

COMUNICACION CORTA

Adsorción y separación de oxígeno y nitrógeno en mordenita natural modificada

Miguel Autie Pérez, Carlos de las Pozas del Rio y Jorge Balmaseda Era.

Centro Nacional de Investigaciones Científicas Ave 25 y 158, Playa. Apartado postal 6414, Ciudad de la Habana Cuba.

Recibido: 4 de junio de 2002

Aceptado: 26 de noviembre de 2002

Palabras claves: adsorción, separación, mordenita natural, modelo de Langmuir.

Key words: adsorption, separation, natural mordenite, Langmuir model.

La separación y purificación de compuestos a partir de mezclas líquidas o gaseosas es una de las aplicaciones mas frecuentes de las zeolitas, tanto sintéticas como naturales. Entre los primeros trabajos de separación de compuestos se encuentran los de Barrer que ya en 1945 demostró que era posible obtener sustancias con alto grado de pureza a partir de mezclas mediante el empleo de las zeolitas¹. La separación de compuestos fluorados con el empleo de zeolitas 4A, 5A y 13X fue lograda por Bohon² en 1969 y la separación de parafinas normales C₅-C₈ con erionita y zeolita 5A fue descrita por Eberly ese mismo año³. Aunque los primeros trabajos ya tienen mas de medio siglo, cada año se publican decenas de trabajos sobre este tema por la gran utilidad práctica de los mismos⁴⁻⁸. Las zeolitas naturales cubanas no son una excepción, por lo que se tiene un buen número de publicaciones relacionadas con esta aplicación. Desde 1978 es conocido que con la mordenita de palmarito modificada se puede separar bien la mezcla de nitrógeno oxígeno y metano⁹. Se ha demostrado también la utilidad de las zeolitas naturales cubanas (naturales o modificadas mediante intercambio catiónico), para la adsorción de vapores, así como en la separación de componentes presentes en mezclas complejas de gases¹⁰⁻¹⁶. Los trabajos publicados que caracterizan a las zeolitas naturales cubanas como separadores de gases utilizaron la cromatografía gaseosa que como es conocido, separa los componentes de la mezcla en condiciones de flujo. En el presente trabajo se estudió la adsorción de oxígeno y nitrógeno por separado en la mordenita del yacimiento Palmarito después de modificarla por intercambio catiónico y se determinó que la separación de los mismos ocurre por equilibrio.

La muestra estudiada fue una mordenita natural procedente del yacimiento Palmarito. Los análisis de DRX, ATD y adsorción mostraron que el mineral contenía mas de un 80 % de mordenita por lo que se pudo considerar monomineral según la clasificación de Tsitsishbili¹⁷. Del mineral molido y tamizado se seleccionó la fracción 0.4-0.8 mm, la cual fue sometida a intercambio catiónico (para lograr muestras aproximadamente monocatiónicas) con disoluciones 1 M de HCl, NH₄Cl, LiCl, NaCl, KCl, SrCl₂ y BaCl₂ a reflujo durante dos horas a 363-368 K. El proceso se repitió cada dos horas cambiando el licor por solución fresca

cada vez. Las muestras se denominaron de acuerdo a la disolución empleada como: MPH, MPNH, MPLi, MPNa, MPK, MPMg, MPCa, MPSr y MPBa. Los análisis de las muestras intercambiadas por espectrometría de adsorción atómica mostraron que en todos los casos se logró mas de un 75 % de intercambio. Los gases empleados se analizaron por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas cuyos resultados demostraron una pureza superior al 99.8 %.

Las isothermas de adsorción se obtuvieron en un sistema volumétrico clásico después de desgasear las muestras durante 15 horas a 573 K y 5 10⁻³ mmHg. A las isothermas experimentales se les aplicó el modelo de Langmuir cuya ecuación es:

$$N = K N_m P / (1 + K P) \quad (1)$$

donde N es la adsorción en cada punto de equilibrio, N_m es la capacidad de la monocapa, K la constante de Langmuir y P la presión de equilibrio.

Es conocido que para determinar la selectividad relativa, o el coeficiente de separación, para una mezcla bicomponente es necesario obtener la curva de dependencia de la composición de la fase adsorbida respecto de la composición de la fase

gaseosa. Si la fase adsorbida tiene la misma composición que la fase gaseosa, el adsorbente no mostrará selectividad respecto a los componentes de la mezcla y el coeficiente de separación α determinado por la expresión:

$$\alpha = Y_a X_g / Y_g X_a \quad (2)$$

será igual a la unidad. En (2) X_a , Y_a son las fracciones molares de los dos adsorbatos X y Y en la fase adsorbida y X_g , Y_g las fracciones molares en la fase gaseosa.

En el caso que no se tengan las curvas de composición de los componentes, se puede utilizar la relación:

$$\alpha = N_m^X K^X / N_m^Y K^Y \quad (3)$$

donde N_m^X y N_m^Y son las capacidades de las monocapas, K^X y K^Y son las constantes de las ecuaciones de Langmuir.

Estas ecuaciones se pueden utilizar cuando la adsorción de cada componente se puede describir con el modelo de Langmuir y el coeficiente de separación no depende de la presión y la composición del gas. Además se debe tener en cuenta que la aplicabilidad de la ecuación (3) es limitada, pues el modelo de Langmuir parte del criterio de la homogeneidad energética de la superficie.

Todas las isotermas experimentales fueron cóncavas hacia el eje de las presiones (Figuras 1-4) por lo que se asumió que correspondían a la parte inicial de las isotermas Tipo I de la clasificación de Brunauer¹⁸ típicas de la adsorción de gases en sólidos microporosos.

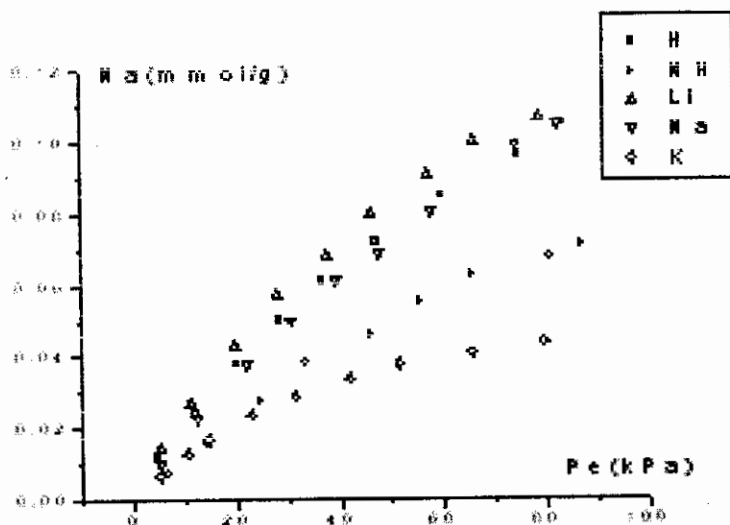


Fig. 1.-Isotermas de adsorción de O_2 a 300 K en MP con cationes monovalentes.

Cuando se ajustaron por el modelo de Langmuir en la forma:

$$P / N_a = 1 / K N_a + 1 / N_a P \quad (4)$$

se obtuvieron líneas rectas (como las de la Figura 5) en un amplio rango de presiones, lo que confirmó lo asumido inicialmente sobre el tipo de isoterma. De las rectas (Figura 5) se determinaron las K y N_a correspondientes (Tabla 1).

Desde el punto de vista físico-químico el modelo de Langmuir exige adsorción localizada sin interacciones laterales (interacciones adsorbato-adsorbato). En nuestro caso la adsorción localizada se debe cumplir por la especificidad de las interacciones debido a los momentos cuadrupolares de los adsorbatos. Además como en un gramo de mordenita hay aproximadamente 0.35 mmol de celdas elementales y nuestro mineral tiene aproximadamente el 85 % de mordenita, entonces en este último se tendrán

aproximadamente 0.26 mmol de celdas elementales. De los valores de N_m (Tabla 1) se tiene el número de moléculas por celda elemental para el oxígeno varían desde 0.4 (MPNH) hasta 1.2 (MPSr) y para el nitrógeno desde 1 (MPNH) hasta 3.3 (MPLi). Como el volumen de la celda elemental es de $2794 \text{ \AA}^3$ y los diámetros cinéticos son de 0.36 y 0.35 nm para el nitrógeno y el oxígeno respectivamente se puede inferir que las moléculas adsorbidas están lo suficientemente alejadas como para no interaccionar mutuamente. Esto se ve más claro si se compara con la adsorción de agua¹⁹, que en estas muestras es alrededor de 6 mmoles/g lo que da alrededor de 23 moléculas por celda elemental.

Como se puede apreciar de la Tabla 1 en todos los casos la capacidad de la monocapa fue muy superior para el nitrógeno lo que está determinado por su mayor momento de cuadrupolo Q ($Q_N = 0.31 > Q_O = 0.10$ Debye) y mayor polarizabilidad electrónica media P ($P_N = 4.39 > P_O = 3.96 \text{ \AA}^3$) pues el efecto tamiz queda descartado ya que sus diámetros cinéticos D son casi iguales ($D_N = 0.36 \approx D_O = 0.35$ nm). También en la Tabla 1 se tiene que las constantes de Langmuir del nitrógeno fueron mayores, lo que reflejó el mayor efecto energético durante la adsorción de ese gas. Este hecho quedó más claro cuando se aplicó la conocida expresión de Bering y Serpinski²⁰:

$$Q_1 - Q_2 = RT \ln \alpha \quad (5)$$

donde Q_1 y Q_2 son los calores de adsorción del componente que se adsorbe más (N_2) y menos (O_2) intensamente respectivamente. Está claro entonces que como las $\alpha_{N-O} > 1$ y las diferencias entre los calores de adsorción son positivas, con todas de las formas catiónicas será posible la separación por equilibrio. Se puede afirmar entonces que son los factores termodinámicos los que determinan el comportamiento de la mezcla O_2 - N_2 en presencia de estos adsorbentes. Por último se debe destacar que las mejores modificaciones catiónicas para la separación por equilibrio de la mezcla O_2 - N_2 deben ser la MPNH y MPMg entre las que poseen cationes mono y divalentes respectivamente.

CONCLUSIONES

1. Las isothermas experimentales de oxígeno y nitrógeno en la mordenita de palmarito modificada por intercambio catiónico se pueden ajustar por el modelo de Langmuir.
2. Las interacciones adsorbato adsorbente favorecen la adsorción del N_2 .
3. Los factores termodinámicos determinan la separación O_2-N_2 .
4. Las mejores modificaciones para la separación por equilibrio de la mezcla O_2-N_2 son la MPNH y la MPMg.

BIBLIOGRAFIA.

1. Barrer R.M. *J Soc Chem Ind*, **64**, 130, 1945.
2. Bohon R.L. *Ind Eng Chem*, **61**, 443, 1969.
3. Eberly P.E. *Ind Eng Chem*, **61**, 1140, 1969.
4. Ackley M.W. and Yang R.T. *AIChE Journal*, **37**, 1645, 1991.
5. Ackley M. W., Yang R. T. *Zeolites*, **12**, 780, 1992.
6. Wen-Xiang Z., Hidenori Y., Noritaka M., Jun I. and Massakazu I. *Langmuir*, **9**, 2337, 1993.
7. Niwa N., Yamazaki K., Murakami Y. *Ind Eng Chem Res*, **33**, 371, 1994.
8. Choudhary V., Mayadevy S., Kamble K. R. *Ind Eng Chem Res*, **33**, 1319, 1994.
9. Autie M. y Díaz A. *Informaciones Técnicas*, **6**, 1978.
10. Llabre G., Travieso N. and González A. *Revista Tecnológica*, **XIV**, 12, 1984.
11. Autie M. y Roque R. *Revista Tecnológica*, **XVII**, 3, 1987.
12. Autie M. *Revista Tecnológica*, **XVI**, 43, 1985.
13. Autie M. y Rodríguez D. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **25-26**, 39, 1994-95.
14. Autie M. y Villegas R. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **28**, 9, 1997.
15. Autie M., Balmaseda J., de las Pozas C. y López C. *Revista CNIC Ciencias Químicas*, **30**, 3, 1999.

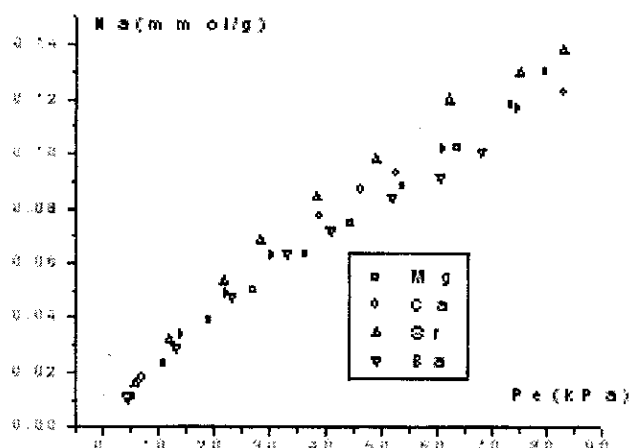


Fig. 2.-Isothermas de adsorción de O_2 a 300 K en MP con cationes divalentes.

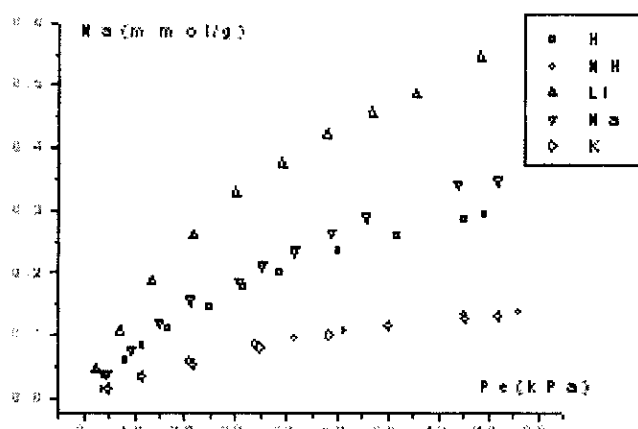


Fig. 3.-Isothermas de adsorción de N_2 a 300 K en MP con cationes monovalentes.

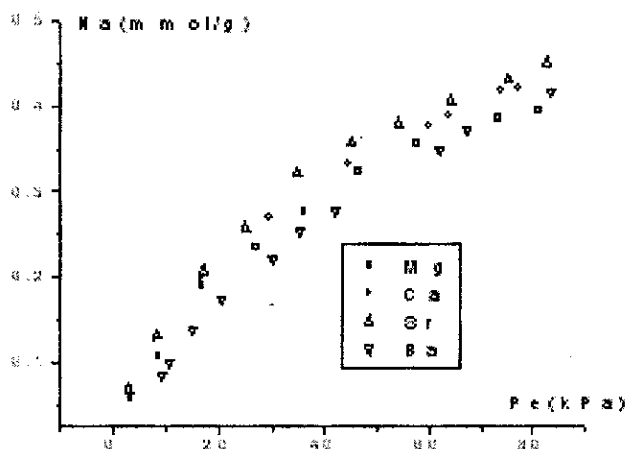


Fig. 4.-Isothermas de adsorción de N_2 a 300 K en MP con cationes divalentes.

16. Autie M., Balmaseda J., de las Pozas C. y López C. **Revista CNIC Ciencias Químicas**, **30**, 7, 1999.
17. Tsitsishbili G.B. Prirodnie Tseoliti, Izdatielsvo Jimia, Moskva, 1985.
18. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E. and Teller E. **J Am Chem Soc**, **62**, 1723, 1940.
19. Autie M., Villegas R., y De las Pozas C. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **32**,19, 2001.
20. Keltsev N.V. Osnovi Adsorbtsionnoi Tejniki. Izd. Jimia, Moskva, 125, 1984.

Tabla 1.- Capacidad de la monocapa (N_{mO} , N_{mN}); constantes de Langmuir (K_O , K_N) para el oxígeno y el nitrógeno respectivamente y selectividades nitrógeno-oxígeno (α_{N-O}) para las diferentes formas catiónicas de mordenita natural.

Zeol	N_{mO}	N_{mN}	K_O	K_N	α_{N-O}	$RT\ln\alpha_{N-O}$
MPH	0.24	0.5	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	3.7	3262
MPNH	0.10	0.25	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	42	9318
MPLi	0.21	0.86	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	6.8	4779
MPNa	0.29	0.63	$9.3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	4.7	3858
MPK	0.07	0.26	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	4.4	3712
MPMg	0.13	0.56	$2 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	84	11046
MPCa	0.27	0.56	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	7.1	4886
MPSr	0.32	0.59	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	7.1	4886
MPBa	0.23	0.75	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	4.1	3517

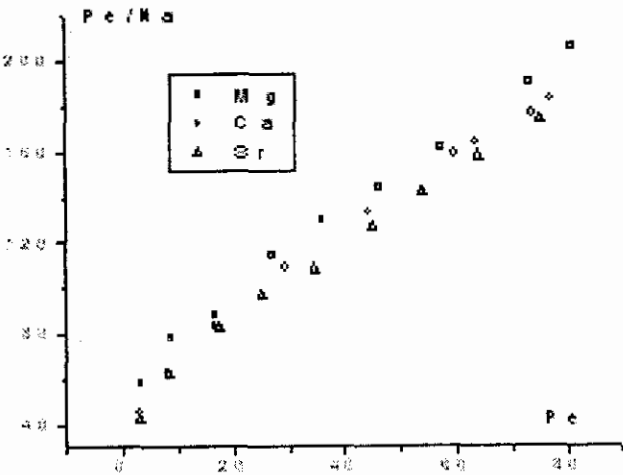


Fig. 5-Isotermas de adsorción de N_2 a 300 K en MP con cationes divalentes en coordenadas de Langmuir..