

Comunicación corta. Método de determinación de la energía de activación aparente de la difusión de zeolitas

R. Roque y V. Zelenenko. Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Habana, Cuba. M.P.Glazunov y A.P.Gay. Instituto de Química-Física. Academia de Ciencias de la URSS, Moscú, URSS.

El estudio de la difusión en zeolitas es sumamente complejo (1-5) pues el proceso tiene lugar en un sistema biporoso (6-8) donde se produce la di fusión intercrystalina y la que propiamente interesa estudiar, o sea la difu sión intracrystalina descrita macroscópicamente por la primera ecuación de Fick y la ecuación de Darkens (1,5):

$$(1) \quad \begin{aligned} J_i &= - D_i \nabla C_i \\ D_i &= D_i^x \frac{\partial \ln P_i}{\partial \ln C_i} \end{aligned}$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión intrínseca (9,5) y D_i^x el coeficiente de difusión de trazas, C_i la concentración de las partículas que difunden en la zeolita y P la presión del gas formado fuera de la zeolita por las par tículas que difunden. Siendo

$$(2) \quad D^x = D_0 e^{-E/RT}$$

E representa la energía de activación del proceso de difusión.

Otra dificultad durante el estudio de la difusión es la existencia de gra dientes de temperaturas en la zeolita producto de los efectos térmicos de la adsorción o desorción producidos durante la difusión (10-13).

En este trabajo proponemos emplear el análisis térmicos por espectrometría de masas (AT.EM), (14,15) como método experimental, y una aplicación del método de Freeman y Carroll (método F.C.) (16,17) en zeolitas.

El empleo del A.T.E.M. evita la difusión intercrystalina por producirse

en condiciones de alto-vacío (10^{-6} - 10^{-7} Torr) y minimiza los gradientes de temperatura por la pequeña cantidad de muestra (10mg).

El método F.C. parte de la ecuación

$$(3) \quad \frac{d\alpha}{dt} = -K f(\alpha)$$

para describir la cinética del proceso que se estudia. En ella: $\alpha = \frac{wt-wk}{wo-wk}$ (wt: masa de la sustancia que sufre el proceso en el momento t. wo: masa inicial, wk. masa final), mientras que $f(\alpha)$ es la función que caracteriza el proceso y

$$(4) \quad K = K_0 e^{-E/RT}$$

donde E es la energía de activación aparente del proceso estudiado.

Como vimos en la zeolita considerando una partícula esférica de radio r_0 y sea $C = \theta C_m$ (θ : recubrimiento y C_m concentración de saturación de la adsorción en la zeolita), tendremos de (1) que:

$$(5) \quad J = D_0^x \frac{\partial \ln P}{\partial \ln \theta} \frac{1}{C_m} \frac{d\theta(r)}{dr}$$

con: $\theta = \theta(r)$ y $\partial \ln P / \partial \ln \theta = \gamma(\theta)$

Durante la adsorción en el vacío en condiciones de barrido de temperatura (que son las que tenemos en el A.T.E.M.) en la superficie externa de la partícula esférica $\theta = 0$ o sea $\theta(r_0) = 0$.

Ahora demostraremos que:

$$(b) \quad \gamma(0) = \left. \frac{\partial \ln P}{\partial \ln \theta} \right|_{\theta=0} = 1$$

Una expresión general para la dependencia $\theta = F(P)$ (isoterma de adsorción) sería (18,5):

$$\frac{\theta}{P} = K(T) F(\theta) \quad K(T): \text{ constante de Henry}$$

$$\text{donde } \lim_{\theta \rightarrow 0} F(\theta) = 1 \quad \lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{d \ln F(\theta)}{d \ln \theta} = 0$$

ahora:

$$\ln \theta - \ln P = \ln K(t) + \ln F(\theta)$$

$$1 - \frac{d \ln P}{d \ln \theta} = \frac{d \ln F(\theta)}{d \ln \theta}$$

de donde

$$(7) \quad \left. \frac{d \ln P}{d \ln \theta} \right|_{\theta=0} = 1 \text{ y } j/r=r_0 = \frac{D^x}{C_m} \cdot \frac{d\theta}{dr} / r=r_0$$

Ahora durante la desorción al vacío la masa de la zeolita disminuye, midiéndose el avance del proceso de acuerdo con:

$\alpha = \frac{W_t - W_k}{W_0 - W_k}$ (W_t , W_0 y W_k tienen el sentido antes explicado). La velocidad del proceso viene dada por:

$$(8) \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{J / r=r_0 (4\pi r_0^2) m}{W_0 - W_k} = J / r=r_0 C$$

donde m es la masa de las moléculas desorbidas.

Ahora si se resuelve la ecuación de difusión para el problema de frontera en cuestión:

$$(9) \quad \theta = f(r, t)$$

y como $\alpha = \alpha(t)$ entonces

$$(10) \quad \theta = f(r, \alpha) \text{ y } \left. \frac{d\theta}{dr} \right|_{r=r_0} = f(\alpha)$$

de esta forma: sustituyendo (2), (8) y (10) en (7):

$$\frac{d\alpha}{dt} = C \cdot f(\alpha) D_0^* e^{-E/RT} \frac{1}{C_m}$$

quedando:

$$(11) \quad \frac{d\alpha}{dt} = k(t) f(\alpha)$$

$$K(t) = \frac{C D_0^X}{C_m} e^{-E/RT}$$

que es la ecuación de partida para aplicar el método F.C. como queríamos demostrar.

Esta metodología se aplicó a tres zeolitas naturales: Mordenita del yacimiento de Palmarito, Santiago de Cuba (MP) y dos muestras del yacimiento de Tasajera, Villa Clara, una mezcla de clinoptilolita y Mordenita (CMT) y una Heulandita (HT), durante la desorción de agua en un analizador térmico acoplado a un Espectrómetro de Masas VARIANT, barriendo 25 a 400°C con una velocidad de barrido de 10°C/min. Se aplicó para calcular la energía de activación, la ecuación proveniente del método F.C.

$$(12) \quad - \frac{E}{R} \left(\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)} \right) = \frac{\Delta \ln I}{\Delta \ln(1-\alpha)} - n$$

donde E es la energía de activación, $\alpha = \frac{W_t - W_R}{W_0 - W_R}$ se mide por el área debajo de la curva I contra T donde I es la intensidad del pico de $m/e = 18$ (pico molecular del agua en el espectrómetro de masas) y T es la temperatura (en grados Kelvin) de la zeolita cuya desorción se estudia. El factor n proviene de considerar $f(\alpha) = a(1-\alpha)^n$.

La figura 1 muestra el cumplimiento de la ecuación (12) y la tabla 2 muestra los resultados de "E" y "n" para las tres muestras. De estos datos se puede extraer la conclusión de que con ayuda de el A.T.E.M. y el método

F.C. puede medirse la energía activación del proceso de difusión en zeolitas de una corrida. Por otra parte los datos de la energía de activación de la difusión del agua en estas zeolitas naturales son valiosas pues no existen en la literatura prácticamente datos de difusión en zeolitas naturales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Barrer, R.M.
Adv. Chem Ser 102, (1971).
2. Eberly, P.E. (jr)
In Zeolite Chemistry and Catalysis. Ed. By Rabo, J.A.C.S. (1976)
pág. 392.
3. Ma, Y.H.; T.Y.Lee
In Natural Zeolites Ed. Sand. L.B., Mumpton, F.A. Pergamon Press, N.Y.
(1978) pág. 373.
4. Breck, D.N.
Zeolite Molecular Sieves Wiley-Interscience N.Y. (1974). Cap 8.
5. Roque, R.
Teoría de la adsorción de gases en sólidos microporosos. CNIC (1984).
6. Ma, Y.H.; S.Y.Ho
A.I. Ch. E. Journal 20, 279 (1974).
7. Var tania, R.Sh; A.M.Voloshuk; M.M.Dubinin; C.M.Kalashnikal
Izv Akad Nauk Ser Xim. (1), 44 (1981).
8. Zolotorev, P.P.; V.V.Ugrozov
Izv. Akad Nauk. Ser Xim (1), 80 (1981).
9. Manning, J.R.
Diffusion kinetics for atoms in crystals. Van Nostrand London (1968)
Cap. 1.
10. Kocirik, M. et al
Workshop. Adsorption of hydrocarbons in zeolites. Berlin (1979)
pág. 54.
11. Voloshuk, A.M.; I.T.Erasko
Ibid. pág. 79.
12. Bulow, L. et al
Ibid, pág 66.
13. Moharir, A.S. et al
Zeolites 2, 155 (1982).

14. Wendlandt, J.

Thermal Methods of Analysis. Ed MIR (en Ruso) (1980).

15. Ozawa, T.

J. Thermal Analysis 2, 301 (1970).

16. Freeman, E.S.; B. Carroll

J. Phys. Chem 62, 394 (1958).

17. Anderson, D.A.; E.S. Freeman

J. Polymer Science 54, 253 (1961).

18. Pierotti, R.A.; H.E. Thomas

Surface and Colloid Sciences Vol. 4, pág 93. Ed. E. Matijevic, J. Wiley-Interscience, N.Y. (1971).

Recibido: 11. de mayo de 1984.

