

# ISOTERMAS DE ADSORCION TEORICAS DE MEZCLAS BINARIAS DE GASES EN ZEOLITAS

J.A. de la Cruz Alcaz\* y C. de J. Rodríguez Castellanos \*\*

\* Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría", Ciudad Habana

\*\* Universidad de La Habana, Ciudad Habana

## RESUMEN

Para la descripción cuasimicroscópica de mezclas binarias de gases adsorbidas en zeolitas se propone un modelo de gas en la red. Se diagonaliza el hamiltoniano mediante operadores de spin  $s=1$ . El recubrimiento de cada gas y el espectro energético de las moléculas se logra exactamente. Una isoterma de adsorción que contiene las estándares como casos límites es obtenida. Finalmente con las expresiones se ajustan datos experimentales de mezclas de  $O_2$  y  $N_2$  en FAU(10x).

## ABSTRACT

For the quasi-microscopic description of binary mixtures of gases adsorbed in molecular sieves, a model of gas in the lattice is proposed. The diagonalized hamiltonian is obtained by spin operators  $s=1$ . The cover of each gas and the spectrum energy of the molecules inside the zeolite is achieved exactly. An isotherm of adsorption that contain the standards ones as limiting cases is obtained. Finally with the expresions is fit experimental adsorption data of  $O_2$  y  $N_2$  in FAU(10x).

## 1. INTRODUCCION

El presente artículo que constituye la continuación de otros realizados por los autores para un solo gas [1,2], es un intento de describir la adsorción de mezclas binarias de gases en zeolitas, con un modelo del gas en la red modificado.

## 2. HAMILTONIANO MODELO. ESPECTRO ENERGETICO

Para describir la adsorción molecular en zeolitas, el siguiente hamiltoniano modelo se ha propuesto:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

donde:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i,\alpha,s} \epsilon_{os} \hat{n}_{ios} + \sum_{i,\alpha \neq \beta} t_{\alpha,\beta,s} \hat{a}_{ios}^+ \hat{a}_{i\beta s} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta, s, s'} u_{\alpha\beta s s'} \hat{n}_{ios} \hat{n}_{i\alpha s'}$$

$$y \quad \hat{H}_1 = \sum_{i,\alpha,\beta} \sum_{j=1}^z j(\vec{R}_{i\alpha} - \vec{R}_{j\beta}) \hat{a}_{i\alpha s}^+ \hat{a}_{j\beta s}$$

$$(i=1,\dots,n); (\alpha,\beta=1,\dots,n_0); (s,s'=A,B)$$

La zeolita es considerada, como un arreglo periódico tridimensional de N cavidades idénticas "I" centradas en  $\vec{r}_i$ , cada una conteniendo  $N_0$  sitios idénticos "α", localizadas en  $\vec{r}_{i\alpha} = \vec{r}_i + \vec{u}_\alpha$  donde el potencial de la cavidad es mínimo. Si una molécula del gas s está localizada en  $\vec{r}_{i\alpha}$  su energía es  $\epsilon_2$  y la energía de interacción entre moléculas s y s' en  $\vec{r}_{i\alpha}$  y  $\vec{r}_{i\beta}$  es  $u_{\alpha\beta s s'}$ . El tercer término en  $\hat{H}_0$  describe el movimiento de moléculas desde un sitio a otro en la misma cavidad, mientras que  $\hat{H}_1$  describe el movimiento a sitios en las cavidades vecinas mas cercanas.

Los símbolos  $\hat{a}_{ios}^+$ ,  $\hat{a}_{i\alpha s}$  son los operadores creadores y aniquiladores para la adsorción o desorción de una molécula del tipo s en  $\vec{r}_{i\alpha}$  y  $\hat{n}_{ios} = \hat{a}_{i\alpha s}^+ \hat{a}_{i\alpha s}$  es el operador del número de partículas del tipo s en  $\vec{r}_{i\alpha}$ , cuyos autovalores son "o" y "y". Los parámetros son sustituidos por cantidades promedios independientes de los

índices de los sitios. Los valores de esos parámetros deben determinarse al considerar el tipo particular de zeolita y las moléculas adsorbidas y por comparación con los datos experimentales.

Expresando el hamiltoniano en función de los operadores de espín, y considerando que  $t_A = t_B$  y  $j_A = j_B$ , se obtiene para  $\hat{H} = \hat{H} - \mu \hat{n}_A - \mu \hat{n}_B$ :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} - (\epsilon_A + \epsilon_B - \mu_A - \mu_B) \sum_{i\alpha} \hat{s}_{zi\alpha}^2 + \frac{1}{2} - (\epsilon_A + \epsilon_B - \mu_A - \mu_B) \sum_{i\alpha} \hat{s}_{zi\alpha} +$$

$$+ t \sum_{i,\alpha \neq \beta} \hat{s}_{zi\alpha} (\hat{s}_{i\alpha} \hat{s}_{j\beta} - \hat{s}_{zi\alpha} \hat{s}_{zj\beta}) \hat{s}_{zj\beta} +$$

$$+ \sum_{i,\alpha \neq \beta} \left\{ u_1 \hat{s}_{zi\alpha}^2 \hat{s}_{zj\beta}^2 + u_2 \hat{s}_{zi\alpha}^2 \hat{s}_{zj\beta}^2 + u_3 \hat{s}_{zi\alpha}^2 \hat{s}_{zj\beta}^2 + u_4 \hat{s}_{zi\alpha}^2 \hat{s}_{zj\beta}^2 \right\} +$$

$$+ j \sum_{i,\alpha \neq \beta} \sum_{j=1}^z \hat{s}_{zi\alpha} (\hat{s}_{i\alpha} \hat{s}_{j\beta} - \hat{s}_{zi\alpha} \hat{s}_{zj\beta}) \hat{s}_{zj\beta} +$$

donde:

$$u_1 = u_{AA} + u_{AB} + u_{BB}, \quad u_3 = u_{AA} + u_{AB} - u_{BB}$$

$$u_2 = u_{AA} - u_{AB} - u_{BB}, \quad u_4 = u_{AA} - u_{AB} + u_{BB}$$

siendo

$$N_A = \sum_{i\alpha} \hat{n}_{i\alpha A}, \quad N_B = \sum_{i\alpha} \hat{n}_{i\alpha B}$$

y asumiendo que los potenciales químicos de los gases A y B son dados por las expresiones para los gases perfectos:

$$\mu_A(P_A, T) = K_B T \ln(P_A / P_{AO}(T)), \quad \mu_B(P_B, T) = K_B T \ln(P_B / P_{BO}(T))$$

donde  $P_{AO}$ ,  $P_{BO}$  son constantes que dependen de la temperatura. Considerando que en el estado de equilibrio termodinámico las cavidades son independientes,  $J=0$ , el hamiltoniano resulta diagonalizable, pudiendo escribirse:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i$$

Entonces, los autovalores del hamiltoniano  $h_i$  son:

$$E_{m_1, \dots, m_{N_0}} = -\frac{1}{2} - (\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta - \mu_A - \mu_B) \sum_{i\alpha} m_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2} - (\epsilon_\alpha - \epsilon_\beta - \mu_A + \mu_B) \sum_{i\alpha} m_{i\alpha} +$$

$$+ \sum_{i\alpha} m_{i\alpha} m_{j\beta} \left\{ (2 - m_{i\alpha}^2) (2 - m_{j\beta}^2) \right\}^{1/2} +$$

$$+ \sum_{i\alpha \neq \beta} \left\{ u_1 m_{i\alpha}^2 m_{j\beta}^2 + u_2 m_{i\alpha}^2 m_{j\beta}^2 + u_3 m_{i\alpha}^2 m_{j\beta}^2 + u_4 m_{i\alpha}^2 m_{j\beta}^2 \right\}$$

siendo  $m_{i\alpha}, m_{j\beta} = -1, 0, 1$

Estos autovalores representan las energías de los estados posibles del conjunto de moléculas adsorbidas en una cavidad cualquiera, considerando la interacción con la armazón, la movilidad de las moléculas y la interacción entre ellas.

### 3. FUNCION DE PARTICIPACION. RECUBRIMIENTO

A partir de los autovalores  $E_{m_1, \dots, m_{N_0}}$  se calcula la función gran partición a través de:

$$\Xi_i = \sum_{M_1} \sum_{M_m} \text{EXP}(-\beta E_{m_1, \dots, m_{N_0}})$$

la cual se relaciona con la función gran partición total, mediante:

$$\Xi = \prod_i \Xi_i$$

por ser independientes las cavidades.

El recubrimiento se define como:

$$\Theta_A = \frac{1}{N N_0} \frac{t_r \exp(-\beta E_{m_1, \dots, m_{N_0}}) n_A}{t_r \exp(-\beta E_{m_1, \dots, m_{N_0}})}$$

análogamente  $\Theta_B$ , lo cual es equivalente a considerar:

$$\Theta_A = -\frac{1}{N_0} \frac{\partial}{\partial (\beta \mu_A)} \ln \Theta_i$$

de donde se obtiene

$$\Theta_A(P_A, P_B, T) = \frac{1}{2N_0} \left\{ \sum_{M_A} \sum_{M_B} (P_A/P_{A0}(T))^{\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B)} \left( \sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B) \right) \cdot (P_B/P_{B0}(T))^{\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B)} \exp\{-\beta E_{m_A, m_B}\} / \left\{ \sum_{M_A} \sum_{M_B} (P_A/P_{A0}(T))^{\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B)} (P_B/P_{B0}(T))^{\sum_{\alpha} (M_A^2 + M_B)} \exp\{-\beta E_{m_A, m_B}\} \right\} \right\}$$

Análogamente se obtiene  $\Theta_B(P_A, P_B, T)$ .

Para el caso de dos sitios de adsorción, se obtiene:

$$\Theta_A(P_A, P_B, T) = \{(P_A/P_{A0}(T))^2 \exp(-\beta(2\varepsilon_A + 2T + 4U_{AA})) +$$

$$+(P_A P_B / P_{A0}(T) P_{B0}(T)) \exp(-\beta(\varepsilon_A + \varepsilon_B - 2T + 4U_{AB})) + (P_A / P_{A0}(T)) \exp(-\beta\varepsilon_A)\}$$

$$\{1 + (P_A / P_{A0}(T))^2 \exp(-\beta(2\varepsilon_A + 2T + 4U_{AA})) + 2(P_A / P_{A0}(T)) \exp(-\beta\varepsilon_A) +$$

$$+ 2(P_A P_B / P_{A0}(T) P_{B0}(T)) \exp(-\beta(\varepsilon_A + \varepsilon_B - 2T + 4U_{AB})) +$$

$$+ (P_B / P_{B0}(T))^2 \exp(-\beta(2\varepsilon_B + 2T + 4U_{BB})) + 2(P_B / P_{B0}(T)) \exp(-\beta\varepsilon_B)\}.$$

Observe que para:

$$P_A \rightarrow 0, \quad \theta \rightarrow 0$$

$$P_A \rightarrow \infty, \quad \theta \rightarrow 1$$

Pero además, si  $\varepsilon_A = \varepsilon_B = U_{AA} = U_{AB} = U_{BB} = 0$ , la ecuación se reduce al caso de Langmuir.

#### 4. COMPARACIÓN CON LA DATA EXPERIMENTAL

En la referencia [3] una investigación detallada de adsorción de mezclas binarias co-n<sub>2</sub>, co-c<sub>2</sub> y o<sub>2</sub>-n<sub>2</sub> en zeolitas sintéticas 1ta(A) y fau(10X) se reporta.

Se ajustó la data experimental y la precisión obtenida fue óptima, con una dcm de 0.052, lo cual justifica la validez del modelo.

#### CONCLUSIONES

La descripción del proceso de adsorción de mezclas binarias en zeolitas, se ha efectuado considerando la presencia de heterogeneidades energéticas en las cavidades, movilidades de las moléculas e interacción atractiva entre ellas. Se ha supuesto un sistema de cavidades idénticas, c/u con n<sub>0</sub> sitios de adsorción localizados. Aparece degeneración configuracional, ejemplificándose en el caso de dos sitios de adsorción. Se obtiene un nuevo tipo de isoterma que contiene como casos límites las standards y que puede usarse para ajustar datos experimentales.

#### REFERENCIAS

- [1] De la CRUZ ALCAZ, J.A.; C. de J. RODRIGUEZ CASTELLANOS Y R. ROQUE-MALHERBE (1989): Surface Science 209. 215-228.
- [2] De la CRUZ ALCAZ, J.A. (1989): Tesis de Doctorado. C. Habana.
- [3] DANNER, R.P. and L.A. WENZEL (Jul.-1969): AICHE Journal 15, 4(515-519).