

E. DOMINGUEZ BURON

M. MACIAS MATEOS

J. CANÉ BALLART

Centro de Investigación Cros  
Avd. Congreso Eucarístico, s/n  
Badalona (Barcelona)  
ESPAÑA

## ESTUDIOS DE ADSORCION EN CATALIZADORES POR CROMATOGRAFIA DE GASES

## ADSORPTION STUDIES ON CATALYSIS BY GAS CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUES

*Se han determinado los calores de adsorción del n-pentano, n-hexano, n-heptano y 1-hexeno por cromatografía gas-sólido en geles de sílice y sílice-alúmina modificadas con sales. Se han estudiado los efectos que sobre los calores de adsorción tienen el tipo de modificador y la forma de preparación del catalizador.*

### 1. INTRODUCCION

Las propiedades fisicoquímicas de geles de sílice y de sílice-alúmina modificados con sales metálicas, han sido determinadas por cromatografía gas-sólido para el estudio de adsorbentes selectivos en la separación de hidrocarburos (1-6) y, debido a las propiedades catalíticas de estos adsorbentes, como elemento importante para una correcta interpretación del efecto catalítico (7-11) ya que permite la determinación de los parámetros fisicoquímicos en las condiciones operativas del catalizador.

El objeto del presente trabajo, ha sido determinar la variación en las propiedades de adsorción de hidrocarburos sobre geles de sílice y sílice-alúmina modificados con sales metálicas, así como estudiar la influencia del método de preparación.

Para ello se han determinado los calores de adsorción, siguiendo el procedimiento de elución cromatográfica a distintas temperaturas (7,12). El volumen de retención está relacionado con el calor de adsorción según la siguiente ecuación (13):

$$\log V_R^0 = a - \frac{\Delta H}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T_c}$$

Representando los  $\log V_R^0$  en función de  $\frac{1}{T_c}$  se obtiene una línea recta de cuya pendiente se puede calcular el calor de adsorción.

A partir de los volúmenes de retención, se ha determinado la contribución del grupo metileno a la energía libre de Gibbs molar parcial, como una idea de la polaridad del adsorbente (10), siguiendo un criterio análogo al desarrollado por Novák y otros (14) para comparar la polaridad de fases líquidas y predecir el comportamiento de columnas en cromatografía gas-líquido.

### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1. PREPARACION DE CATALIZADORES

En la preparación de los distintos catalizadores se siguieron los siguientes procedimientos:

##### 2.1.1. GELES DE SILICE MODIFICADOS CON SALES METALICAS

Método A: Se partió de gel de sílice Scharlau Ge 035 sobre la que se depositó la sal metálica por el procedimiento de evaporación rotatoria. Para evitar la adhesión de la sal a las paredes de vidrio del evaporador (15), el catalizador se sacó del rotavapor antes de la evaporación total del disolvente y se terminó de secar lentamente en una bandeja de polietileno.

Método B: El gel de sílice se preparó neutralizando silicato sódico con ácido clorhídrico. Sobre el gel lavado, se depositó la sal por evaporación rotatoria.

Método C: Se preparó un sol de ácido polisilícico (16), pasando una disolución de silicato sódico por una columna conteniendo resina ácida Lewatit s-100 de Bayer. La sal metálica, en disolución acuosa, se adicionó al sol recién preparado y la disolución resultante se vertió en bandejas de polietileno y dejó en reposo hasta su gelificación.

Método D: Análogo al anterior. El gel una vez obtenido se agitó fuertemente antes de secar.

### 2.1.2. GELES DE SILICE-ALUMINA MODIFICADOS CON SALES METÁLICAS

Método E: Los geles se prepararon (17), disolviendo sulfato de aluminio en ácido clorhídrico y neutralizando posteriormente con silicato sódico. Sobre el gel lavado se depositó la sal por evaporación rotatoria.

### 2.2. DETERMINACIONES CROMATOGRÁFICAS

Se utilizaron un cromatógrafo de gases Varian Aerograph modelo 2800 y un Carlo Erba Fractorap modelo 2350, equipados ambos con doble detector de conductividad térmica. Se utilizó un registrador Varian A-25 y un integrador Hewlett-Packard 3370 B.

Se emplearon columnas de vidrio de 2 m. de longitud y 3 mm. de diámetro interior que se llenaron de catalizador con un tamaño comprendido entre 45-60 mallas ASTM y se acondicionaron a 200 °C con un flujo de helio 30 ml/min durante 12 horas.

Se determinaron los volúmenes de retención corregidos (12) para el n-pentano, n-hexano, n-heptano y 1-hexeno a temperaturas comprendidas entre 200 °C y 170 °C.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Se ha estudiado la influencia del método de preparación del catalizador en las propiedades adsorbentes del mismo. En la tabla 1, se expresan los calores de adsorción para el n-pentano y n-hexano en distintos catalizadores a base de sílica-gel modificados con el 4 % de Cl<sub>2</sub>Co. Los valores más elevados, en los calores de adsorción, corresponden a los catalizadores en los que el cloruro de cobalto se incorporó íntimamente a la estructura del gel, disolviéndose en el sol del ácido polisilícico antes de su gelificación. H. E. Swift y E. R. Black (16) observaron en catalizadores de aluminosilicatos de níquel o cobalto sintéticos, un incremento en el área superficial así como una actividad catalítica mayor para reacciones de hidrocarburos ligeros, cuando el níquel o cobalto se incorporan a la estructura del soporte durante su preparación.

**Tabla 1**  
Sílicas gel modificadas con 4 % Cl<sub>2</sub>Co.  
Efecto preparación.

Método de preparación	-ΔH <sub>ads</sub> (kcal/mol)		-ΔG (CH <sub>2</sub> ) (kcal/mol)
	170° - 200°C		
	n-Pentano	n-Hexano	200°C
A	7.2	8.4	0.55
B	7.2	8.2	0.52
C	7.7	9.0	0.64
D	8.5	10.2	0.64

Análogamente se observa en la tabla 1 una mayor polaridad, expresada en términos de -ΔG (CH<sub>2</sub>) para los catalizadores en los que el cobalto se incorporó antes de la gelificación.

Los mismos efectos sobre el calor de adsorción y polaridad se han observado en sílicas gel modificadas con nitrato de plata o con cloruro de cobalto (II) y cloruro de níquel (II), dependiendo de la preparación del catalizador.

**Tabla 2**

Sílicas gel modificadas con sales de Ag<sup>+</sup>, Co<sup>++</sup> y Ni<sup>++</sup>  
Efecto preparación.

Sal metálica	Método de preparación	-ΔH <sub>ads</sub> (kcal/mol)		-ΔG (CH <sub>2</sub> ) (kcal/mol)
		170° - 200°C		
		n-Pentano	n-Hexano	200°C
2% NO <sub>3</sub> Ag	A	5.5	6.5	0.46
2% NO <sub>3</sub> Ag	C	6.6	7.5	0.47
2% Cl <sub>2</sub> Co <sup>+</sup>				
2% Cl <sub>2</sub> Ni	A	6.8	7.9	0.50
2% Cl <sub>2</sub> Co <sup>+</sup>				
2% Cl <sub>2</sub> Ni	C	8.8	10.5	0.66

El efecto que tiene sobre los calores de adsorción del n-pentano, n-hexano y n-heptano la sílica-gel modificada con distintas sales metálicas se resume en la tabla 3. Todos los catalizadores se prepararon impregnando el adsorbente, sílica-gel Scharlau, por evaporación rotatoria. Los valores más bajos en los calores de adsorción corresponden a las sílicas gel modificadas con sales de plata y magnesio. Se aprecia por otra parte que la incorporación de Hg (II) aumenta los calores de adsorción. Con objeto de estudiar mejor el efecto de la sal de Hg (II) se ha determinado el calor de adsorción del 1-hexeno en dichos catalizadores y calculado los valores -ΔG (CH<sub>2</sub>) y -ΔG (1-hexeno-hexano). Tabla 4.

**Tabla 3**

Geles de sílice modificadas con sales metálicas.  
Calores de adsorción.

Sales metálicas	-ΔH <sub>ads</sub> (kcal/mol)			
	170° - 200°C			
	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	1-Hexeno
Sin modificar	8.5	9.8	12.1	12.1
4% Cl <sub>2</sub> Co	7.2	8.4	10.0	10.5
2% NO <sub>3</sub> Ag	5.5	6.5	7.5	
2% SO <sub>4</sub> Mg	5.7	6.7	7.1	
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Ni	6.8	7.9	8.7	
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Ni, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	9.5	10.0	11.3	11.7
2% Cl <sub>2</sub> Ni, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	8.0	9.5	10.3	11.5
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	8.9	9.9	10.8	11.3

**Tabla 4**

Geles de sílice modificadas con sales metálicas.  
Selectividad 1-Hexeno

Sal metálica	-ΔG (CH <sub>2</sub> )	-Δ(ΔG) <sup>a</sup>	Selectividad	-Δ(ΔH <sub>ads</sub> ) <sup>a</sup>
	kcal/mol	kcal/mol		
	200°C	200°C		kcal/mol
Sin modificar	0.59	0.57	96.6	2.3
4% Cl <sub>2</sub> Co	0.55	0.48	87.3	2.1
2% Cl <sub>2</sub> Ni, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	0.80	0.45	75.0	2.0
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Ni, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	0.53	0.36	67.9	1.7
2% Cl <sub>2</sub> Co, 2% Cl <sub>2</sub> Hg	0.80	0.40	66.7	1.4

a. Diferencias (1-hexeno - n-hexano)

En la elución de un adsorbato en un adsorbente, el volumen de retención está determinado por la entalpía de adsorción, entropía de adsorción y área superficial (18) de acuerdo con la ecuación:

$$\ln V_R^0 = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} + \ln A$$

Tanto el calor de adsorción como la entropía de adsorción, dependen de la naturaleza de las fuerzas específicas y no-específicas que intervienen (19). En el caso de n-alcanos tienen lugar únicamente interacciones no-específicas (fuerzas de dispersión e inductivas), mientras que con hidrocarburos etilénicos existen fuerzas específicas debidas a la formación de enlaces  $\pi$ - complejos entre la superficie y las moléculas del gas (1,4,20). Los valores  $-\Delta G(CH_2)$  no nos dan en este caso una idea de la selectividad del catalizador frente a un doble enlace etilénico. Los valores de selectividad de la tabla 4 se han calculado de acuerdo con la ecuación:

$$S = 100 \frac{\Delta G(1\text{-hexeno-hexano})}{\Delta G(CH_2)}$$

Este criterio adoptado para el cálculo de la selectividad es análogo al de Rohrschneider (21), basado en los índices de retención de Kovats. La selectividad de la sílica gel para el doble enlace etilénico, desciende al modificarla con las sales de Co (II), Ni (II) y Hg (II). Se observa también que esta disminución de selectividad va acompañada con una menor diferencia entre los calores de adsorción del 1-hexeno y n-hexano. Tanto el gel de sílice modificado con Co (II) y Hg (II), como el modificado con Ni (II) y Hg (II) tienen el mismo valor de  $-\Delta G(CH_2)$ . Sin embargo, es más selectivo al doble enlace etilénico el último, mayor  $-\Delta G(1\text{-hexeno} - n\text{-hexano})$ .

En las tablas 5 y 6 se comparan los calores de adsorción del n-pentano, n-hexano, n-heptano y 1-hexeno en geles de sílice-alúmina con distintas proporciones de  $Al_2O_3$ , sin modificar y modificadas con un 4 %  $Cl_2Co$ . La sal de cobalto se depositó sobre el soporte por evaporación rotatoria. En ambos casos se observan para la relación molar 20 los valores más bajos en los calores de adsorción así como de polaridad ( $-\Delta G(CH_2)$ ). No se calcularon los calores de adsorción para el n-hexeno, exceptuando para la relación 20, ya que se observó en las demás transformación del mismo durante su elución. Y. Amenomiya y R. J. Cretanovic (22) observaron en la dimerización del etileno en geles de sílice-alúmina un máximo de actividad específica por centros y un mínimo de energía de activación para una concentración de alúmina del 35 % molar.

**Tabla 5**  
*Geles de sílice-alúmina.*  
*Calores de adsorción*

moles $SiO_2$	$-\Delta H_{ads}$ (kcal/mol)				$-\Delta G(CH_2)$ (kcal/mol)
	170°C - 200°C				
moles $Al_2O_3$	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	1-Hexeno	200°C
1	8.7	9.7	12.7	-	0.60
10	8.8	9.5	10.7	-	0.54
20	7.0	8.1	9.3	11.2	0.50
30	7.9	8.7	9.6	11.2	0.50
Gel de sílice	8.5	9.8	12.1	12.1	0.59

**Tabla 6**  
*Geles de sílice-alúmina modificadas con 4 %  $Cl_2Co$ .*  
*Calores de adsorción.*

moles $SiO_2$	$-\Delta H_{ads}$ (kcal/mol)				$-\Delta G(CH_2)$ (kcal/mol)
	170°C - 200°C				
moles $Al_2O_3$	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	1-Hexeno	200°C
1	9.1	10.7	12.8	-	0.66
20	8.4	9.8	10.0	13.0	0.51
30	9.1	10.0	10.7	-	0.56

Los geles de sílice-alúmina modificados con cloruro de cobalto, presentan calores de adsorción y polaridad más elevada que los correspondientes geles sin modificar. Estos efectos son contrarios a los observados en la sílica gel modificada con cloruro de cobalto, tabla 7. Al eluir 1-hexeno en los geles de sílice modificados con 7 y 10 % de  $Cl_2Co$  se observó transformación. E. F. Barry y N. H. C. Cooke (5) han observado así mismo fuertes interacciones al eluir 1-penteno y 2-hexeno en sílica gel modificada con un 10 % de  $Cl_2Co$ .

**Tabla 7**  
*Geles de sílica modificados con  $Cl_2Co$ .*  
*Calores de adsorción.*

% $Cl_2Co$	$-\Delta H_{ads}$ (kcal/mol)				$-\Delta G(CH_2)$ (kcal/mol)
	170°C - 200°C				
	n-Pentano	n-Hexano	n-Heptano	1-Hexeno	200°C
0	8.5	9.8	12.1	12.1	0.59
1	8.3	9.4	10.8	11.3	0.59
4	7.2	8.4	10.0	10.5	0.55
7	7.6	9.0	10.6	-	0.61
10	7.6	9.0	10.3	-	0.59

## REFERENCIAS

1. C. S. G. PHILLIPS y C. G. SCOTT, *Advan. Anal. Chem. Instrum.*, 6, 121, (1967).
2. C. L. HARGROVE y D. T. SAWYER, *Anal. Chem.*, 40, 409 (1968).
3. D. F. CADOGAN y D. T. SAWYER, *Anal. Chem.*, 42, 190 (1970).
4. D. F. CADOGAN y D. T. SAWYER, *Anal. Chem.*, 43, 941 (1971).
5. E. F. BARRY y N. H. C. COOKE, *J. Chromatogr.*, 104, 161 (1975).
6. A. G. DATAR y P. S. RAMANATHAN, *J. Chromatogr.*, 114, 29 (1975).

7. P. E. EBERLY, JR., J. Phys. Chem., 65, 68 (1961).
8. V. R. CHOUDHARY y L. K. DORAISWAMY., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 10, 218 (1971).
9. N. C. SAHA y D. S. MATHUR, J. Chromatogr., 81, 207 (1973).
10. D. S. MATHUR, U. D. CHAUBEY y A. SINHA, J. Chromatogr., 99, 281 (1974).
11. L. FORTINA, A. MARANI, F. PINNA y P. TRAVERSO, La Chimia e l'industria, 57, 520 (1975).
12. S. A. GREENE y H. PUST, J. Phys. Chem., 62, 55 (1958).
13. K. ARITA, Y. KUGE, Y. YOSHIKAWA, Bull. Chem. Soc., Japan, 38, 632 (1965).
14. J. NOVAK, J. RUZICKOVA, S. WICAR y J. JANAK, Anal. Chem., 45, 1365 (1973).
15. N. H. C. COOKE y E. F. BARRY, J. Chromatogr. 101, 175 (1974).
16. H. E. SWIFT y E. R. BLACK, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 13, 106 (1974).
17. F. CALVO y E. HERMANA, Anal. de Quim., 65, 1081 (1969).
18. D. T. SAWYER y D. J. BROOKMAN, Anal. Chem., 40, 1847 (1968).
19. A. LYKOURGHOTIS, I. HADZISTELICOS y N. A. KATSANOS, J. Chromatogr. 110, 287 (1975).
20. A. V. KISELEV, YV. S. NIKITIN, R. S. PETROVA, K. D. SHCHERBAKOVA y YA. I. YASHIM, Anal. Chem., 36, 1526 (1964).
21. L. ROHRSCHEIDER, J. Chromatogr., 22, 6 (1966).
22. Y. AMENOMIYA y R. J. CVETANOVIC, J. Catal., 18, 329 (1970).

## ABSTRACT

*The adsorption heats of n-pentane, n-hexane, n-heptane and 1-hexene have been determined on salts modified silica and silica-alumina gels by gas-solid chromatography. The effects of the modifier and its preparation methods on the adsorption heats have been studied.*

## DISCUSSION

J. BLANCO : Quelle théorie est employée pour calculer la chaleur ?

E. D. BURON : À partir des formules fondamentales de chromatographie

$$\ln V_r^0 = \frac{\Delta H_{ad}}{RT} + \frac{\Delta S_{ad}}{R} + \ln A$$

E. LERNER : Quel est l'ordre de grandeur de l'erreur sur  $\Delta H$  ?

E. D. BURON : L'erreur maximum est de 10% selon la littérature; nous avons trouvé une erreur de 5 à 7%.