

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE METANO EN MORDENITAS Y CLINOPTILOLITAS CUBANAS SOMETIDAS A PROCESOS DE SODIFICACION

M. Autie Pérez, E. del Busto*, M.L. Cañizares**, M. Carreras y C. de las Pozas,

Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC)

* Instituto Superior Pedagógico "E. J. Varona" (ISPEJV)

** Estado Mayor de la Marina de Guerra Revolucionaria

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio de la adsorción de metano en diferentes zeolitas naturales cubanas sodificadas y se analiza la influencia del tipo de fase zeolítica en el resultado de la adsorción.

ABSTRACT

Methane adsorption in Cuban natural sodium substituted zeolites is investigated, the influence of zeolites type on absorption results is characterized.

INTRODUCCION

Dada la creciente necesidad de utilizar diversas fuentes alternativas de energía, la utilización del metano resulta de gran interés debido fundamentalmente a su condición de fuente renovable, pues es el componente fundamental tanto del gas natural como del biogas, ofreciendo además una combustión limpia a diferencia de los combustibles líquidos y sólidos.

Es por ello de gran interés económico encontrar formas que permitan una explotación ventajosa de este combustible. Esto no resulta fácil debido a las características de este gas requiriéndose presiones muy altas para hacer eficiente el llenado de los balones comerciales en fase gaseosa, utilizándose en la práctica presiones de 150 atm.

Resulta por ello necesario emplear métodos que permitan disminuir la presión de trabajo y a la vez proporcionen una acumulación de sustancia suficiente para lograr los objetivos que se propongan.

Una forma de lograr esto puede ser mediante la adsorción del metano en un adsorbente poroso.

El estudio de la adsorción de metano en zeolitas ha sido abordado en diferentes trabajos (1,2).

En este trabajo se presenta un estudio de la adsorción de metano en muestras de zeolitas naturales sodificadas de origen nacional, con el propósito de obtener información de las potencialidades de estos materiales, para su empleo en el almacenamiento de metano.

MATERIALES Y METODOS

Las zeolitas naturales proceden de los yacimientos de Castilla en provincia Habana (HC), de Chorrillo en la provincia de Camagüey (C-3 y C-4), de Tasajera en Villa Clara (CMT) y de Palmarito en Santiago de Cuba (MP). La composición química y el por ciento de los diferentes tipos de fases zeolíticas aparecen reportados en las Tablas 1 y 2 respectivamente.

Las muestras de zeolitas fueron sometidas a un intercambio en cinco etapas de dos horas cada una a reflujo con soluciones de NaCl 1 mol/l y con relaciones solución/zeolita de 5 mol/g, con lo que se logró más de un 80 % de sodificación.

Los experimentos de adsorción se realizaron a 303 K en un equipo volumétrico construido en vidrio Pyrex, degaseándose las muestras a 623 K durante 4 horas. La cantidad de sustancia adsorbida fue medida por el método volumétrico clásico tomándose como tiempo de equilibrio para

las mediciones como mínimo 4 horas. Para el procesamiento de los datos experimentales se utilizó el modelo de adsorción denominado teoría Osmótica desarrollado por Bering y Serpinski (3).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la y Tabla 3 se reportan los resultados obtenidos durante la adsorción de metano en las diferentes muestras.

De la misma es evidente que las muestras MP y C-4 presentan los mayores valores de adsorción, mientras que las muestras C-3 y HC presentan los valores más bajos, todo lo cual debe estar asociado a la mayor capacidad de adsorción de metano, de la fase Na-mordenita con respecto a la Na-clinoptilolita, corroborándose esto con los resultados que se obtienen con la muestra CMT. (Mezcla de las dos fases)

Tabla 1. Contenido de fase zeolítica en las muestras.

Muestra	% de fase zeolítica	Composición de la fase
C-4	75	100 %Mordenita
HC	85	100 % Clinoptilolita
CMT	80	48 % Mord. 52 % Clinop.
MP	85	94 % Mord. 6 % Clinop.
C-3	69	100 % Clinoptilolita

Tabla 2. Composición química de las diferentes muestras estudiadas.

Muestra	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
C-4	65.26	10.21	2.08	2.69	0.5	1.7	1.15
HC	64.1	14.0	1.8	4.3	1.1	0.65	1.5
CMT	66.6	12.5	1.9	2.7	0.7	2.9	0.8
MP	66.9	11.5	2.7	4.3	0.8	1.8	0.5
C-3	62.26	12.17	2.66	2.41	1.01	2.13	1.52

Tabla 3. Adsorción máxima (a₀) de las diferentes muestras obtenidas al aplicar el modelo basado en la teoría osmótica.

Muestra	a ₀ (mmol/g de mineral)	a ₀ (mmol/g de zeolita)	Coefficiente de regresión (r)
C-4	0.75 ± 0.06	1.00 ± 0.08	0.99
MP	0.78 ± 0.08	0.92 ± 0.09	0.98
HC	0.43 ± 0.04	0.50 ± 0.05	0.99
C-3	0.25 ± 0.02	0.36 ± 0.03	0.99
CMT	0.60 ± 0.05	0.75 ± 0.07	0.99

Estas diferencias encontradas durante la adsorción de metano entre la Na-mordenita y la Na-clinoptilolita se hacen más evidentes al

normalizar con respecto al contenido de fase zeolítica, observándose (Tabla 3) que la Na-clinoptilolita adsorbe aproximadamente el 50 % de la Na-mordenita lo que está relacionado con sus estructuras de canales (Tabla 4) y con las posiciones que ocupa el sodio en las mismas.

Tabla 4. Estructura de canales de la clinoptilolita y mordenita.

Fase	Sistema de canales	Foro	Dimensiones (Å)
Clinoptilolita	bidimensional	10 MR	7,2.4,4
		8 MR	4,0.5,5
		8 MR	4,1.4,7
Mordenita	monodimensional	12 MR	6,7.7,0
		8 MR	2,9.5,7

En la clinoptilolita, de acuerdo con (2), el catión sodio ocupa fundamentalmente las posiciones M(1) y M(2), la posición M(1) se encuentra localizada en un vértice del canal "A" de 10 miembros paralelo al eje "c", mientras que la posición M(2) se encuentra localizada en el centro del canal "B" de 8 miembros paralelo al eje "c" y en un vértice del canal "C" de 8 miembros paralelo al eje "a" dificultando el acceso de la molécula de metano a los canales "A" y "C" y bloqueando totalmente el acceso al canal "B". En el caso de la mordenita el sodio ocupa tres posiciones (4) una en el canal de 8 miembros en la mitad del paso entre los canales de 12 miembros (sitio I), con una probabilidad de ocupación de 43 %; otra en la ventana del canal de 8 miembros que da al canal de 12 miembros (sitio IV), la probabilidad de ocupación de este sitio es de 36 %, ambos sitios bloquean el canal de 8 miembros; la tercera posición se encuentra localizada en el canal de 12 miembros, con una probabilidad de ocupación para el sodio de solo el 21 % (sitio VI). De esto se infiere que la adsorción de metano en la zeolita Na-mordenita ocurre solamente en los canales de 12 miembros.

Por otra parte, los volúmenes de poros determinados por adsorción de agua en estas muestras son similares (0.11 cm³/g) (5) y teniendo en cuenta que en la mordenita los canales de 12 miembros contribuyen aproximadamente en un 80 % a la capacidad de adsorción de esta muestra, la misma no se afecta sensiblemente a diferencia de

la Na-clinoptilolita donde la presencia del sodio limita la adsorción en los tres canales (2); esto justifica los mayores volúmenes de adsorción encontrados en la Na-mordenita con respecto a la Na-clinoptilolita.

Debe destacarse que durante el ajuste de los datos experimentales a la teoría Osmótica de adsorción los mejores resultados se obtuvieron cuando el parámetro semiempírico $b = 1$ en este caso la isoterma Osmótica se transforma en una isoterma de tipo Langmuir (6).

Atendiendo a las características físicas de la molécula de metano expuestas en la Tabla 5, puede apreciarse que esta molécula no presenta momento dipolar ni momento cuadrupolar, además sus temperaturas de ebullición y crítica son muy bajas todo lo cual desfavorece su adsorción a temperatura ambiente y suaviza la heterogeneidad energética de los sitios de adsorción debido a la débil interacción entre estos y la molécula de metano.

Por otra parte debido a que estos experimentos se realizan a bajas presiones relativas, el número de moléculas por canal es bajo lo que evita la existencia de interacciones laterales significativas.

Tabla 5. Características físicas del gas metano (7).

Pe(°C)	Tc(°C)	P(Debye)	Q(A ³)	α (A ³)	Dc(A)
-161.4	-82.5	0	0	2.6	3.8

Donde: Pe: punto de ebullición, Tc: temperatura crítica, P; Momento dipolar, Q: Momento Cuadrupolar, α : Polarizabilidad, Dc: Diámetro crítico.

De esta forma la isoterma Osmótica se simplifica a un modelo más simple o sea el de la adsorción localizada en superficies homogéneas con ausencia de interacciones laterales, que no son más que las consideraciones impuestas en el modelo de Langmuir.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede afirmar que la adsorción de metano se ve favorecida en la Na-mordenita con respecto a la Na-clinoptilolita debido a las posiciones que ocupa el sodio y a las estructuras de canales que las mismas presentan, pudiendo demostrarse que los datos obtenidos de la adsorción de metano en estas muestras pueden ser ajustados con ayuda del modelo de Langmuir.

REFERENCIAS

1. TALU, O.; S. ZHANG y D.T. HAYHURST (1993): Journal of Physical chemistry. 97, 12894.
2. ACKLEY, M.W.; R.F. GIESE y R.T. YANG (1992): Zeolites. 12(7), 780.
3. BERING, B.P. y V.V. SERPINSKII (1974): Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser Xim., 2427.
4. SCHLENKLER, J.L. y col. (1979): Res. Bull., 14, 751.
5. AUTIE, M.; L.M. CAÑIZARES; E. del BUSTO y C. de las POZAS: Rev. Cub. de Física (enviado).
6. ROQUE MALHERBE, R. (1988): Física química de las zeolitas, Ed.CNIC-MES.
7. BRECK, D.W. (1974): Zeolite Molecular Sieves; Wiley: New York.