

DESCRIPCION DE LA ADSORCION EN ZEOLITAS MEDIANTE UN MODELO DE GAS RETICULAR EXACTAMENTE SOLUBLE

C. Rodríguez y M.T. Pérez, Departamento de Física Teórica, Universidad de La Habana.

RESUMEN

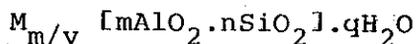
Para describir la adsorción de moléculas monoatómicas u homopolares en zeolitas se propone un modelo de gas reticular que tiene en cuenta la inhomogeneidad del potencial en las cavidades, el movimiento de las moléculas y la interacción entre las mismas. La diagonalización del hamiltoniano permite calcular las energías de los estados de las moléculas adsorbidas en una cavidad y obtener una expresión exacta para el recubrimiento en función de la presión y la temperatura, que es utilizada para ajustar las isothermas experimentales de adsorción de N_2 en Na-FAU (NaX).

ABSTRACT

A lattice gas model is proposed to describe adsorption of monoatomic or homopolar molecules in zeolites, taking into account nonhomogeneities of the potential, molecular motion and intermolecular interaction inside zeolitic cavities. Diagonalizing the hamiltonian, the energy states of adsorbed molecules and the exact expression for coverage as a function of pressure and temperature are obtained. This theoretical isotherm is used to fit experimental data on N_2 adsorption in Na-FAU (NaX).

I. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, cuya red está formada por tetraedros SiO_4 y AlO_4^- conectados de forma tal que cada átomo de oxígeno pertenece a dos tetraedros vecinos. Estos elementos forman una armazón cargada negativamente con cavidades y canales de dimensiones moleculares, cuyas estructuras son bien conocidas [1]. Los cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , etc.) que compensan la carga negativa de la armazón se localizan en sitios de las cavidades y canales y son intercambiables por otros cationes [2]. La fórmula química clásica de las zeolitas es: [3]



donde M son los cationes de valencia v, $q\text{H}_2\text{O}$ representa la fase adsorbida, cuya desorción por calentamiento suele ser reversible y deja un arreglo periódico tridimensional de cavidades interconectadas que permite la adsorción de moléculas de dimensiones menores que el diámetro de los canales. La presencia de una red de microporos concede a las zeolitas propiedades físico-químicas únicas y determina su amplio uso como adsorbentes selectivos, intercambiadores iónicos, electrolitos sólidos y catalizadores [3].

En la descripción estadística de la adsorción en zeolitas [4-11] suele considerarse el espacio interior de la misma como un ensemble gran canónico de cavidades cuasi-independientes que intercambian moléculas a través de los canales. Las isothermas de adsorción resultantes han sido comparadas con la data experimental por Barrer [12] y el ajuste realizado no puede considerarse aún satisfactorio. Cálculos realizados por el método de Montecarlo muestran que las simplificaciones más usuales: potencial homogéneo en la cavidad, moléculas inmóviles e interacción del tipo de esferas rígidas resultan irreales hasta para los gases nobles, y afectan sensiblemente los resultados [9].

Más recientemente, se han encontrado evidencias de isothermas de adsorción con escalones y lazos de histéresis en nuevas zeolitas de alto contenido de silicio, como la ZM-5 [13, 14]. El hecho de que esto ocurra en cristales relativamente grandes y bien definidos, no permite atribuir el fenómeno a factores extrínsecos, tales como severas imperfecciones del sistema de canales y cavidades o inhomogeneidades en la composición catiónica. Lo anterior sugiere que este comportamiento anómalo tenga un carácter fundamental en la adsorción zeolítica y plantea el problema, aún no resuelto, de dar una explicación cuantitativa del mismo [15].

El presente trabajo pretende modelar la adsorción en zeolitas, estudiar los estados posibles de las moléculas en las cavidades, derivar las isothermas de adsorción correspondientes y discutir las propiedades de estas

en dependencia de los parámetros del modelo, que tienen un sentido físico microscópico bien definido.

II. MODELO

La Figura (1) describe esquemáticamente una zeolita típica constituida por tres subsistemas que interactúan:

- A- la armazón rígida del aluminosilicato.
- B- las moléculas adsorbidas.
- C- los cationes intercambiables.

El hamiltoniano de la zeolita puede escribirse en la forma:

$$H_Z = H_A + H_B + H_C + H_{AB} + H_{AC} + H_{BC} \quad (1)$$

donde cada uno de los hamiltonianos representa lo siguiente:

H_A , la energía de la armazón (energía de enlace y oscilaciones de la red).

H_B , la energía cinética y potencial de interacción entre las moléculas adsorbidas, así como su energía de interacción con los átomos de la armazón y los cationes, fijos en sus posiciones de equilibrio.

H_C , la energía cinética y potencial de interacción de los cationes, así como su energía de interacción con los átomos de la armazón fijos en sus posiciones de equilibrio.

H_{AB} , la energía de interacción de las moléculas y las oscilaciones de la armazón cristalina.

H_{AC} , la energía de interacción de los cationes y las oscilaciones de la armazón cristalina.

H_{BC} , la energía de interacción de las moléculas adsorbidas con los cationes debida al movimiento de estos últimos.

Como la armazón cristalina es muy rígida y la movilidad de los cationes muy baja, al estudiar la adsorción en equilibrio (y no su cinética) pueden considerarse los átomos de la armazón y los cationes inmóviles en sus posiciones de equilibrio. Esto permite ignorar los términos H_{AB} y H_{BC} y tomar en cuenta solamente el hamiltoniano H_B de las moléculas adsorbidas.

Para describir los estados de moléculas monoatómicas u homopolares adsorbidas en las cavidades zeolíticas se propone el siguiente modelo de gas reticular que representa de modo simple la interacción de las moléculas con la armazón y los cationes:

$$\hat{H}_B = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{Bi} \quad (2)$$

$$\hat{H}_{Bi} = -(\epsilon + \mu) \sum_{\alpha=1}^{N_0} \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{i\alpha} - t \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{i\beta} - \frac{U}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{i\alpha} \hat{b}_{i\beta}^+ \hat{b}_{i\beta}$$

donde "i" indica las N cavidades idénticas, cada una de las cuales posee N_0 sitios idénticos de adsorción "α", en los cuales la energía -ε de la molécula es mínima. El segundo término representa la energía del movimiento de las moléculas de un sitio a otro y el tercero, la de interacción entre moléculas adsorbidas en una misma cavidad. Los operadores de Pauli $\hat{b}_{i\alpha}^+$, $\hat{b}_{i\alpha}$ describen la adsorción o desorción de moléculas en el sitio "α" de la cavidad "i" y $\mu(p, T)$ es el potencial químico de la fase líquida o gaseosa externa en equilibrio con las moléculas adsorbidas dentro de la zeolita.

III. DIAGONALIZACIÓN DEL HAMILTONIANO

El modelo (2) puede ser resuelto exactamente expresando los operadores de Pauli en términos de los operadores de espín 1/2 [16].

$$\hat{b}_{i\alpha} = \hat{S}_{i\alpha x} + i\hat{S}_{i\alpha y}; \quad \hat{b}_{i\alpha}^+ = \hat{S}_{i\alpha x} - i\hat{S}_{i\alpha y}; \quad \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{i\alpha} = \frac{1}{2} - \hat{S}_{i\alpha z} \quad (3)$$

e introduciendo los operadores \hat{J}_i y \hat{J}_{iz} del momentum angular total y su componente z:

$$\hat{J}_i = \sum_{\alpha=1}^{N_0} \hat{S}_{i\alpha}; \quad \hat{J}_{iz} = \sum_{\alpha=1}^{N_0} \hat{S}_{i\alpha z} \quad (4)$$

en términos de los cuales \hat{H}_{Bi} adopta la forma siguiente:

$$\hat{H}_{Bi} = -\frac{N_0}{2} \left\{ \epsilon + \mu - t + \frac{U}{4} (N_0 - 2) \right\} + \left\{ \epsilon + \mu + \frac{U}{2} (N_0 - 1) \right\} \hat{J}_{iz} + \left\{ t - \frac{U}{2} \right\} \hat{J}_{iz}^2 - t \hat{J}_i^2 \quad (5)$$

y sus autovalores resultan:

$$E_{jm} = -\frac{N_0}{2} \left\{ \epsilon + \mu - t + \frac{U}{4} (N_0 - 2) \right\} + \left\{ \epsilon + \mu + \frac{U}{2} (N_0 - 1) \right\} m + \left\{ t - \frac{U}{2} \right\} m^2 - t j(j+1) \quad (6)$$

donde $m = -\frac{N_0}{2}, \dots, \frac{N_0}{2}$ y $j = |m|, |m| + 1, \dots, \frac{N_0}{2}$.

Estos autovalores representan las energías de los estados posibles del conjunto de moléculas adsorbidas en una cavidad, considerando de modo

simple el potencial no homogéneo de la adsorción, moléculas y la interacción entre las mismas.

Si $n = \frac{N_0}{2} - m$ representa el número de moléculas adsorbidas en la cavidad en el estado m , en términos de j y n los autovalores son:

$$E_{jn} = -(\epsilon + \mu)n - \frac{U}{2}n(n-1) - t \left\{ j(j+1) - \left(n - \frac{N_0}{2}\right)^2 - \frac{N_0}{2} \right\}$$

$$\text{con } j = \left| \frac{N_0}{2} - n \right|, \dots, \frac{N_0}{2} \text{ y } n = 0, 1, \dots, N_0.$$

Si $U > 0$ (atracción molecular), la energía del sistema disminuye monótonamente al aumentar el número de moléculas en la cavidad. En cambio, el término proporcional a t no tiene un signo definido y origina un desdoblamiento de los niveles, cuya energía no depende solamente del número de moléculas en la cavidad. Partiendo de sitios de adsorción idénticos se obtienen múltiples niveles de adsorción en cada cavidad como consecuencia del movimiento y la interacción molecular.

Para cada valor de n corresponden

$$\frac{N_0!}{n!(N_0 - n)!} = \frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{2} - m\right)! \left(\frac{N_0}{2} + m\right)!} \text{ formas de colocar } n \text{ moléculas}$$

indistinguibles en N_0 sitios idénticos, con no más de una molécula por sitio. Como para cada valor de m hay $\frac{N_0}{2} - |m| + 1$ valores posibles de j , resulta que, para cada par j, m corresponden $D(m)$ estados, donde

$$D(m) = \frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{2} + |m|\right)! \left(\frac{N_0}{2} + |m| + 1\right)!} \quad (7)$$

IV. ISOTÉRMAS DE ADSORCIÓN. COMPARACIÓN CON LOS DATOS EXPERIMENTALES.

Con ayuda de los autovalores (6) la función de partición gran canónica Ξ_B se expresa por:

$$\Xi_B = (\Xi)^N; \quad \Xi = \sum_{m=-N_0/2}^{N_0/2} \sum_{j=|m|}^{N_0/2} e^{-\beta E_{jm}} D(m); \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (8)$$

y el recubrimiento $\theta = \langle \hat{b}_{i\alpha}^+ \hat{b}_{i\alpha} \rangle$ resulta

$$\theta = \frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \Xi = \frac{1}{N_0} - \frac{1}{N_0 \Xi} \sum_{m=-N_0/2}^{N_0/2} \sum_{j=|m|}^{N_0/2} e^{-\beta E_{jm}} D(m) \quad (9)$$

Para la adsorción desde la fase gaseosa, utilizando la expresión de μ para el gas ideal:

$$\mu = kT \ln \frac{P}{P_0(T)}$$

y definiendo

$$p_1(T) = p_0(T) e^{-\beta \left[\epsilon + \frac{N_0 - 1}{2} U \right]} \quad (10)$$

obtenemos la isoterma de adsorción:

$$\theta = \frac{1}{2} + \frac{1}{N_0} \frac{\sum_{m=-N_0/2}^{N_0/2} e^{\beta(t - \frac{U}{2})m^2} m \left(\frac{p}{p_1} \right)^m D(m) \sum_{j=|m|}^{N_0/2} e^{\beta t j(j+1)}}{\sum_{m=-N_0/2}^{N_0/2} e^{\beta(t - \frac{U}{2})m^2} \left(\frac{p}{p_1} \right)^m D(m) \sum_{j=|m|}^{N_0/2} e^{\beta t j(j+1)}}$$

En el caso trivial $t = 0$, $U = 0$, se obtiene la conocida isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{p_1}{p}}$$

En [17] se ha reportado una investigación detallada de las isotermas de adsorción de N_2 en mallas moleculares Na-FAU en un amplio intervalo de temperaturas y presiones.

De la masa de adsorción límite $\left(\frac{\Delta m}{M} \right)_{\max} = 0.1503 \text{ gg}^{-1}$ se deriva el valor $N_0 = 10$ y de la condición $\theta(p_1) = 1/2$ se obtiene $p_1(T)$. El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales a las isotermas teóricas (11) conduce a los valores $t = 9.6 \text{ kJ/mole}$ (0.10 eV) y $U = 12.5 \text{ kJ/mole}$ (0.13 eV). Puesto que $U > 0$, la interacción entre moléculas es atractiva y su efecto siempre será disminuir la energía del sistema al aumentar el número de moléculas en la cavidad. La comparación gráfica se muestra en la Figura (2).

V. CONCLUSIONES

El modelo propuesto toma en cuenta las peculiaridades más importantes de la adsorción en zeolitas: cuasiindependencia de las cavidades, existencia de sitios preferenciales de adsorción, movimiento de las moléculas adsorbidas e interacción entre las mismas. Su solución exacta permite conocer los posibles estados de las moléculas en una cavidad y calcular nuevas isotermas de adsorción que ajustan correctamente la data experimental.

El modelo contiene algunas simplificaciones importantes entre las que se destaca que la energía de interacción y la probabilidad de salto no dependen de los sitios, lo cual puede resultar poco realista en el caso $N_0 \gg 1$.

La posible ocurrencia de comportamientos anómalos (escalones de adsorción y lazos de histéresis) en el marco de este modelo, así como la influencia de la interacción y transiciones entre cavidades se discutirán en otro trabajo.

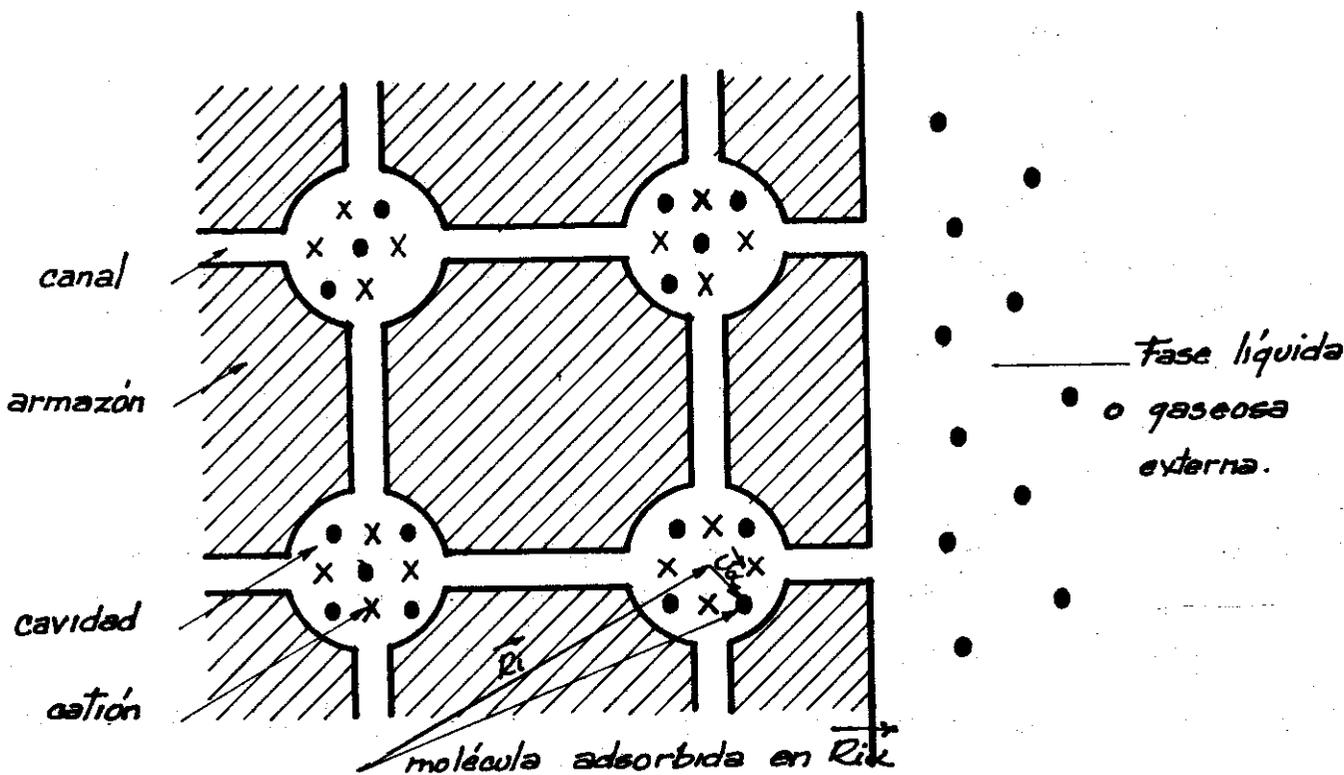


Figura 1. Representación esquemática de una zeolita.

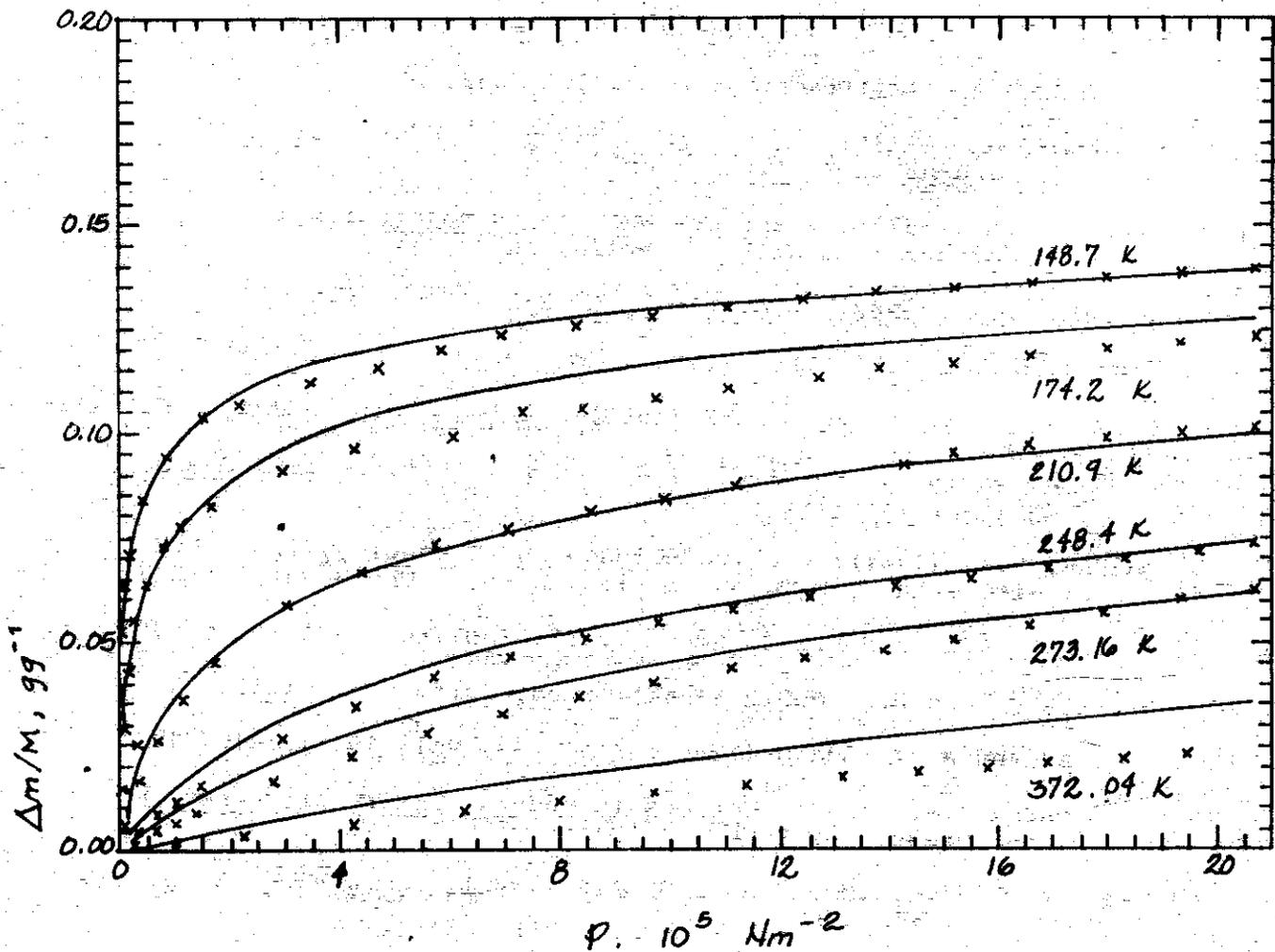


Figura 2. Isothermas de adsorción de N_2 sobre NaX.
 Puntos experimentales (x).
 Ajuste teórico (línea continua).

VI. REFERENCIAS

- [1] MEIER, W.M. and D.M. OLSON (1978): Atlas of Zeolite Structure Type, IZA Special Publication, Butterworth, Washington.
- [2] MORTIER, W.J. (1982): Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites, Butterworth, Washington.
- [3] BRECK, D.W. (1974): Zeolite Molecular Sieves, Wiley-Interscience, New York, ch 2.
- [4] BAKAEV, V.A. (1966): Dokl. Akad. Nauk, SSSR 167, p. 369.
- [5] RUTHVEN, D.M. (1971): Nature Phys. Sci. 232, p. 70.
- [6] SCHIRMER, W. (1979): Preprints Workshop on Adsorption of Hydrocarbons in Zeolites, Berlin, p. 1.
- [7] BARRER, R.M. (1979): Preprints Workshop on Adsorption of Hydrocarbons in Zeolites, Berlin, ch 3.
- [8] RUTHVEN, D.M. (1982): Zeolites 2, p. 242.
- [9] SOTO, J.L. and A.L. MYERS (1981): Mol. Phys., 42, p. 971.
- [10] CRUZ, J. DE LA; C. RODRÍGUEZ (1989): Surface Science 209, p. 215-228.
- [11] CRUZ, J. DE LA; C. RODRÍGUEZ y R. ROQUE (1988): Revista Cubana de Física, VIII(1): 39-45.
- [12] BARRER, R.M. (1984): Zeolite Science and Technology, Eds. F.M. Ribeiro et al., NATO ASI Series, Nijhof, The Hague, p. 227.
- [13] RICHARDS, R.E. and L.V.C. REES (1988): Zeolites, vol. 8, p. 35.
- [14] MÜLLER, U. and K.K. UNGER (1988): Stud. Surf. Sci. Catal., 101.
- [15] PAN, D. and A. MERSMANN (1990): Zeolites, Vol. 10, p. 210-212.
- [16] TYABLIKOV, S.V. (1967): Methods in Quantum Theory of Magnetism, Plenum Press, New York.
- [17] Yang, L.C.; T.D. VO and H.H. BURRIS (1982): Cryogenics 22, p. 625.