

CALORES ISOSTERICOS DE ADSORCION DE CO₂ EN UNA MORDENITA CON AGUA PREADSORBIDA

R. Villegas Achón. y M. Autié Pérez.*

Laboratorio de Microscopia Electrónica, *Laboratorio de Zeolitas, Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 27 de junio de 1977.

RESUMEN. Se determinó el contenido catiónico de la celda elemental y las moléculas de H₂O preadsorbidas por catión en las diferentes formas catiónicas de Mordenita natural del yacimiento Palmarito. Los cálculos de los calores diferenciales e isostéricos del CO₂ demostraron que pequeñas cantidades de agua preadsorbida disminuyen fuertemente sus magnitudes correspondientes. Los calores isostéricos de adsorción de CO₂ en las muestras deshidratadas presentaron una disminución asintótica continua con el aumento del recubrimiento, mientras que los correspondientes a las que presentaban agua preadsorbida alcanzaron máximos que responden a las interacciones del CO₂ con los complejos H₂O-catión y H₂O-catión-CO₂.

ABSTRACT. Cationic contents and preadsorbed molecules for each cation were determined in different cationic forms of natural Mordenite from Palmarito deposit. The obtained values of differential and isosteric heats of CO₂ showed that little amounts of preadsorbed water molecules caused low values of adsorption heats. The isosteric heats in dehydrated zeolites continuously diminished, but probes with some preadsorbed water molecules showed some maximal values originated by the interaction of CO₂ molecules with H₂O-cation and H₂O-cation-CO₂ complex.

INTRODUCCION

Como es conocido, las zeolitas son aluminosilicatos de estructura porosa ampliamente utilizados como adsorbentes,¹⁻⁴ catalizadores,^{5,6} etc. y pueden ser naturales o sintéticas, existiendo sobre ambos tipos una amplia información.⁷⁻¹¹ En Cuba, existen grandes reservas de zeolitas naturales fundamentalmente Clinoptilolitas y Mordenitas cuyas características y aplicaciones han sido anteriormente estudiadas.¹²⁻¹⁶ De esas aplicaciones, una de las más importantes es su utilización como adsorbente de gases y vapores, CO₂, H₂S, CH₃OH, etc., por lo que es de interés determinar el efecto de la presencia de agua en la zeolita, que como es conocido disminuye su eficiencia como adsorbente en los diferentes procesos.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la influencia de la presencia del agua sobre los calores de adsorción del CO₂ en la Mordenita del yacimiento Palmarito en su forma natural y modificada por intercambio catiónico.

MATERIALES Y METODOS

La muestra que se estudió, procedía del yacimiento Palmarito cuya composición química y de fases es conocida.^{13,14,17} Se molió, tamizó y seleccionó la fracción de 0,4-0,8 mm para los diferentes experimentos.

El intercambio catiónico se realizó con disoluciones 1 mol/L de ClH(MP-H), ClNH₄ (MP-NH₄), ClNa (MP-Na), ClK (MP-K), Cl₂Mg (MP-Mg), Cl₂Ca (MP-Ca), a reflujo durante 2hc on relación 10:1 líquido-sólido a 63-368K. El proceso se repitió cinco veces para lograr muestras homoiónicas. Los licores se analizaron por espectrometría de adsorción atómica para determinar los porcentajes de cationes extraídos a partir de estos datos, por diferencia, se determinó la composición catiónica de la celda elemental. Terminado el proceso las muestras fueron lavadas varias veces con agua destilada para dejarlas libres de iones cloruro y por último, se secaron en la estufa a 393 K.

La preadsorción de H₂O y la adsorción de CO₂ se efectuaron por los métodos líquido-volumétrico y volumétrico establecidos en el laboratorio.¹⁸⁻²⁰ Todas las muestras estudiadas fueron deshidratadas a 673 K y 0,6 Pa durante 15 h. La pureza del CO₂ utilizado fue del 99,8 %, determinada por cromatografía gaseosa y espectrometría de masas.

Las mediciones de los calores diferenciales de adsorción (Q_{dif.}) se realizaron en una celda calorimétrica construida al efecto (Fig. 1), que consta de un ampulla de adsorción y una batería de termopares de cromel-alumel, en contacto con la muestra, para detectar el efecto térmico durante la adsorción.

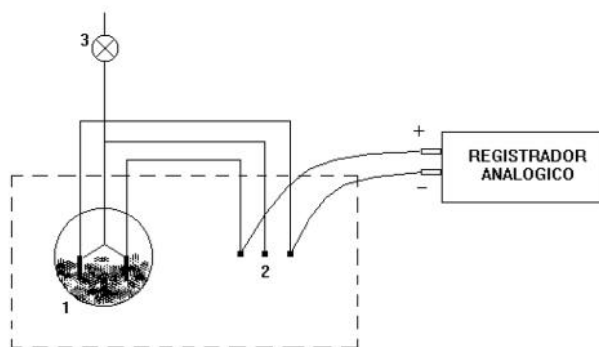


Fig. 1. Celda calorimétrica para medir calores diferenciales de adsorción.
1. Ampulla de adsorción. 2. Termopares en serie.
3. Llave de paso del gas.

La señal de voltaje dada por los termopares se detectó en un registrador analógico de 1 mV a plena escala. El sistema puede registrar diferencias de temperaturas desde 0,2 hasta 20 K. Las puntas de referencia del termopar, así como el ampulla de adsorción, se sumergieron en un termostato de H₂O a temperatura ambiente, con esto se disminuyó el ruido debido a las variaciones de la temperatura en el laboratorio y se mantuvo la referencia (punto frío) a una tempera-

tura constante. La calibración del calorímetro se efectuó a partir de los calores isostéricos (Q_{iso}) determinados previamente²⁰ mediante la conocida relación:

$$Q_{iso} = Q_{dif} + R T$$

donde:

Q_{dif} . calor diferencial.

R constante universal d los gases.

T temperatura del experimento.

La confiabilidad del método se estableció con el empleo de la zeolita NaX como referencia y mediante la comparación

de los resultados experimentales con los establecidos para recubrimientos 0,1 y 0,5 en dicha zeolita.⁷

RESULTADOS Y DISCUSION

En todos los casos, en las muestras con agua preadsorbida, se pudo apreciar la disminución del calor isostérico del CO_2 respecto a las muestras deshidratadas en la zona de los bajos recubrimientos θ (Fig. 2a–2f). La disminución resultó menor en las formas sódica y potásica debido a su alto valor sin agua preadsorbida, en comparación con la de amonio y a la mayor población catiónica en relación con las cálcica y magnésica.

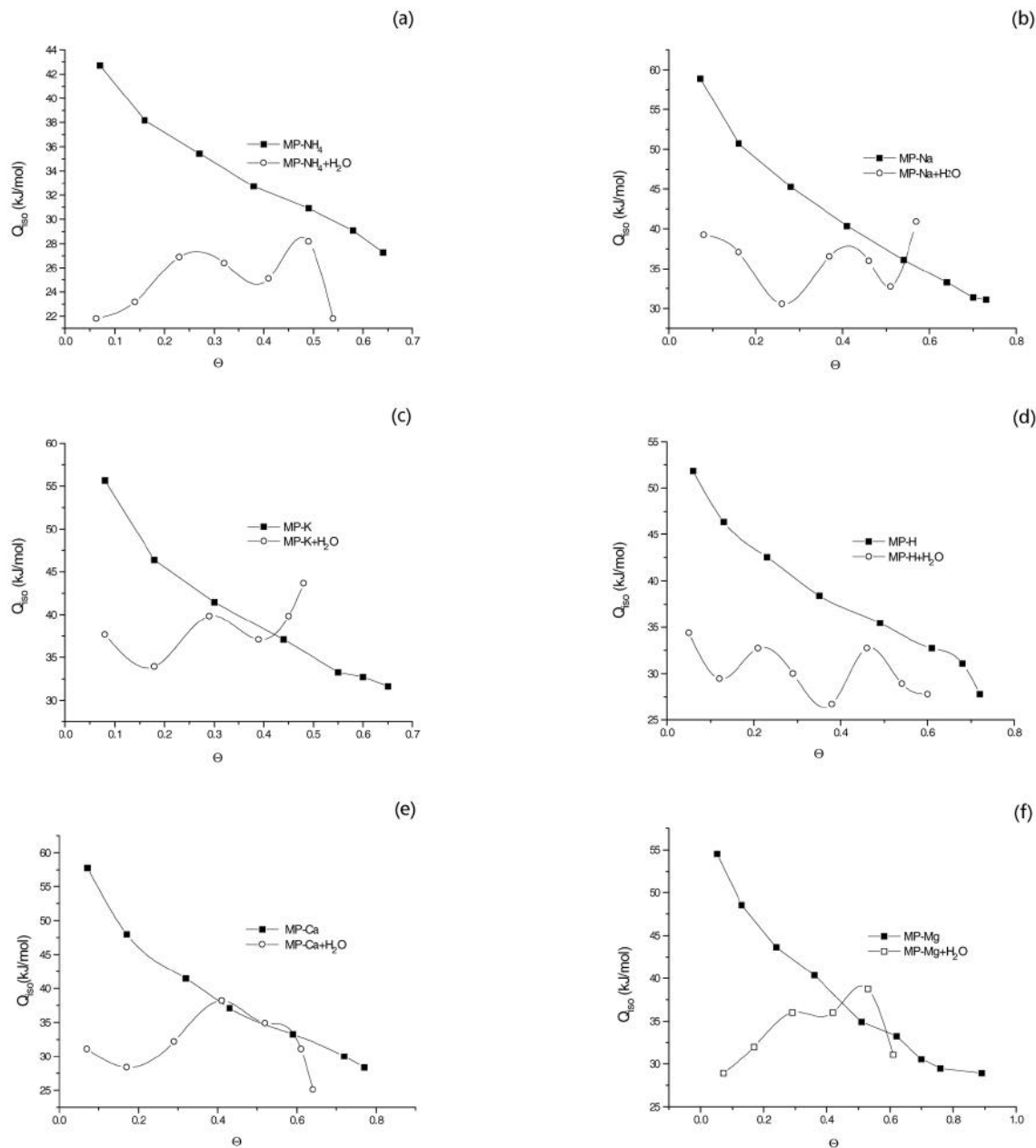


Fig.2. Dependencia del calor isostérico (Q_{iso}) del recubrimiento (θ) para las diferentes formas catiónicas de la Mordenita del yacimiento Palmarito.

En el caso de las formas MP–Na y MP–K, lo anterior indicó una menor alteración de la interacción gradiente de

campo–momento de cuadrupolo, debido posiblemente a una mayor densidad catiónica (Tabla I). Las formas H aunque pre-

sentaron una densidad catiónica relativamente alta fueron más influenciadas por el H₂O como consecuencia del apanta-

llamiento de los cationes de pequeño radio por los átomos de O del ar ed.²¹

TABLA I
Composición catiónica de las celdas elementales

Cación	Forma catiónica de la Mordenita					
	MP-H	MP-K	MP-Na	MP-Ca	MP-Mg	MP-NH ₄
Ca ²⁺	0,220	,370,	373	,290,	780	,27
K ⁺	0,016	,560,	090	,10	0,20	0,16
Mg ²⁺	0,180,	280	,370,	442	,640,	64
Na ⁺	0,850,	146	,430,	440	,960,	14
H ⁺	6,34	-	-	-	-	5,88

En todos los casos se observaron dos máximos en el Q_{iso}. La adsorción inicial del CO₂ ocurre en los sitios donde menos influencia tiene la presencia del H₂O, lo que da lugar a la primera variación fuerte del campo interno. El primer máximo se alcanza como consecuencia de la interacción del CO₂ con los complejos catión-H₂O y el segundo en la interacción del adsorbato con los complejos interactivos H₂O-catión-CO₂ (Tabla II). Como se puede observar, la densidad de moléculas

de CO₂ por catión aumenta entre dos y tres veces desde el inicio de la primera interacción hasta el comienzo de la segunda.

Desde el punto de vista energético, los resultados corroboran la alteración de la heterogeneidad del sistema. Los máximos y mínimos observados presentaron valores cercanos, lo que a pesar de hacer irregular la disminución de Q_{iso}, con respecto a Θ, la suaviza.

TABLA II
Número de moléculas por catión mayoritario en la celda elemental al formarse el primer (a) y el segundo (b) complejo interactivo

Forma catiónica	Moléculas de H ₂ O/catión	Moléculas de CO ₂ /catión (a)	Moléculas de CO ₂ /catión (b)	b/a
MP-NH ₄	0,52	0,27	0,80	2,96
MP-H	0,41	0,20	0,60	3,0
MP-Na	0,71	0,49	0,98	2,0
MP-K	0,59	0,28	0,64	2,28
MP-Mg	0,81	0,72	1,76	2,44
MP-Ca	0,91	0,58	1,78	3,07

Diferentes máximos y mínimos a bajos recubrimientos para el calor diferencial a diferentes temperaturas fueron observados por Cartraud, Cointot y Chaveau cuando estudiaron la adsorción de CO₂ en Mordenita sódica sintética deshidratada, lo que atribuyeron a la existencia de sitios con energía de adsorción diferente que se manifiestan a distintas temperaturas.

En cada una de las muestras estudiadas, había menos de una molécula por catión (Tabla II), por tanto los cationes no estaban totalmente coordinados con el H₂O: en la Clinoptilolita y otras zeolitas naturales siempre el número de moléculas que coordina el catión es mayor que uno,⁹ lo que ratifica que en el caso bajo estudio, las primeras moléculas de CO₂ se adsorbieron en sitios poco alterados por la presencia del H₂O.

Por último, como era de esperar, la influencia del agua preadsorbida se manifestó en mayor grado en la etapa inicial de la adsorción de CO₂, lo que fue corroborado por la tendencia a igualarse de los calores isostéricos con y sin agua preadsorbida a medida que aumentaba el recubrimiento Θ (Fig. 1).

CONCLUSIONES

Los calores isostéricos de adsorción del CO₂ en las diferentes formas catiónicas de la Mordenita sin preadsorción resultan mayores que con agua preadsorbida.

La interacción del CO₂ con los complejos H₂O-catión y H₂O-catión-CO₂ en las condiciones estudiadas provoca un aumento del Q_{iso}, para determinados valores de Θ.

La presencia de agua en las diferentes formas catiónicas de la Mordenita estudiada disminuye en cierta medida la heterogeneidad energética del sistema.

BIBLIOGRAFIA

1. Barrer B.M. *J. Coll. Int. Science*, **21**, 415, 1966.
2. Etienne F.V., Peeters G., Michelena I. *J. Chem. Research (S)*, **90**, 1978.
3. Cartraud P., Tyburce B. *J. Chim. Phys.*, **90**, 1521, 1993.
4. Spiewark B.E., Handy B.E., Sarma S.B., Dunmesic J.A. *Cat. Letters*, **23**, 207, 1994.
5. Dyer A., Singh A.P. *Zeolites*, **8**, 242, 1988.
6. Bucsi I., Olah G.A. *Cat. Letters*, **16**, 27, 1992.

7. Breck D. Zeolites Molecular Sieves, Wiley Interscience, New York, USA, 1974.
8. Barrer R.M. Zeolite Inclusion Complexes, Academic Press London, 1984 .
9. Tsitsishbili G.B. Priordnie Tseoliti, Moskva, Izdatiisvo Jimia, 1985.
10. Watermann J., Boddenberg B. **Zeolites**, **13**, July/August, 1993.
11. Jochen Jnchen, *et al.* **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **90**, 1033, 1994.
12. Autié M., Díaz A. **Informaciones Técnicas**, **5**, **3**, **1978**.
13. Autié M. **Revista Tecnológica**, **XVI**, 43, 1986.
14. Roque R., Díaz C., Autié M. **Kinam**, **5**, 59, 1983.
15. Autié M. y Del Rosario J. **Serie Geológica**, **1**, 103, 1983.
16. Autié M. y Roque R. **Revista Tecnológica**, **XVII**, 3, 1987.
17. Roque R. Adsorción Física de Gases, Editorial ENPES, Ministerio de Educación Superior, La Habana, 1987.
18. Autié M., De las Pozas A. y Lesme L. **Serie Geológica**, **4**, 81, 1984.
19. Autié M., De las Pozas A. y Lesme L. **Serie Geológica**, **4**, 97, 1984.
20. Autié M. y Villegas R. Aplicación de la teoría del potencial de Dubinin-Polanyi en el estudio de la adsorción y calorimetría del CO₂ en una mordenita natural cubana intercambiada con H, Na, K, Mg y Ca. XII Seminario Científico, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, 1995.
21. Kisiliev A.B. i Iashin Ia.I. Gaso-Adsorcionnaia Jromatografia, Izd. Nauka, Moskva, 49-55, 1967.