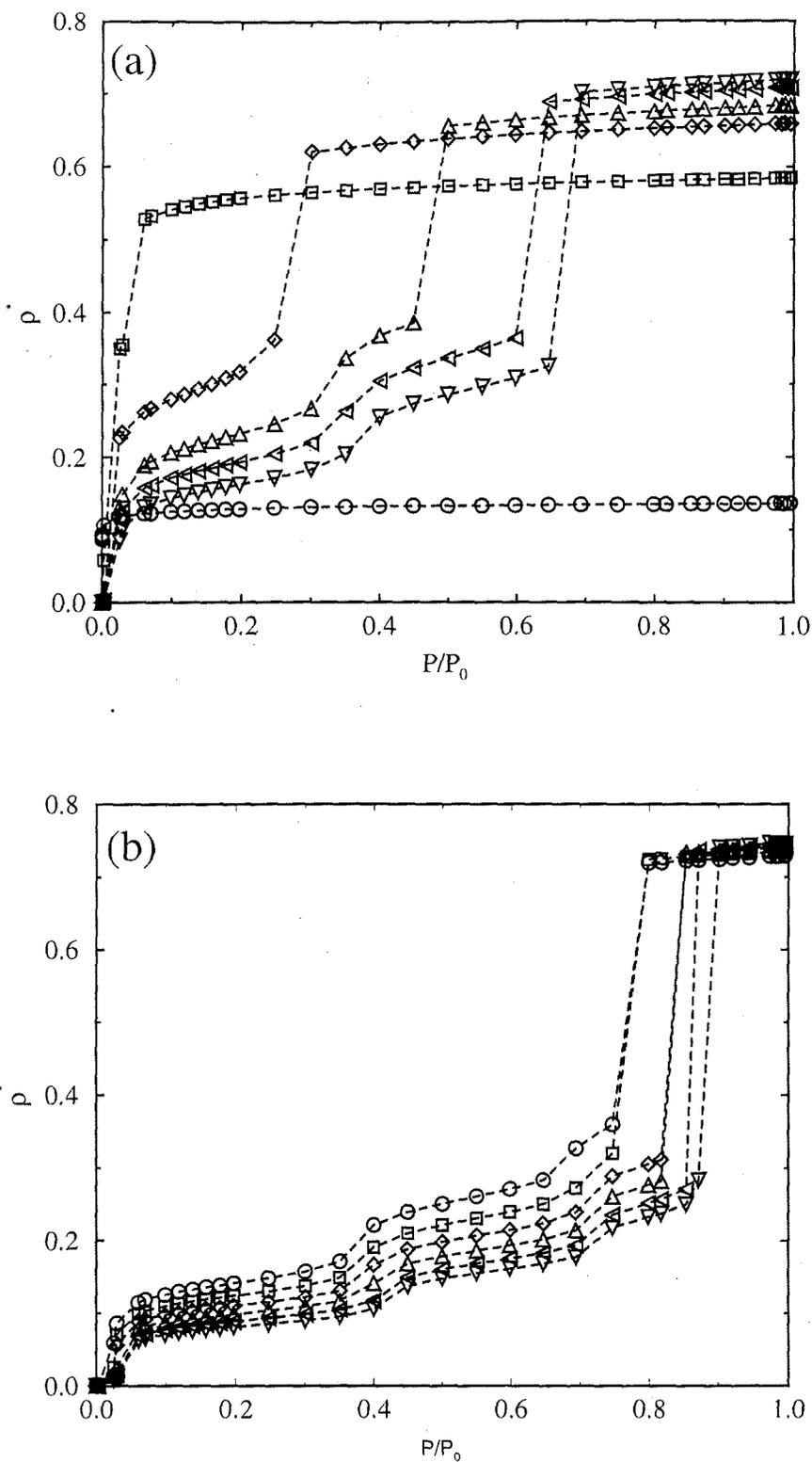


Figura 6.14: Isothermas de adsorción del nitrógeno en poros cilíndricos de alúmina a  $T=77.35\text{K}$  para diferentes tamaños de poros. (a)  $H=8$  (círculos),  $18$  (cuadrados),  $28$  (rombos),  $38$  (triángulos arriba),  $48$  (triángulos izquierda) y  $58\text{\AA}$  (triángulos abajo). (b)  $H=68$  (círculos),  $78$  (cuadrados),  $88$  (rombos),  $98$  (triángulos arriba),  $108$  (triángulos izquierda) y  $118$  (triángulos abajo).

mental y el integrando a diferentes presiones estudiadas. En esta memoria se presentan los resultados obtenidos para la función de distribución de tamaños de poros de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al aplicar este procedimiento.

Antes de resolver directamente la ecuación por el método descrito en el párrafo anterior es necesario reescribir la integral de adsorción de una manera más práctica. La ecuación (3.5) se puede discretizar de la siguiente forma:

$$\Gamma^{exp}(P_i) = \sum_{j=1}^{n_{poros}} \rho(H_j, P_i) f(H_j) \Delta H_j \quad (6.8)$$

donde el índice  $j$  representa los diferentes tamaños de poros considerados,  $\rho(H_j, P_i)$  es la adsorción de nitrógeno en un poro cilíndrico de tamaño  $H_j$  a la presión  $P_i$ ,  $f(H_j)$  la función de distribución para el tamaño  $H_j$ ,  $\Delta H_j$  el espaciado escogido para resolver numéricamente la integral de adsorción y  $n_{poros}$  el número de puntos de integración. La ecuación (6.8) representa en realidad un conjunto de ecuaciones con  $i = 1, n_{exp}$ , donde  $n_{exp}$  es el número de presiones experimentales en las que se ha evaluado  $\Gamma$ . Como es habitual la ecuación (6.8) se resuelve a  $T=77.35\text{K}$ , la temperatura de saturación del nitrógeno homogéneo a condiciones normales de presión.

El problema de obtener  $f(H)$  se reduce entonces a resolver el conjunto de ecuaciones dadas por (6.8) respecto a la función de distribución de tamaños de poros evaluada en diferentes puntos  $H_j$ . Para ello, como en otros trabajos de la literatura [142–144] se propone una forma funcional plausible para la función  $f(H)$  que depende de un cierto número de parámetros que definen la estructura de la función. Para determinar los valores de estos parámetros se utiliza un algoritmo de minimización que asegure el mejor ajuste a los datos experimentales de la adsorción de nitrógeno. Esto permite escribir la ecuación integral en forma de una función objetivo dependiente de los parámetros que caracterizan la función de distribución:

$$F = \sum_{i=1}^{n_{exp}} \left\{ \Gamma^{exp}(P_i) - \sum_{j=1}^{n_{poros}} \rho(H_j, P_i) f(H_j) \Delta H_j \right\}^2 \quad (6.9)$$

donde  $n_{exp}$  es el número de presiones experimentales medidas en la isoterma de adsorción.  $F$  es la función objetivo a minimizar que depende de los parámetros de la función  $f(H)$ . En este trabajo  $n_{poros} = 50$  y  $n_{exp} \approx 40$ , lo que asegura que la ecuación integral se puede resolver por este método [142–144].

La estructura de poros individuales no conectados viene descrita por la función de distribución de tamaños de poros  $f(H)$ . Esta función debe ser positiva en todo el rango de tamaños de poros considerados en el análisis. Para el caso de materiales adsorbentes amorfos como la alúmina es plausible suponer que la función  $f(H)$  es continua para todos los valores de  $H$ . Se han utilizado en la literatura diversas funciones para modelizar la estructura de este tipo de adsorbentes, entre ellas la distribución gamma y la logarítmica normal [142–144]. En este trabajo se ha decidido usar la función de distribución logarítmica

normal, que se define de la forma:

$$f(H) \doteq \sum_{k=1}^m \frac{\alpha_k}{\gamma_k H (2\pi)^{1/2}} \exp \left\{ \frac{-(\ln H - \beta_k)^2}{2\gamma_k^2} \right\} \quad (6.10)$$

donde  $k$  representa cada modo (pico),  $m$  es el número de modos de la distribución y  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$  y  $\gamma_k$  son parámetros que definen la amplitud, valor medio y dispersión del modo  $k$  respectivamente. Estos parámetros, tratados como ajustables, poseen unos valores óptimos que describen la isoterma de adsorción de nitrógeno experimental de la mejor forma posible. El número de modos de la función es arbitrario siempre que  $f(H)$  contenga la suficiente flexibilidad. En la práctica, el número de modos  $m$  está directamente relacionado con el número de puntos de inflexión que presenta la isoterma de adsorción experimental. En este trabajo se han utilizado dos valores distintos,  $m = 2$  y  $m = 3$ .

Para determinar la función  $f(H)$  de la alúmina mediante el procedimiento indicado anteriormente es preciso conocer, además de la isoterma de adsorción experimental, las isotermas de adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos individuales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con los tamaños considerados en la ecuación (6.9). Para ello se han utilizado las isotermas presentadas en la sección anterior y obtenidas mediante la aplicación de la teoría funcional de la densidad [268]. El número de puntos experimentales en los que se ha determinado la isoterma de adsorción experimental y de tamaños de poros considerados (50 tamaños diferentes que van desde los 8 hasta los 128Å en intervalos de 2.5Å) se encuentran dentro del límite considerado como aceptable para que el proceso de optimización pueda llevarse a cabo [142].

## Distribución de tamaños de poros con tres modos

Se ha usado el método de Marquart-Levenberg [185] para resolver el problema de optimización no lineal planteado en la ecuación (6.9). Los valores de los parámetros obtenidos en este trabajo al utilizar tres modos en la función  $f(H)$  se presentan en la tabla 6.3. La figura 6.15 muestra las isotermas de adsorción del nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $T=77.35\text{K}$ . Los círculos son los resultados experimentales tomados de la literatura [269], los cuadrados representan las predicciones obtenidas en el ajuste de los datos proporcionados por la teoría funcional de la densidad y las líneas discontinuas son únicamente guías para los ojos. Como se aprecia en la figura el modelo de poro independiente junto con la teoría funcional de la densidad de Kierlik y Rosinberg son capaces de describir la isoterma de adsorción en todo el rango de presiones experimentales, especialmente a presiones altas. El acuerdo entre ambos resultados es excelente. Las desviaciones existentes entre los datos experimentales y las predicciones de la teoría pueden deberse a diferentes causas: el modelo de poro independiente no tiene en cuenta la conectividad entre los poros, la teoría funcional de la densidad de Kierlik y Rosinberg, como todos los funcionales que existen en la actualidad, no describe correctamente el comportamiento de un fluido unidimensional (en poros estrechos el sistema se comporta como un fluido con una única dimensión), la aproximación de

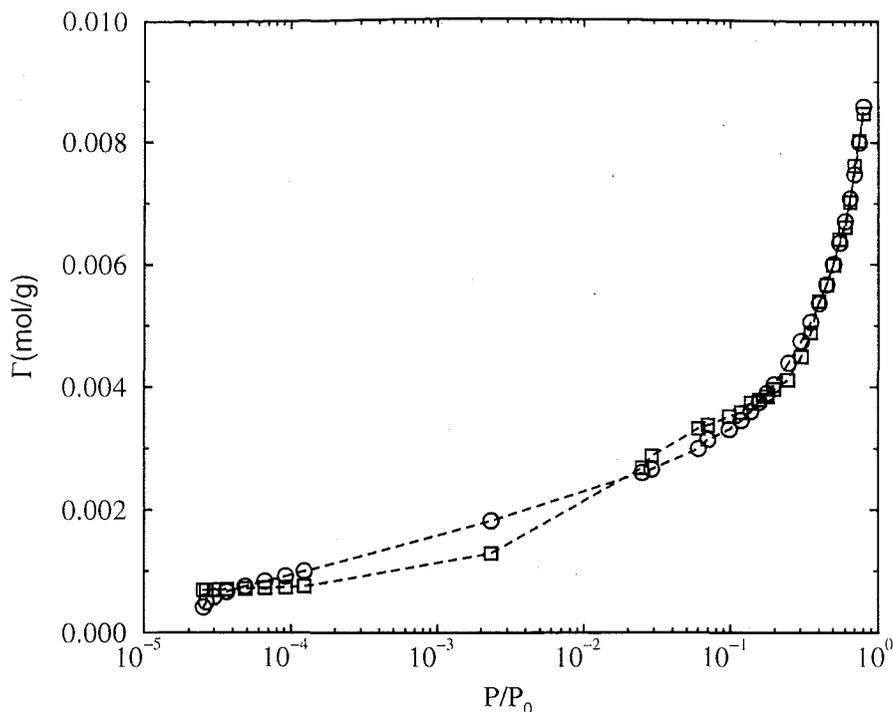


Figura 6.15: Isotherma de adsorción de nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales y los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros trimodal. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.

campo medio utilizada en la teoría sobreestima la temperatura crítica real del nitrógeno en su fase homogénea, etc.

La isoterma de adsorción de la figura anterior se ha obtenido al utilizar las isothermas modelos de la sección 6.2 y la función de distribución de tamaños de poros trimodal calculada en el ajuste. Como se puede apreciar en la figura 6.16 esta función posee tres picos bien diferenciados que se extienden en un amplio rango de tamaños de poros. La región más amplia y con mayor peso es la que corresponde al rango de mesoporos y que está representada por un pico ancho centrado alrededor de los 38.375Å. Esta contribución a la distribución de tamaños es de esperar debido a la forma de la isoterma de adsorción experimental del nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y a la información estructural de que se dispone [269]. Existen otros dos máximos en la función de distribución, uno centrado en torno a

$k$	$\alpha_k$	$\beta_k$	$\gamma_k$	$c_k(\text{cm}^3/\text{g})$
1	0.007028	2.076096	0.003014	0.007853
2	0.033092	2.602403	0.018584	0.033092
3	0.292874	3.829773	0.439148	0.290053

Tabla 6.3: Valores óptimos de los parámetros que definen la función de distribución logarítmica normal con tres modos. Las constantes  $c_k$  representan las áreas asociadas a cada uno de los picos y representan el volumen del conjunto de poros integrantes de cada modo de la distribución.

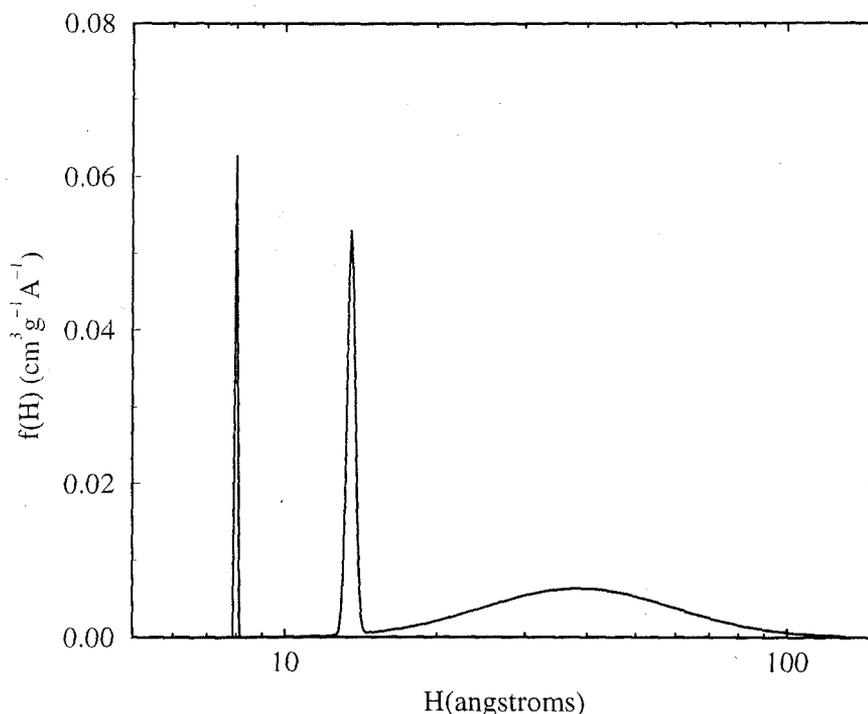


Figura 6.16: Distribución de tamaños de poros trimodal de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando la teoría funcional de la densidad.

los  $8\text{\AA}$  (región de ultramicroporos) y el otro alrededor de los  $13.5\text{\AA}$  (región de microporos) aproximadamente. Es importante mencionar que la función  $f(H)$  obtenida en este trabajo es *efectiva*, ya que como se ha comentado existen multitud de efectos microscópicos que no se han modelado explícitamente. El procedimiento, y por lo tanto los resultados obtenidos, deben considerarse como un primer paso hacia una mayor comprensión de la estructura compleja de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Una de las ventajas de las teorías basadas en una visión microscópica del sistema frente a los experimentos y modelos macroscópicos es que en ocasiones se pueden estudiar por separado los diferentes efectos que producen sobre un determinado comportamiento. En este caso se han analizado las contribuciones de los diferentes tamaños de poros que forman la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $T=77.35\text{K}$ . Esto permite conocer a qué presiones contribuyen mayoritariamente determinados tamaños de poros. Puesto que  $f(H)$  es una función trimodal es posible expresarla, según la ecuación (6.10), de la forma:

$$f(H) = f^{(1)}(H) + f^{(2)}(H) + f^{(3)}(H) \quad (6.11)$$

donde  $f(H)$  es la distribución completa y  $f^{(i)}$ , con  $i = 1, 2, 3$ , representan los picos de  $f(H)$  correspondientes a los modos  $i$  de la distribución. Puesto que la integral de adsorción es lineal respecto a la función  $f(H)$  (ecuaciones (3.5) y (6.8)), la adsorción completa se expresa de la forma:

$$\Gamma(P) = \Gamma^{(1)}(P) + \Gamma^{(2)}(P) + \Gamma^{(3)}(P) \quad (6.12)$$

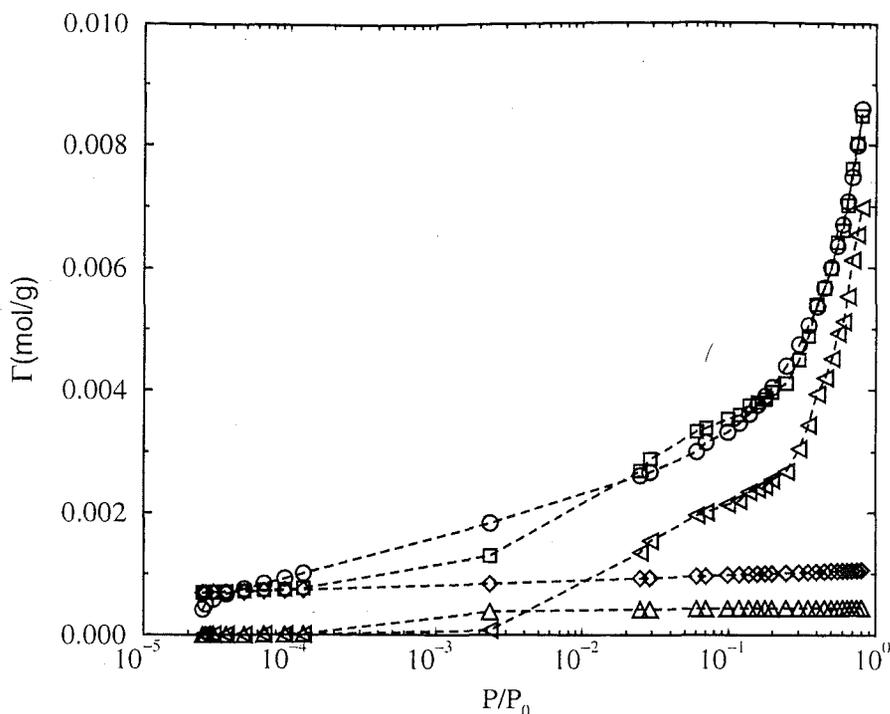


Figura 6.17: Isothermas de adsorción de nitrógeno total y parciales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados los resultados predichos por la teoría y el resto de símbolos son las isothermas parciales correspondientes a los modos centrados en 8Å (rombos), 13.5Å (triángulos arriba) y 38.375Å (triángulos izquierda). Las curvas discontinuas son una guía para los ojos.

donde la adsorción total,  $\Gamma(P)$ , es igual a la suma de las contribuciones parciales a la adsorción,  $\Gamma^{(i)}(P)$  ( $i = 1, 2, 3$ ), debidas a cada uno de los distintos modos  $i$  de la distribución de tamaños de poros.

En la figura 6.17 aparece la isoterma de adsorción total junto con las contribuciones parciales asociadas a cada modo. Por comparación también se muestra la isoterma de adsorción experimental. Los círculos son los resultados experimentales, los cuadrados la isoterma total y los rombos, triángulos arriba y triángulos izquierda representan las isothermas parciales correspondientes a los modos de la distribución centrados en  $H=8$ , 13.5 y 38.375Å respectivamente. Como se puede observar la forma de la curva experimental viene determinada básicamente por la adsorción en los mesoporos (triángulos izquierda). A bajas presiones,  $P/P_0 \leq 10^{-4}$  aproximadamente, los únicos tamaños de poros que contribuyen a la forma de la isoterma de adsorción son los ultramicroporos. A presiones intermedias,  $10^{-4} \leq P/P_0 \leq 10^{-3}$  aproximadamente, ocurre lo mismo con los microporos (triángulos arriba). Por último, para  $P/P_0 \geq 10^{-3}$  aproximadamente, son los mesoporos los que contribuyen mayoritariamente a la isoterma de adsorción real (los otros poros están completamente saturados). La figura 6.17 también indica claramente la preferencia de llenado de poros en el sistema. A bajas presiones las moléculas de  $\text{N}_2$  se adsorben preferencialmente en los poros más pequeños (en estas condiciones los poros grandes no se llenan debido

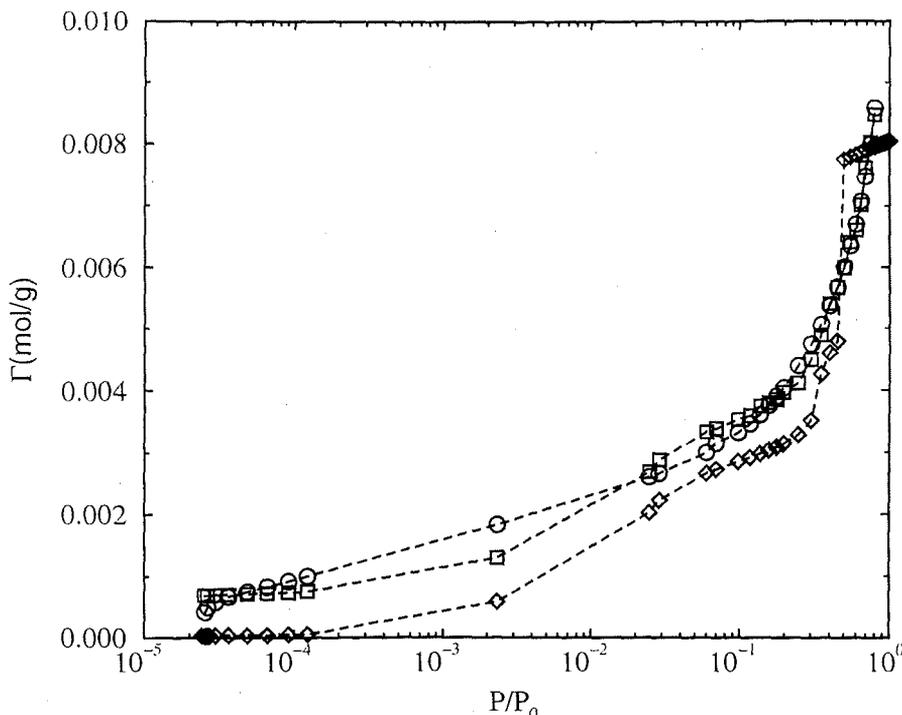


Figura 6.18: Isoterma de adsorción de nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros trimodal y son los rombos los datos obtenidos al utilizar la aproximación dada por la ecuación (6.13) con tres modos. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.

esencialmente a que la energía del sistema es del mismo orden que si estuvieran en el *bulk*). Al aumentar la presión los poros más pequeños (ultramicroporos) se saturan, tal y como se puede observar en la figura. A partir de este punto,  $P/P_0 \geq 10^{-4}$  aproximadamente, comienza el llenado de los siguientes tamaños de poros, los microporos. Estos también se condensan a presiones relativamente bajas. Se si aumenta aun más la presión comienza el llenado de los mesoporos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este proceso es energéticamente muy favorable debido al enorme tamaño de los poros y la posibilidad de acomodar fácilmente multitud de capas de moléculas de  $\text{N}_2$  adsorbidas. De hecho este proceso es el que caracteriza fundamentalmente la isoterma de adsorción total, propia de materiales con mesoporos en los que no se produce saturación completa en el límite  $P/P_0 \rightarrow 1$ .

Una de las soluciones más usuales utilizadas en la literatura para representar un adsorbente poroso con una distribución de poros consiste en aproximar  $f(H)$  de la forma:

$$f(H) \approx \sum_{k=1}^m c_k \delta(H - H_k) \quad (6.13)$$

donde  $\delta(H - H_k)$  son funciones de distribución  $\delta$  de Dirac centradas en los tamaños de poros  $H_k$ , con  $k = 1, \dots, m$ , siendo  $m$  el número de picos de la distribución y  $c_k$  son ciertos pesos asociados a cada modo. Se puede demostrar que, para que la distribución definida

mediante la ecuación (6.13) tenga el mismo área que la función obtenida en el proceso de optimización, las constantes  $c_k$  deben representar el área bajo cada uno de los modos de la distribución mostrada en la figura 6.16.

Se ha analizado el área bajo la curva de la función de distribución de tamaños de poros mostrada en la figura 6.16. El área total representa el volumen de poro accesible a las moléculas de nitrógeno, cuyo valor es  $0.330998 \text{ cm}^3/\text{g}$ . También se ha calculado el área bajo los tres picos que forman la función. Los resultados obtenidos, mostrados en la tabla 6.3, son las áreas de los poros asociados a los máximos de la distribución centrados en los tamaños de poros  $H=8$ ,  $13.5$  y  $38.375\text{Å}$  respectivamente. El conjunto de poros que se encuentran alrededor del último pico de la distribución aporta mayor volumen a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que el resto de tamaños de poros, como es de esperar.

La figura 6.18 muestra los resultados obtenidos para la isoterma de adsorción y la comparación con los experimentos. Los círculos corresponden a los datos experimentales, los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando la  $f(H)$  completa y los rombos representan los resultados de la teoría utilizando la aproximación dada por la ecuación (6.13). Como se puede apreciar la ecuación (6.13) es capaz de describir, al menos cualitativamente, el comportamiento de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en un amplio rango de presiones. A bajas presiones la aproximación (6.13) subestima la isoterma de adsorción real, especialmente a las presiones más bajas. Este comportamiento es de esperar ya que únicamente se han considerado dos tamaños de poros de la región de microporos ( $H=8$  y  $13.5\text{Å}$ ). La región de altas presiones, por encima de  $P/P_0=10^{-1}$ , no se describe correctamente. Como se puede observar la isoterma predicha por la aproximación (6.13) exhibe condensación capilar en esta región. Esto ocurre esencialmente debido a que únicamente se está considerando un único poro que representa la región de los mesoporos. La isoterma real está formada por la combinación de isotermas de adsorción individuales que también presentan condensación capilar, pero la suma de la adsorción todos los poros que contribuyen a la isoterma en esas condiciones produce una curva continua. Este comportamiento queda perfectamente descrito al utilizar un número mayor de tamaños de poros, aunque finito, como muestra la isoterma resultado del análisis realizado en este trabajo (cuadrados en la figura 6.18).

$k$	$\alpha_k$	$\beta_k$	$\gamma_k$	$c_k(\text{cm}^3/\text{g})$
1	0.239029	2.444069	0.050045	0.239029
2	0.300856	3.822803	0.451516	0.297745

Tabla 6.4: Valores óptimos de los parámetros que definen la función de distribución logarítmica normal con dos modos. Los valores de las constantes  $c_k$  corresponden a las áreas asociadas a cada uno de los picos y representan el volumen del conjunto de poros de cada máximo de la distribución.

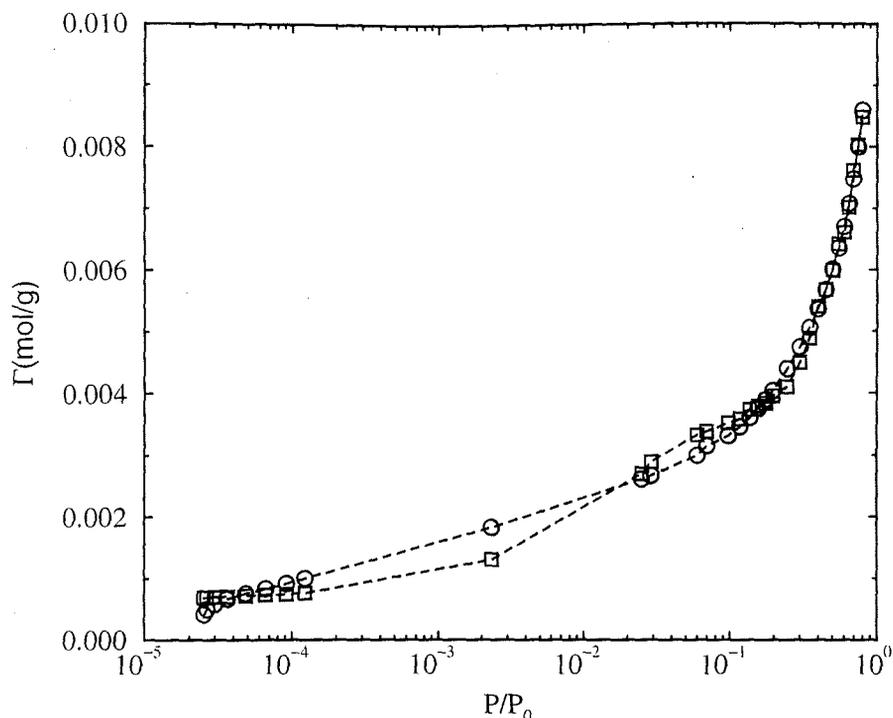


Figura 6.19: Isotherma de adsorción de nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales y los cuadrados son las predicciones de la teoría funcional de la densidad utilizando una distribución de tamaños de poros bimodal. Las líneas discontinuas son únicamente una guía para los ojos.

### Distribución de tamaños de poros con dos modos

Del mismo modo que para el caso de una distribución de tamaños de poros con tres modos, se ha aplicado el procedimiento de optimización sobre la función incógnita suponiendo que  $f(H)$  está compuesta por dos modos. Una vez aplicado el método se ha obtenido la isoterma de adsorción que se muestra en la figura 6.19. Los círculos representan los mismos resultados experimentales mostrados en las figuras anteriores [269], los cuadrados corresponden a las predicciones al ajustar los experimentos a una función  $f(H)$  con dos modos y las líneas son sólo guías para los ojos. Los valores de los parámetros que caracterizan la función de distribución obtenida se muestran en la tabla 6.4. Como se puede observar en la figura 6.19, el acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones de la teoría funcional de la densidad son excelentes en todo el rango de presiones estudiadas, especialmente en las proximidades de la presión de condensación del  $\text{N}_2$  en el *bulk*. Los resultados obtenidos al utilizar una función de distribución con dos modos son idénticos a los que proporciona una  $f(H)$  con tres modos (ver figura 6.15).

Se ha representado también en este caso la función de distribución de tamaños de poros utilizada para obtener la isoterma de adsorción de nitrógeno en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La figura 6.20 muestra como se comporta  $f(H)$  en función del tamaño de poro para el caso de dos modos. La distribución exhibe dos picos centrados en los tamaños  $H=11.5$  y  $37.25\text{\AA}$  aproximadamente. La región de mesoporos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se describe por un modo prácticamente

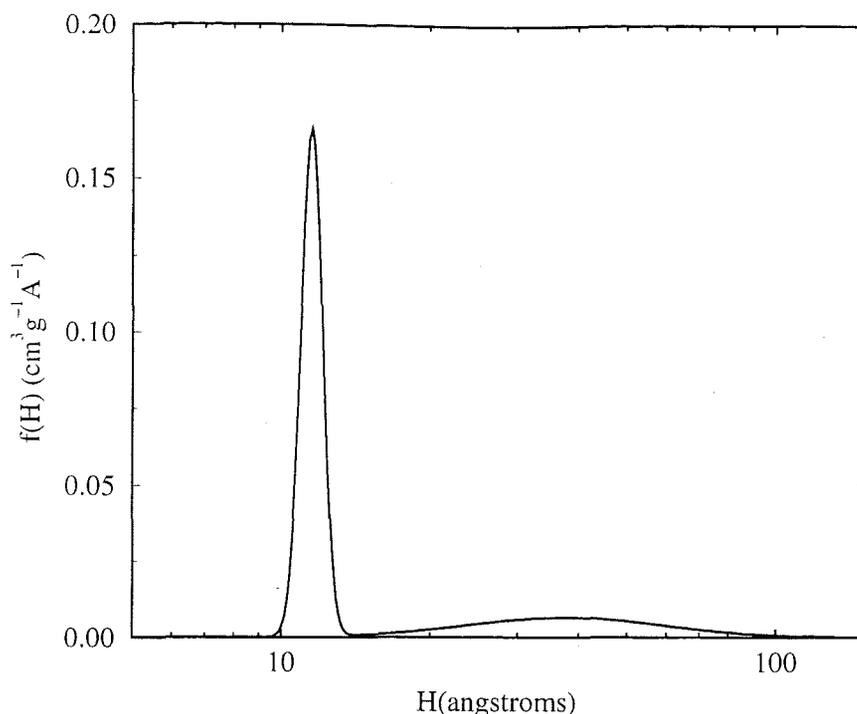


Figura 6.20: Distribución de tamaños de poros bimodal de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando la teoría funcional de la densidad.

idéntico al que aparece en la figura 6.16. De hecho, tanto el valor de  $H$  en el se encuentran centrados como el área encerrada bajo los dos picos son esencialmente iguales. La región de microporos y ultramicroporos, antes representada por dos picos (ver figura 6.16), ahora se describe mediante un único modo centrado en un valor intermedio,  $H=11.5\text{\AA}$ , situado entre los valores  $8$  y  $13.5\text{\AA}$ . Esto indica que la nueva distribución de tamaños de poros representa, de manera *efectiva*, la presencia de los dos picos anteriores.

Se ha descompuesto la función de distribución de tamaños de poros con dos modos de manera equivalente a como se ha llevado a cabo en la sección 6.3.1. De este modo se han estudiado las componentes de la isoterma de adsorción total en función de las dos regiones de tamaños de poros obtenidas en la figura 6.20. La figura 6.21 muestra los resultados obtenidos en este caso. Los círculos son los resultados experimentales tomados de la literatura [269] y los rombos y los triángulos representan las isotermas de adsorción parciales correspondientes a los modos de la distribución centrados en  $H=11.5$  y  $37.25\text{\AA}$  respectivamente. Por comparación también se han representado las predicciones utilizando la función de distribución completa (cuadrados). Como se puede observar el análisis de las componentes de la isoterma de adsorción es similar al de la sección 6.3.1. En este caso también el material llena preferencialmente los poros de la región de microporos a presiones bajas, mientras que los mesoporos permanecen vacíos o prácticamente sin adsorber moléculas  $\text{N}_2$ . A medida que la presión aumenta ( $P/P_0 \approx 10^{-3}$ ) los microporos se van condensando y comienza el llenado de los mesoporos, que en definitiva son los que definen esencialmente la forma de la isoterma de adsorción en un amplio rango de presiones

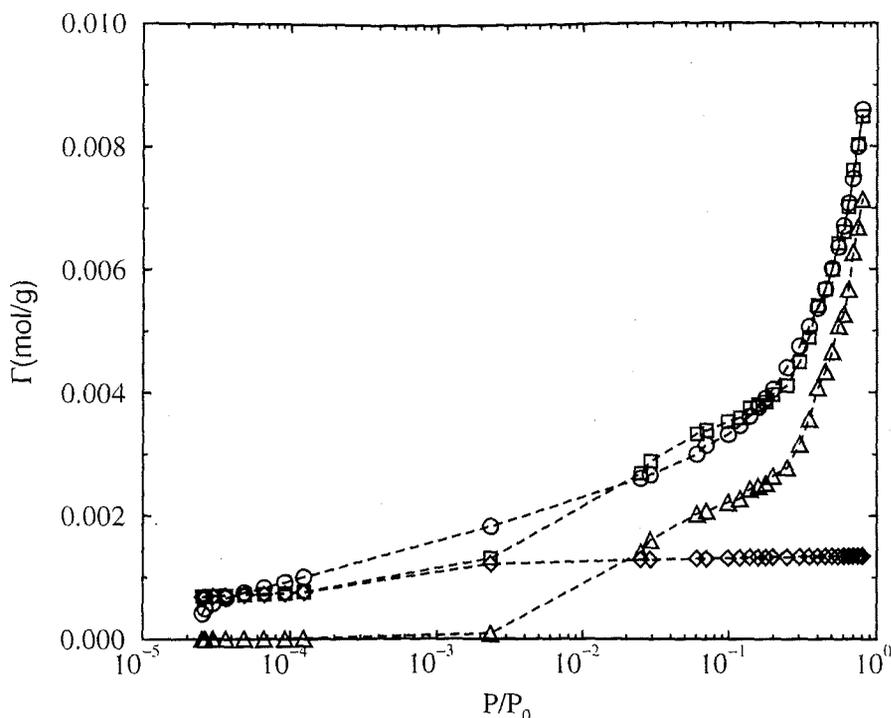


Figura 6.21: Isothermas de adsorción de nitrógeno total y parciales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a 77.35K. Los círculos representan los resultados experimentales, los cuadrados los resultados predichos por la teoría y el resto de símbolos son las isothermas parciales correspondientes a los modos centrados en 11.5Å (rombos), y 37.25Å (triángulos). Las curvas discontinuas son una guía para los ojos.

reducidas.

Por último, y de forma completamente análoga a como se ha llevado a cabo en la sección 6.3.1, se ha estudiado la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  mediante una aproximación sencilla en la que el material poroso se representa con dos tamaños de poros. Estos dos tamaños se eligen de modo que coincidan con los valores de  $H$  en los que la función de distribución obtenida presenta máximos. La forma funcional matemática que modela esta aproximación viene dada por la ecuación (6.13), donde  $m = 2$  y los valores de las constantes  $c_k$  se muestran en la tabla 6.4. Los resultados de esta aproximación aparecen en la figura 6.22. Los círculos representan los resultados experimentales y los rombos corresponden a las predicciones del modelo considerando únicamente los dos tamaños de poros. Por comparación también se han representado las predicciones obtenidas al utilizar todos los tamaños de poros presentes en la función  $f(H)$ . Como se puede observar el acuerdo entre experimentos y predicciones del modelo con dos poros es únicamente cualitativo. La cantidad de moléculas de nitrógeno adsorbidas se sobreestima en todo el rango de presiones experimentales. Como en el caso mostrado en la figura 6.18, el modelo con dos tamaños exhibe condensación capilar debido a las razones explicadas con anterioridad. El desacuerdo existente entre resultados experimentales y las predicciones del modelo es mayor que en el caso de la figura 6.18. Esto es debido a la disminución de número de