

# Analizador térmico diferencial de adsorción II.

## Calorimetría de adsorción de $\text{CO}_2$ y $\text{NH}_3$ en zeolitas naturales

R.Roque-Malherbe, C.Pozas y M.Hernández Vélez. Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, Cuba.

En un trabajo anterior (1) se indicó la posibilidad de obtener los calores de adsorción sobre la base de la medición del efecto térmico producido durante este proceso con un termopar introducido en el seno del adsorbente y referido a la temperatura ambiente. El efecto térmico a medir será el calor integral de adsorción ( $q_{int}$ ) (2,3) pues nuestro sistema adsorbe cuasi isotérmicamente y en contacto con un termostato (Figura 1) siendo controlada la adsorción por un equipo volumétrico de adsorción (4,5) y medido el efecto térmico de acuerdo con (6):

$$(1) \quad q_{int} = K \int_0^{t_0} \Delta T dt \quad (\text{para } \Delta N_a \text{ adsorbido y controlada su magnitud})$$

con el equipo volumétrico de adsorción), o sea el área debajo de la curva  $\Delta T$  contra el tiempo: donde  $\Delta T$ : es la diferencia de temperatura entre el adsorbente durante la

adsorción, y el termostato; y  $t_0$ : el tiempo que demora en establecerse el equilibrio,  $K$  es una constante que tiene en cuenta: las características geométricas del recipiente que contiene el adsorbente, la conductividad térmica del adsorbente, y la masa de adsorbente. Esta constante  $K$  se determinó utilizando los valores reportados (7,8) para los calores de adsorción del  $\text{CO}_2$  y el  $\text{NH}_3$  en la Zeolita Na X en nuestro sistema, utilizando la ecuación (1).

$$K = \int_0^{t_0} \Delta T dt / q_{int}). \quad \text{el valor de } K$$

obtenido fue  $K = 1.5 \pm 0.1$  para ambos adsorbatos.

De esta forma con el equipo calibrado se pueden medir los calores de adsorción en adsorbentes de estructura y composición semejante a la zeolita Na X manteniendo la misma geometría y masa de adsorben

te con lo cual K no variará sensiblemente. Así empleamos el método en el estudio de los calores diferenciales de adsorción (qd)

$$(\text{qd} = \frac{\Delta \text{qint}}{\Delta \text{Na}} \Delta \text{Na: cantidad adsor}$$

bida (que provoca el efecto térmico) de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  en la muestra CMTC del yacimiento de Villa Clara y MP del yacimiento de Santiago de Cuba (en la tabla 1, 2 y 3 se dan sus datos) midiéndose 20 dosis de  $\Delta \text{Na} = 0.08 \text{ mmol/g}$  para el  $\text{CO}_2$  y 40 para el  $\text{NH}_3$  para calcular los qint correspondientes del trazado de la curva  $\Delta T$  contra t y su integración con ayuda de la ecuación "1" y el valor de K obtenido en la calibración.

Los datos de calor diferencial de adsorción contra recubrimiento

( $\theta$ ) ( $\theta = \text{Na}/\text{Na}^0$ ,  $\text{Na} = \sum \Delta \text{Na}^i$ : magnitud de adsorción ( $\Delta \text{Na}^i$ : dosis  $\text{Na}^0$ : adsorción máxima) se reportan en las figuras 2 y 3. Estos datos reflejan las diferencias estructurales entre la clinoptilolita y la mordenita, así la mordenita tiene un sistema de dos canales, uno de 12 miembros ( $0.69 \times 0.58 \text{ nm}^2$ ) y otro de 8 miembros ( $0.39 \times 0.47 \text{ nm}^2$ ) el cual conecta dos canales de 12 miembros aunque a veces está interrumpido por iones (9), mientras que la clinoptilolita tiene un canal de 10 miembros ( $0.72 \times 0.44 \text{ nm}^2$ ) paralelo a otro de 8 miembros y ambos perpendiculares a otro canal de 8 miembros que los interconecta (10) aunque en ocasiones también se interrumpe pero menos que los de la mordenita, así se ve que la dependencia de los calores diferenciales de adsorción del  $\text{CO}_2$  con el recubrimiento, se diferencian poco en ambas zeolitas, esto puede correlacionarse con el hecho de que este gas no penetra en los canales de 8 miembros, pues su diámetro cinético es de  $0.345 \text{ nm}$ , y la adsorción en ambas zeolitas se realiza en un solo sistema de canales en donde se encuentran los mismos iones (fundamentalmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  (9-12). Para el  $\text{NH}_3$  la situación es diferente, por ser su diámetro cinético  $0.247 \text{ nm}$  penetra en los canales de 8 miembros ahora en la mordenita estos están muy bloquea-

dos por el  $\text{Na}^+$  (radio iónico:  $0.097 \text{ nm}$ ), mientras que en la clinoptilolita serían bloqueados por el  $\text{K}^+$  (radio iónico:  $0.133 \text{ nm}$ ) uno de los canales de 8 miembros y el otro pudiera ser bloqueado por el  $\text{Ca}^{2+}$  (radio iónico:  $0.099 \text{ nm}$ ) sin embargo por existir un sistema de dos canales de 8 miembros es muy poco probable que ambos simultáneamente no tengan acceso, esto se refleja en la dependencia qd contra  $\theta$  del  $\text{NH}_3$  la cual en la muestra CMTC refleja cuatro zonas de constancia en el valor de qd al variar  $\theta$  que indica diferentes interacciones con el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en los tres canales, por su parte la muestra MP exhibe una dependencia para el  $\text{NH}_3$  similar a la del  $\text{CO}_2$  lo cual indica que la adsorción se llevó a cabo en el sistema de canales de 12 miembros fundamentalmente.

#### Como conclusión

- Se puede afirmar que el método permite determinar los calores diferenciales de adsorción con un error del 4% en varianza producto de los errores en la determinación de  $\Delta \text{Na}$  y qint, por otra parte el valor de la constante K determinado no es absolutamente coincidente con el real, ya que existen sutiles diferencias en el proceso de adsorción entre el patrón y las zeolitas naturales fundamentalmente en la zona de bajo recubrimiento ( $\theta < 0.10$ ), siendo esa la razón por lo que esa zona se plotea con línea discontinua. En el resto del intervalo ( $0.1 \leq \theta \leq 0.6$ ) la no coincidencia de K con el valor real es del orden del 4%. En fin el valor obtenido diferiría en el peor de los casos en un 8% con el valor real. De hecho la comparación con datos reportados de mediciones realizadas con un calorímetro Calvet (13, 14) de la adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  en la Clinoptilolita de Xerxodzula en Georgia URSS coinciden satisfactoriamente con nuestros datos.

- La dependencia del calor diferencial de adsorción (así determinado) con el recubrimiento contiene información estructural por lo que este procedimiento tiene propiedades analíticas.

Tabla 1  
Composición química

Óxido	CMTC (% Peso)	MP (% Peso)
SiO <sub>2</sub>	65.2	66.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	11.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	2.7
CaO	3.8	4.4
MgO	0.6	0.8
Na <sub>2</sub> O	2.8	1.8
K <sub>2</sub> O	1.4	0.8
otros	1.0	0.4
H <sub>2</sub> O	12	14

Tabla 2  
Composición de fases

Muestra	Mordenita	Clinoptilolita	Otros
CMTC (% Peso)	11	76 ± 5	12
MP (% Peso)	80 ± 5	10	10
Otros: Calcita, Cuarzo, fedespato, vidrio volcánico			

Tabla 3  
Adsorción máxima

	CMTC	MP
Na (mmol/g)		6.8 ± 0.1
CO <sub>2</sub>		
Na (mmol/g)		3.1 ± 0.1
NH <sub>3</sub>		

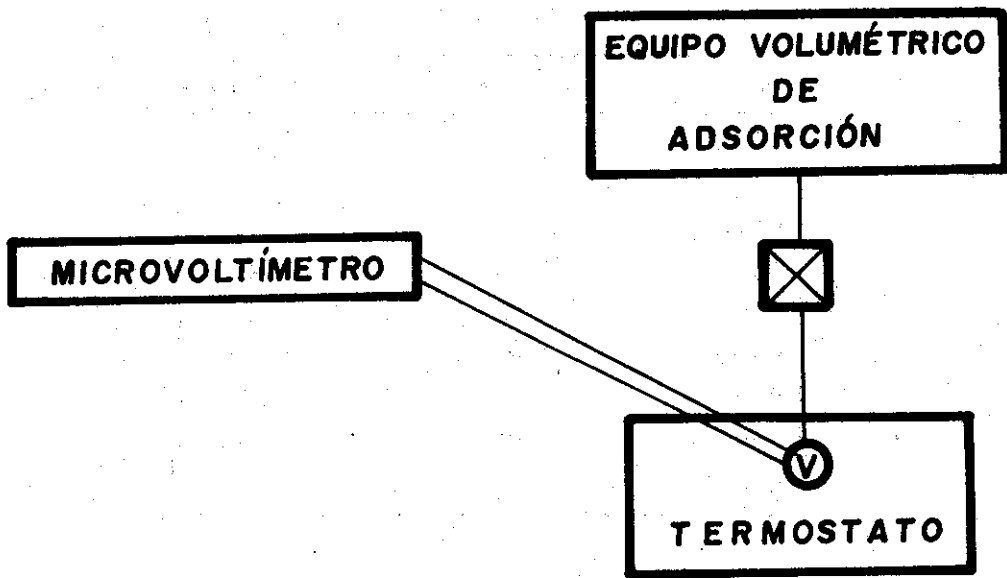


Figura 1.

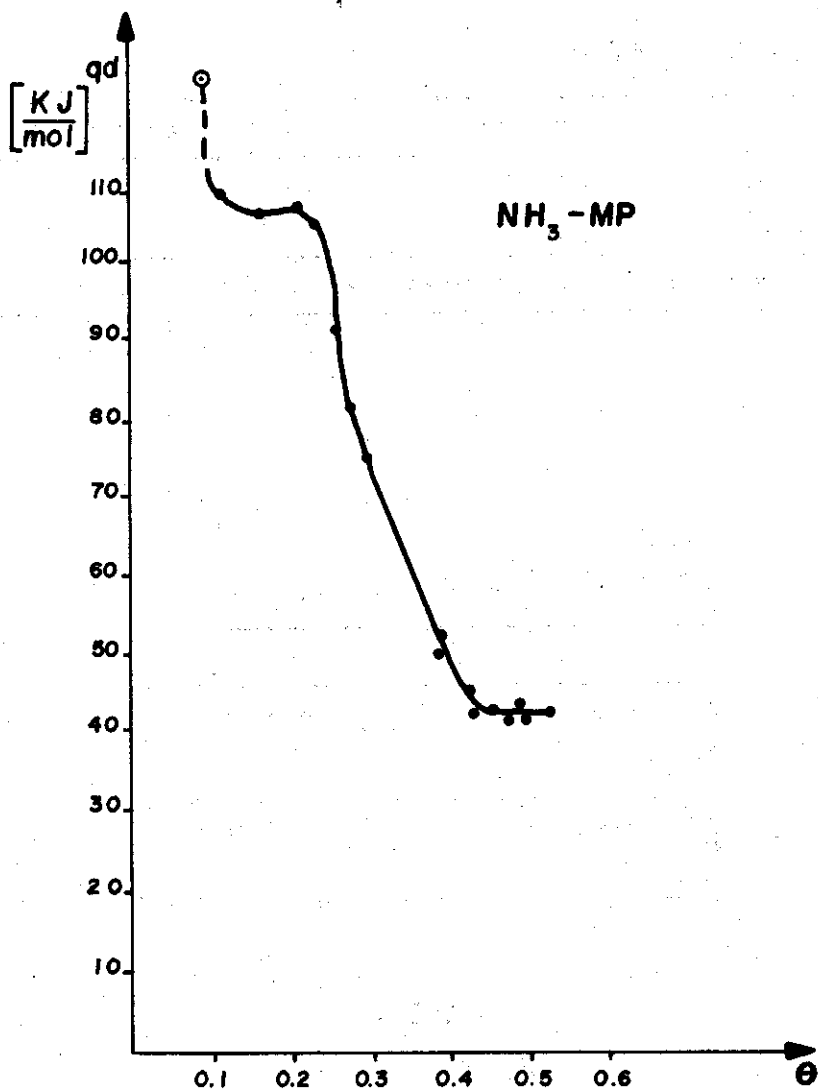


Figura 2a.

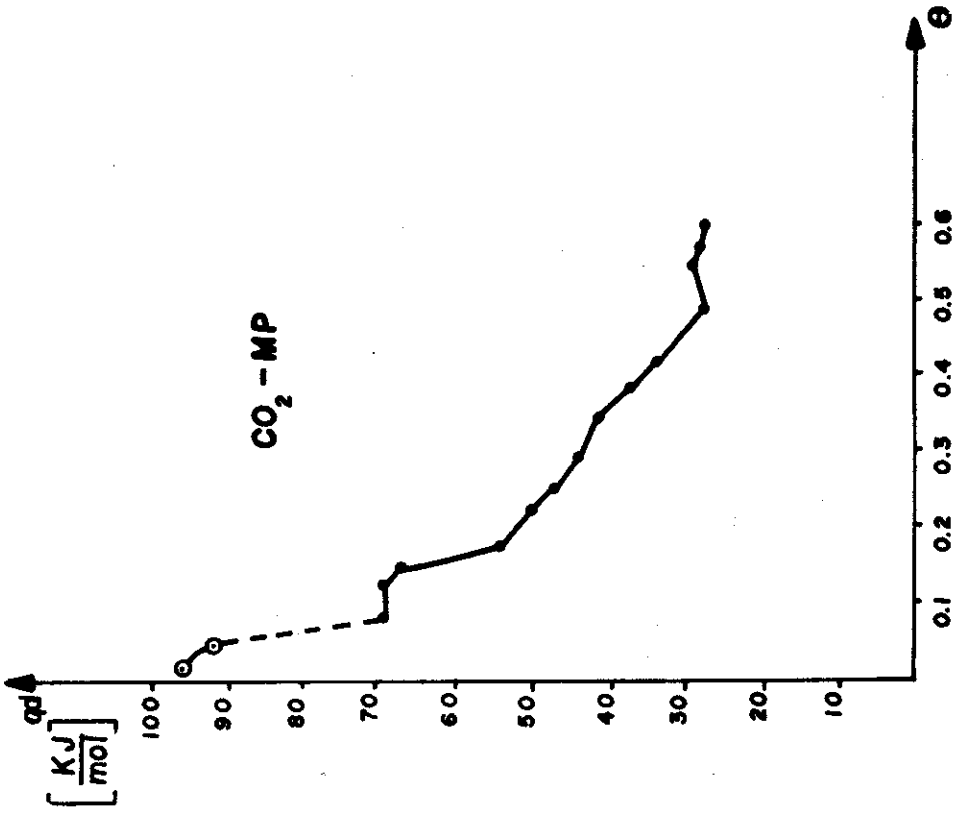


Figura 3a.

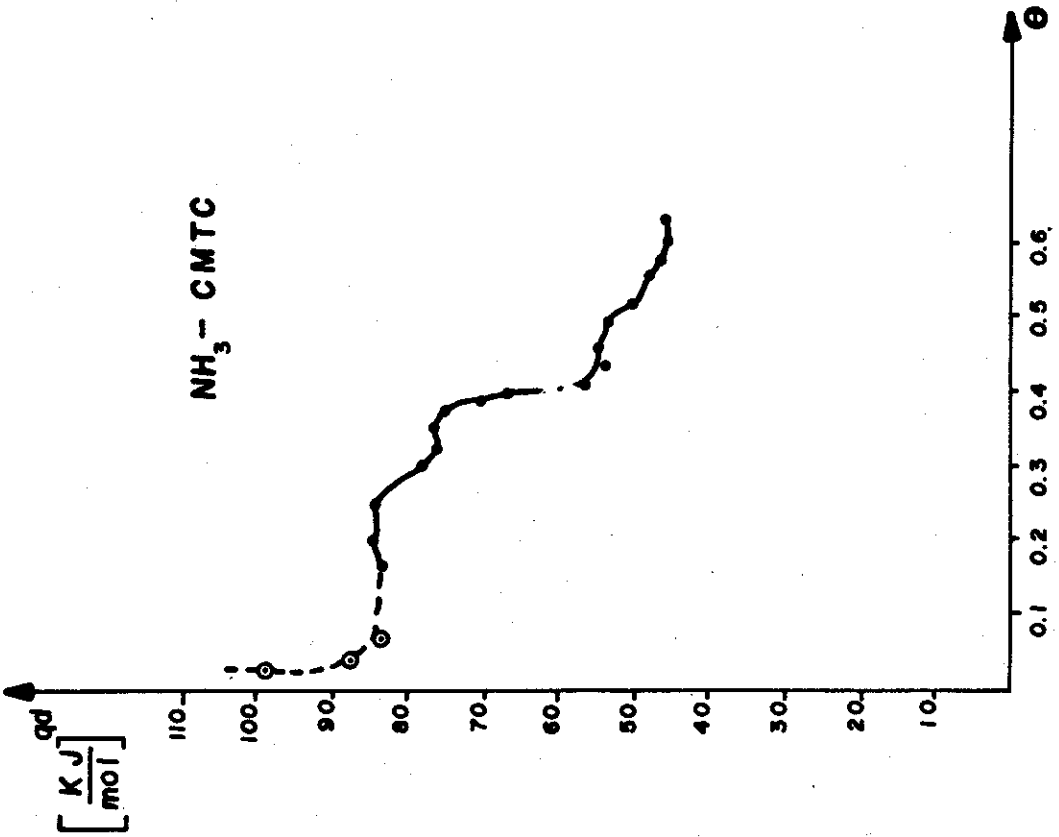


Figura 2b.

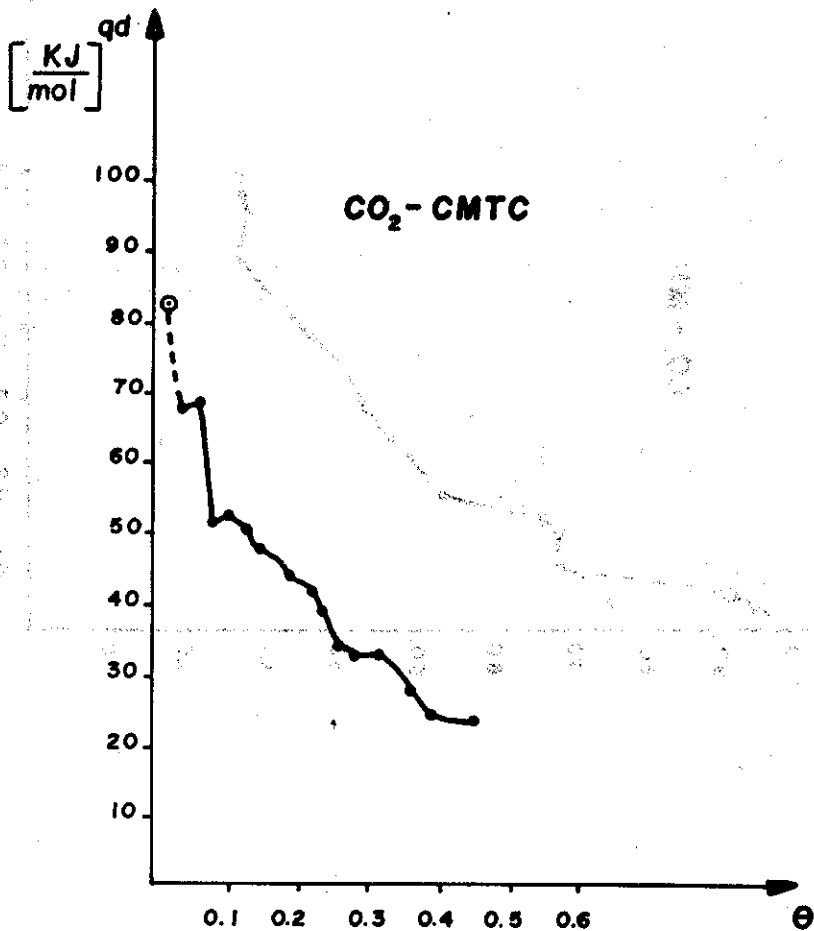


Figura 3b.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Roque-Malherbe, R.; M.Hernández Vélez y C.de las Pozas  
Rev. Cubana de Física 3,  
151 (1981).
2. Ross, S.; J.P.Olivier  
On Physical adsorption In-  
terscience Pub. Co New  
York, (1964) pág 103.
3. Roque, R.  
Teoría de la Adsorción de  
gases en sólidos Microporo-  
sos. CENIC (1984).
4. Ross, S.; J.P.Olivier  
op. cit. cap. 2
5. Roque, R. et al  
Rev. CENIC (ciencias físi-  
cas) 8 (83) (1977).
6. Blazek, A.  
Thermal Analysis. Van Nos-  
trand. London (1972)  
pág 83.
7. Kliacko, A.L. et al  
Proceeding of the symposium  
on Zeolites Szeged. Hungary  
(1978) pág 183.
8. Avgul, N.M.; B.G.Aristov; P.V.  
Kiseliov y L.Ya.Kurdiukova  
Zhurnal fizicheskoi ximii  
62, 2678 (1968)
9. Meier, W.M.  
Z.Kristallogr 115 439 (1961).
10. Koyama, K; Y.Takeuchi  
Z.Kristallogr 145, 216  
(1977).
11. Schlenkler, J.L. et al  
Mater. Res Bull  
14, 751 (1979).
12. Mortier, W.J.  
Mater Res Bull 10, 1037  
(1975).
13. Dzhincharadze, M.A.; M.M.Dubi-  
nin, A.A.Isirikian  
Izv. Akad. Nauk. Cruz.  
S.S.R. 5, 141 (1979).
14. Dubinin, M.M.; M.A.Dzhincha-  
radze, A.A.Isirikian  
Izv. Akad Nauk S.S.S.R.  
(2), 455 (1977).

Recibido: 27 de junio de 1984.