

ISOTERMA DE ADSORCIÓN EN SÓLIDOS MICROPOROSOS CRISTALINOS

Rolando Roque Malherbe, Miguel Autié

Alex Picart Ruiz-Lavín

Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

La Habana, Cuba

RESUMEN

Sobre la base del concepto de cavidad intercristalina con sitios de adsorción inmóvil, energéticamente heterogéneos, se obtiene una isoterma de adsorción, que describe los datos experimentales, en el caso de gases de pequeño diámetro molecular.

ABSTRACT

With the help of the concept of intracrystalline cavity in the case of immobile adsorption it was obtained an adsorption isotherm that describes the experimental data for gases of little molecular diameter.

INTRODUCCIÓN

Los modelos de adsorción en superficies clásicos (1-7)

suponen una superficie homogénea o heterogénea sobre la cual se disponen las moléculas adsorbidas y de esto deducen las isothermas que describen el equilibrio de adsorción. Otros autores (8-11), hacen "abstracción" relativa de la superficie sustituyéndola por un potencial que cambia las características termodinámicas del equilibrio del gas con su fase condensada. Este tipo de tratamiento es apropiado al caso de sólidos microporosos cristalinos (zeolitas), ya que éstos son cristales con propiedades de poseer cavidades intracristalinas donde se efectúa la adsorción, perdiéndose un tanto el sentido del concepto de superficie, siendo la *cavidad* el concepto central. En este sentido se ha intentado hacer una teoría de la adsorción basada en el concepto de cavidad (12,13), sin tener en cuenta la heterogeneidad de la adsorción en las zeolitas (14,16), pues esto complica bastante el tratamiento del problema (6,17).

El objeto de este trabajo es obtener una isoterma de adsorción basada en el concepto de cavidad y de adsorción inmóvil que describe la adsorción de gases y vapores de pequeño diámetro molecular en las zeolitas.

Ecuación de la isoterma

Como se conoce (2), la función de partición para la adsorción localizada en sitios con energía E_a en las diferentes cavidades de un sólido microporoso cristalino será:

$$(1) \quad Z_{E_a} = \frac{N_{E_i}^I}{\left(N_{E_i} - N_a^I \right)! \left(N_a^I \right)!} \left(Z_a^I \right)^{N_a^I}$$

donde N_{E_a} son los sitios con energía E_a en una cavidad, N_a^I son las moléculas del gas adsorbidas en los sitios con energía de adsorción E_a y Z_a^I es la función de partición de los grados de libertad internos del gas adsorbido.

Si ahora hacemos

$$\theta_{E_a} = \frac{N_a^I}{N_{E_a}} \quad \text{y} \quad \Pi = \frac{P}{P_0}$$

donde P es la presión de equilibrio de adsorción a la temperatura T de la isoterma y P_0 es la presión del vapor saturado del gas que se está adsorbiendo a la misma temperatura, puede demostrarse fácilmente que en el equilibrio de adsorción (2):

$$(2) \quad \frac{\theta_{E_a}}{1-\theta_{E_a}} = K_0 e^{+E_a/kT} \quad \Pi = k(E_a) \Pi$$

Ahora, la adsorción en sólidos microporosos se produce en sitios con diferentes energías de adsorción, por lo que será necesario promediar la adsorción dada por la ecuación (2) para acercarnos a la realidad.

Si se define una función $g(E_a)$ que permite obtener la ocupación promedio de las cavidades de acuerdo a:

$$(3) \bar{\theta} = \int_0^{\infty} g(E_a) \theta E_a dE_a$$

donde $g(E_a)$ es la fracción de los sitios de la cavidad que tienen energías entre E_a y dE_a .

$$\theta E_a = K(E_a) \Pi / 1 + K(E_a) \Pi$$

$$\text{Entonces como: } \bar{\theta} = \int_0^{\infty} g(E_a) (K(E_a) \Pi / 1 + K(E_a) \Pi) dE_a$$

Si ahora suponemos que el sólido tiene dos sitios fundamentales de adsorción; sitio "a" en la superficie de la cavidad y sitio "b" en el interior de la cavidad con energías de adsorción E^a y E^b respectivamente, entonces:

$$g(E_a) = a \delta(E_a - E^a) + b \delta(E_a - E^b)$$

$$\text{con: } a + b = 1$$

siendo:

$$\theta = a \frac{K_a \Pi}{1 + K_a \Pi} + b \frac{K_b \Pi}{1 + K_b \Pi}$$

la adsorción en la superficie de la cavidad es mucho más fuerte que en el interior de la cavidad por lo que se producirá primero y por supuesto tendrá mayor energía de adsorción, siendo entonces:

$$K_a \gg K_b$$

por lo que para bajas presiones $\Pi < 0,2 - 0,4$

$$\frac{K_a \Pi}{1 + K_a \Pi} \gg \frac{K_b \Pi}{1 + K_b \Pi}$$

y por lo tanto

$$\theta = \frac{a K_a \Pi}{1 + K_a \Pi}$$

Ahora, para $\Pi > 0,4$ entonces:

$$\frac{K_a \Pi}{1 + K_a \Pi} \approx 1$$

pues se satura la superficie de la cavidad y comienza a llenarse el interior, entonces:

$$\theta = a + \frac{b K_b \Pi}{1 + K_b \Pi}$$

así,

$$\frac{\theta - a}{b} = \frac{K_b \Pi}{1 + K_b \Pi}$$

$$\theta' = \frac{K_b \Pi}{1 + K_b \Pi}$$

Esta isoterma se ha ajustado a isoterma de adsorción de nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, amoníaco, etc, en mordenita, mordenita-clinoptilolita y heulandita a $-198, -78, -22, 0$ y 25°C obteniéndose muy buenos resultados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lagmuir, I.
J. Amer. Chem. Soc. 38,2267 (1916)
40,1361 (1918)
Phys. Rev. 8,149 (1916)
2. Fowler, R.H.; E.A. Guggenheim
Statistical Thermodynamics, Cambridge, Univ. Press.
Cambridge (1949) .p. 431.
3. Brunauer, S.; P.H. Emmet; E. Teller
J. Amer. Chem. Soc. 60,309 (1938)
4. De Boer, J.H.
The dynamical character of adsorption, Clarendon
Press, Oxford (1953) p. 170.
5. Hobson, J.P.
Can. J. Physics, 43,1934 (1965)
6. Ross, S.; J.P. Olivier
On Physical Adsorption. Interscience Pub. Co.
N. York, (1964).
7. Hill, T.
J. Chem. Phys. 17,590 (1949)
Adv. Cat. 4,211, (1952)
8. Polanyi, M.
Vehr. Deutsch. Phys. Ges. 15, 55 (1916).

9. Schujovitskii, A.A.
Kolloidzchr. 66, 139 (1934)
10. Dubinin, M.M.; L.V. Radushkevich
Izv. Akad. Nauk. 55, 331 (1946)
11. Kaganer, M.G.
Dokl. Akad. Nauk. 138, 405 (1961)
12. Bakaev, A.V.
Dokl. Akad. Nauk. 167, 369 (1966).
13. Dupont-Paulouskii, N.; J. Barriol; J. Bastick
Termochimie Colloques, Internationaux du CMRS
No. 201, Marseille, 1971. CMRS (1972).
14. Breck, D.W.
Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley and Sons,
N.Y. (1974).
15. Murphy, E.
Ph. D. Thesis. Univ. of London, 1958.
16. Roque, R.; D. Coutin; A. Brito
Rev. CNIC. Cien. Fis. 8, 83 (1977).
17. Roque, -R.
Rev. CNIC. Cien. Fis., 5, 315, (1974).

Recibido: 29. 3.83.