

UNIVERSIDAD DE LAS ISLAS BALEARES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudio espectroscópico y termodinámico
de la adsorción de CO y CO₂ en zeolitas**

Tesis Doctoral

Gabriel Fiol Bibiloni

2013

UNIVERSIDAD DE LAS ISLAS BALEARES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Estudio espectroscópico y termodinámico
de la adsorción de CO y CO₂ en zeolitas**

Memoria de Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología Química

Módulo de Química y Física de Materiales

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Química

Palma de Mallorca, 19 de abril de 2013

Fdo.: Gabriel Fiol Bibiloni

Carlos Otero Areán, Catedrático de Química Inorgánica de la UIB, y Montserrat Rodríguez Delgado, Profesora Titular de Química Inorgánica de la UIB,

CERTIFICAN

Que el presente trabajo, titulado "Estudio espectroscópico y termodinámico de la adsorción de CO y CO₂ en zeolitas" ha sido realizado, bajo su dirección, por el Sr. Gabriel Fiol Bibiloni, y constituye la Memoria de su Tesis Doctoral, cuya presentación autorizan.

Palma de Mallorca, 19 de Abril de 2013

Fdo.: Dr. Carlos Otero Areán

Dra. Montserrat Rodríguez Delgado

Agradecimientos

A la Dra. Montserrat Rodríguez, del área de Química Inorgánica, por todo lo que me ha enseñado; así como por su tiempo, paciencia, consejos y ejemplo diario.

Al Dr. Carlos Otero, del área de Química Inorgánica, por la oportunidad que me ha dado y por sus consejos.

Al Dr. Petr Nachtigall, de la Academia de las Ciencias de la República Checa y de la Universidad Charles de Praga, por los cálculos teóricos realizados.

Al resto de miembros del grupo de investigación, por su grata compañía y buen humor.

A mi familia, por sus constantes apoyos y comprensión.

A Mireia, sin ella esto no hubiera sido posible.

A la “Conselleria d’Educació, Cultura i Universitats. Direcció General d’Universitats, Recerca i Transferència del Coneixement del Govern de les Illes Balears” y al “Fons Social Europeu” por la beca predoctoral que permitió llevar a cabo esta Tesis.



Govern de les Illes Balears

Conselleria d'Educació, Cultura i Universitats
Direcció General d'Universitats,
Recerca i Transferència del Coneixement

Invertim en el seu futur



Unió Europea
Fons Social Europeu

Resumen

Mediante espectroscopía IR a temperatura variable, combinada con cálculos teóricos DFT sobre modelos periódicos, se determinó la frecuencia característica de tensión C–O, la estructura y la entalpía de formación de los complejos de adsorción del monóxido de carbono en las zeolitas Na-ZSM-5 y K-ZSM-5 (tipo estructural MFI, relación Si:Al = 13.5:1). En ambos casos se encontraron tres tipos de complejos: monocarbonilos $M^+ \cdots CO$ ($M = Na, K$) formados sobre cationes aislados, isocarbonilos $M^+ \cdots OC$ y carbonilos con ligado puente $M^+ \cdots CO \cdots M^+$, que se forman cuando dos cationes se encuentran próximos entre sí (sitios catiónicos duales). En la zeolita Na-ZSM-5 las frecuencias características de tensión C–O de estos complejos, ν_{CO} , resultaron ser: 2179 ($Na^+ \cdots CO$), 2110 ($Na^+ \cdots OC$) y 2155 cm^{-1} ($Na^+ \cdots CO \cdots Na^+$); y sus entalpías de formación (ΔH^0): -33.5, -28.5 y -35.5 $kJ mol^{-1}$, respectivamente. La zeolita K-ZSM-5 dio los valores ν_{CO} de 2164 ($K^+ \cdots CO$), 2117 ($K^+ \cdots OC$) y 2150 cm^{-1} ($K^+ \cdots CO \cdots K^+$); los correspondientes valores de ΔH^0 resultaron ser: -28.2, -24.5 y -31.6 $kJ mol^{-1}$, respectivamente.

Asimismo, se usó también la espectroscopía IR a temperatura variable para estudiar la adsorción de dióxido de carbono en las zeolitas K-FER y K-L. El espectro IR de CO_2 adsorbido en K-FER mostró sendas bandas de absorción a 2346 y a 2355 cm^{-1} . La primera de ellas se asignó a complejos lineales $K^+ \cdots OCO$ formados sobre iones K^+ aislados. La segunda se asignó a complejos $K^+ \cdots OCO \cdots K^+$, formados sobre sitios catiónicos duales; los correspondientes valores de ΔH^0 resultaron ser, -40 y -43 $kJ mol^{-1}$, respectivamente. Los cálculos teóricos, hechos mediante DFT, dieron valores de ΔH^0 acordes con los determinados experimentalmente, y demostraron además que la energía de interacción a larga distancia (debida a fuerzas de dispersión) aporta alrededor de un 50% del valor total de ΔH^0 . El dióxido de carbono adsorbido en la zeolita K-L mostró una sola banda de absorción IR, a 2346 cm^{-1} , que se asignó a complejos lineales $K^+ \cdots OCO$ análogos a los encontrados en K-FER. El correspondiente valor de ΔH^0 , obtenido a partir de una serie de espectros IR a temperatura variable, resultó ser -42.5 $kJ mol^{-1}$.

Finalmente, se estudió de modo experimental el efecto de la sustitución progresiva de iones H^+ por Na^+ o K^+ en la fuerza ácida de Brønsted de zeolitas H-ZSM-5 y H-Y. A medida que aumenta la sustitución de protones por iones alcalinos disminuye la fuerza ácida de los grupos $Si(OH)Al$ remanentes; este efecto fue cuantificado mediante espectroscopía infrarroja de CO adsorbido.

Abstract

The characteristic C–O stretching frequency, structure and formation enthalpy of CO adsorption complexes in the zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5 (structure type MFI, Si:Al ratio 13.5:1) were determined by variable-temperature IR spectroscopy combined with periodic DFT calculations. In both cases, 3 types of adsorption complexes were found. $M^+\cdots CO$ ($M = Na, K$) monocarbonyls formed on isolated cations, $M^+\cdots OC$ isocarbonyls and bridged $M^+\cdots CO\cdots M^+$ carbonyls formed on a pair of nearby cations (dual cation sites). For Na-ZSM-5, the characteristic C–O stretching frequency, ν_{CO} , resulted to be: 2179 ($Na^+\cdots CO$), 2110 ($Na^+\cdots OC$) and 2155 cm^{-1} ($Na^+\cdots CO\cdots Na^+$), and the formation enthalpy, ΔH^0 , was -33.5, -28.5 and -35.5 $kJ\ mol^{-1}$, respectively. K-ZSM-5 gave the ν_{CO} values of 2164 ($K^+\cdots CO$), 2117 ($K^+\cdots OC$) and 2150 cm^{-1} ($K^+\cdots CO\cdots K^+$); the corresponding values of ΔH^0 resulted to be -28.2, -24.5 and -31.6 $kJ\ mol^{-1}$, respectively.

Variable-temperature IR spectroscopy was also used to study carbon dioxide adsorption in the zeolites K-FER and K-L. The IR spectrum of CO_2 adsorbed in K-FER gave distinctive IR absorption bands at 2346 and 2355 cm^{-1} . The former was assigned to linear $K^+\cdots OCO$ complexes formed on isolated K^+ cations, the latter was assigned to $K^+\cdots OCO\cdots K^+$ complexes formed on dual cation sites; the corresponding values of ΔH^0 were -40 and -43 $kJ\ mol^{-1}$, respectively. Calculations using DFT gave ΔH^0 values in agreement with those experimentally determined, and showed that about 50% of the total ΔH^0 value corresponds to large distance (dispersion) interactions. CO_2 adsorbed in K-L showed a single IR absorption band, at 2346 cm^{-1} . This band was assigned to linear $K^+\cdots OCO$ complexes similar to those found in K-FER. From variable-temperature IR spectra, the corresponding value of ΔH^0 resulted to be -42.5 $kJ\ mol^{-1}$.

Finally, the effect of progressive substitution of Na^+ or K^+ for H^+ on the Brønsted acid strength of zeolites H-ZSM-5 and H-Y was experimentally studied. When the extent of substitution (alkali cation for proton) is increased, the acid strength of the remaining Si(OH)Al groups decreases; this effect was quantified by IR spectroscopy of adsorbed CO.

Índice

1. Introducción

1.1. Sólidos activos: superficie específica y porosidad.....	1
1.2. Zeolitas: consideraciones generales	2
1.3. Estructura de las zeolitas	6
1.3.1. Estructura de las zeolitas tipo MFI	10
1.3.2. Estructura de las zeolitas tipo FAU	11
1.3.3. Estructura de las zeolitas tipo FER	12
1.3.4. Estructura de las zeolitas tipo LTL	14
1.4. Antecedentes y objetivos	16
1.4.1. Antecedentes	16
1.4.2. Objetivos.....	21

2. Técnicas instrumentales

2.1. Difracción de rayos X.....	22
2.2. Espectroscopía de emisión atómica.....	24
2.3. Espectroscopía infrarroja de superficies.....	27
2.3.1. Consideraciones generales	27
2.3.2. Espectroscopía infrarroja a temperatura variable	28
2.3.3. Sondas moleculares: el CO como sonda molecular.....	31
2.3.4. Método experimental	33

3. Preparación y caracterización cristalográfica de las zeolitas ZSM-5, Y, FER y L

3.1. Preparación de las muestras	36
3.2. Caracterización cristalográfica	37

4. Resultados y discusión

4.1. Adsorción de CO a temperatura variable en las zeolitas NaZSM5 y KZSM5..	40
4.1.1. Resultados experimentales.....	40
4.1.2. Sistema CO/Na-ZSM-5: Cálculos teóricos.....	44
4.1.3. Discusión	48

4.2. Adsorción de CO₂ a temperatura variable en la zeolita K-FER	54
4.2.1. Resultados experimentales.....	54
4.2.2. Sistema CO ₂ /K-FER: Cálculos teóricos	57
4.2.3. Discusión	60
4.3. Adsorción de CO₂ a temperatura variable en la zeolita K-L	63
4.3.1. Resultados experimentales.....	63
4.3.2. Discusión	65
4.4. Modulación de la acidez en las zeolitas H-ZSM-5 y H-Y	67
4.4.1. Preparación de las muestras	67
4.4.2. Resultados experimentales.....	67
4.4.3. Discusión	72
5. Conclusiones.....	74
6. Bibliografía.....	76
7. Anexo	81

1. Introducción

1.1. Sólidos activos: superficie específica y porosidad

Dentro de la química del estado sólido se debe distinguir entre las propiedades debidas al sólido en su totalidad y las debidas a la superficie. Propiedades como la velocidad de reacción e hidratación, la adsorción, el cambio iónico o la actividad catalítica dependen principalmente de la extensión y estructura de la superficie del material considerado. Por superficie de un sólido se entiende su interfase, aquella parte del sólido que está en contacto con otro sólido, líquido o gas. Su extensión se mide en términos de superficie específica, definida como el área por unidad de masa, y es un parámetro de gran importancia en la interpretación fisicoquímica de su reactividad.¹⁻⁴

En general, la superficie de un sólido no es plana a escala atómica, sino que presenta cavidades y fisuras que contribuyen a la superficie del material. Por esto, cuando se estudian las propiedades de un sólido se debe distinguir entre superficie externa e interna. La superficie externa comprende todas las prominencias y cavidades, normalmente más anchas que profundas. La interna incluye todas las fisuras, cavidades y poros más profundos que anchos y que están abiertos al exterior. Suelen considerarse sólidos activos los que tengan una superficie específica mayor a $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, pero puede superar los $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en las zeolitas y ser mayores que $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en algunos carbones activos y en otros sólidos porosos.

Para la caracterización de un sólido activo, desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones como adsorbente, catalizador o cambiador iónico, es necesario conocer, además de la superficie específica, otros factores texturales, tales como el diámetro de los poros, que determina el tamaño máximo de las moléculas que pueden ser adsorbidas y condiciona la velocidad de su transferencia desde el estado gaseoso al adsorbido, y viceversa; el volumen total de los poros, que fija en gran medida la cantidad de adsorbato que puede ser retenida; y la distribución de este volumen en función del radio de los poros en el sólido.

En el caso de materiales porosos con un sistema de canales y cavidades constante y bien definido se dispone actualmente de bases de datos con sus

características estructurales como el radio, volumen y distribución de los poros para cada estructura que se quiera estudiar. Claros ejemplos de estos materiales son las zeolitas, zeotipos, aluminofosfatos, silico-aluminofosfatos y metalo-aluminofosfatos.

La clasificación de los diferentes sistemas de poros en estos sólidos suele llevarse a cabo según la forma o dependiendo del tamaño, siendo ésta última la más habitual. Tenemos entonces, sistemas micro-, meso- o macroporosos dependiendo de que el diámetro de los poros sea menor de 20 Å, aparezca comprendido entre 20 y 500 Å o sea mayor que 500 Å, respectivamente.⁵ Dicha clasificación no es arbitraria ya que cada nivel de porosidad tiene unas características especiales en su comportamiento y caracterización.

Generalmente, en los sólidos activos, factores estructurales como los vértices o las aristas de los cristales juegan un papel importante en las propiedades del material ya que los iones localizados en estas zonas tienen una importante insaturación coordinativa. Esta insaturación crea modificaciones en los campos eléctricos locales y variaciones en la acidez y basicidad de los cationes y aniones presentes. En las zeolitas también pueden presentar insaturación coordinativa los cationes de cambio (cationes extrarreticulares) que se encuentran en el exterior de los canales (o cavidades). Tales cationes pueden determinar en gran medida la energía de interacción de moléculas adsorbidas con la zeolita, así como la actividad catalítica de ésta. Por tanto, es imprescindible el estudio a escala atómica de la superficie del sólido para entender su reactividad.

1.2. Zeolitas: consideraciones generales

La primera publicación sobre zeolitas data del año 1756, concretamente en el volumen nº 17 de la revista científica sueca “Svenska Vetenskaps Akademiscs Handlingen Stockholm”. En un artículo firmado por el químico y mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt (1722 – 1765) se describía el comportamiento de un mineral procedente de las minas de cobre de Tornea (Suecia) que desprendía agua violentamente al calentarlo con una llama, sin que dicho comportamiento afectara aparentemente a su

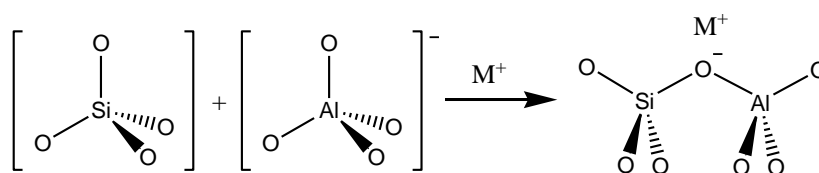
estructura. Además, dicho mineral (identificado actualmente como estilbita) al enfriarse se rehidrataba, de manera que podía ser sometido a repetidos ciclos de hidratación/deshidratación sin perder su identidad. En el mismo artículo, Cronstedt llamó a este tipo de mineral *zeolita*, que deriva del griego *zein* (hervir) y *lithos* (piedra): “piedra que hierve”. Durante casi dos siglos sólo se identificaron algunos minerales más con esta propiedad, que al principio sólo tenían interés en el campo de la geología. El punto de inflexión del interés en las zeolitas se produce alrededor de la década de 1930 cuando se descubrió que estos materiales podían comportarse como tamices moleculares. Además, el hallazgo de depósitos masivos de rocas zeolíticas de origen sedimentario estimuló su aplicación a gran escala en la industria y, a su vez, el desarrollo de la investigación sobre su síntesis artificial. En este campo, cabe destacar los trabajos pioneros de Barrer, Breck, Milton, Kerr y Flanigen (entre otros) que optimizaron la síntesis de zeolitas a gran escala permitiendo el desarrollo de su comercialización, tanto para la industria como para la investigación. Actualmente, se conocen unos 206 tipos estructurales y su ritmo de crecimiento es de 6 – 7 estructuras nuevas al año.

Las zeolitas son sólidos inorgánicos que pertenecen al grupo de los tectosilicatos y tienen como fórmula general $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot z(H_2O)$. En todas las zeolitas conocidas se cumple que el valor de y es mayor o igual que el de x , pero la relación Si/Al puede variar desde 1 en el caso de la sodalita, hasta infinito en la silicalita (si bien en este caso no se trata de un silicato, sino de sílice pura). Situaciones intermedias las presentan zeolitas como la faujasita (Si/Al = 1.6 – 3.0), la mordenita (Si/Al = 4.17 – 5.0) o la ZSM-5 (Si/Al = 7.5 – ∞), entre otras. Esto provee un medio de modular la ionicidad del sólido, que aumenta al disminuir la relación Si/Al. El grado de hidratación o número de moléculas de agua, representado como z en la fórmula general anterior, también es variable y depende de cada tipo estructural y de las condiciones ambientales.

El esqueleto estructural de las zeolitas está formado por tetraedros TO_4 (donde T representa un átomo de silicio o de aluminio) que comparten vértices, como se muestra en el Esquema 1.1. El tetraedro SiO_4 aislado tendría una carga eléctrica formal -4 pero, como cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio, el grupo SiO_4 de las zeolitas resulta ser eléctricamente neutro. Sin embargo, las unidades tetraédricas AlO_4 tendrán una carga formal de -1, hecho que provoca que el esqueleto de las zeolitas

esté cargado negativamente. El esqueleto estructural tiene así una carga neta negativa igual al número de átomos de aluminio incorporados en la red, que viene compensada por cationes M^{n+} o protones (en la forma ácida de la zeolita) localizados preferentemente en el interior de cavidades y canales. Estos cationes, que pueden ser mono (Na^+ , K^+ , NH_4^+ ,...), di (Mg^{2+} , Ca^{2+} ,...) o, con menor frecuencia, trivalentes, no forman parte del esqueleto estructural de la zeolita y, en condiciones adecuadas, pueden ser intercambiados unos por otros; este es el fundamento de la utilización de las zeolitas como cambiadores iónicos. Tal cambio iónico no modifica sustancialmente la estructura cristalina, que depende de la disposición mutua de las unidades TO_4 , pero tiene su reflejo en otras propiedades tales como la acidez, la energía de interacción con moléculas adsorbidas, etc. La distribución dentro de la estructura de los átomos de Si y Al no es del todo arbitraria, ya que no son posibles los enlaces Al–O–Al. Dos tetraedros AlO_4^- no se enlazan entre sí, debido a la repulsión mutua entre sus cargas negativas; además el ángulo correspondiente sería próximo a 180° , y la unidad Al–O–Al no se podría acomodar fácilmente en la red cristalina (regla de Löwenstein)⁶. Esta regla explica por qué la máxima sustitución de Si por Al es como máximo del 50% (relación Si/Al = 1). Además dos tetraedros AlO_4^- tienden a alejarse lo máximo posible el uno del otro, minimizando el número de enlaces Al–O–Si–O–Al todo lo posible (regla de Dempsey).⁶

Esquema 1.1.



Los zeotipos son materiales que presentan la misma estructura que las zeolitas pero que tienen el Si o el Al sustituidos por otros elementos. Frecuentemente, el Al^{3+} viene sustituido por B^{3+} , Ga^{3+} o Fe^{3+} ; mientras que el Si^{4+} se puede sustituir por Ge^{4+} o

Ti⁴⁺. Esta sustitución isomórfica permite la modificación de determinadas propiedades, tales como la acidez o la actividad catalítica.

Los grupos Si(OH)Al, presentes en las formas protónicas de las zeolitas, les confieren acidez de Brønsted, lo que permite usar estos materiales como catalizadores ácidos industriales, especialmente en el campo de la petroquímica. Por otro lado, los cationes extrarreticulares distintos del protón pueden actuar como centros ácidos de Lewis, ya que pueden aceptar densidad electrónica. Por otra parte, estos cationes constituyen centros polarizantes de moléculas adsorbidas.⁷⁻¹² Seleccionando el tipo estructural y los iones de cambio, se puede modular el poder de polarización, lo que resulta de interés para algunas aplicaciones técnicas de las zeolitas; por ejemplo, en la separación de gases. Otro tipo de centros ácidos de Lewis lo forman los cationes de aluminio procedentes de defectos estructurales. Al tratar térmicamente una zeolita se puede producir la hidrólisis parcial de la red formándose especies extrarreticulares con aluminio insaturado, que constituyen fuertes centros ácidos de Lewis.

Cada zeolita se caracteriza por un modo particular de unión entre las unidades estructurales, pero todas presentan un sistema de cavidades y canales intracristalinos de dimensión nanométrica, que mantienen la disposición periódica específica de cada tipo estructural.^{6,13,14} Esta regularidad en el tamaño y disposición de los poros distingue las zeolitas de otros materiales microporosos, como la sílice porosa o el carbón activo, en los que el sistema de poros suele ser irregular. El espacio vacío en algunas zeolitas puede llegar a ser un 50% del volumen total y, sin embargo, estos materiales presentan gran rigidez estructural y moderada estabilidad térmica. La densidad de las zeolitas se cuantifica mediante el número de átomos T presentes en un volumen de 1000 Å³. Esta magnitud está relacionada con el tamaño de poro de la estructura, pero no refleja el tamaño de las ventanas de los canales. Las densidades encontradas en las zeolitas varían entre 12.1 T/1000Å para las estructuras poco densas y con un tamaño de poro grande hasta 20.6 T/1000Å para las estructuras más densas y que tengan un tamaño de poro pequeño.^{6,15,16} Estas características permiten que las zeolitas se utilicen como tamices moleculares en separación y purificación de gases,¹⁷⁻¹⁹ y en el control de la contaminación atmosférica.²⁰ También se utilizan como catalizadores,^{6,13} incluso en catálisis morfoselectiva. Un ejemplo⁶ sobre la selectividad de estos materiales lo representa la adsorción de diferentes hidrocarburos en las zeolitas tipo A (estructura LTA) y tipo Y (FAU). La zeolita tipo Y con un tamaño de poro de 7.2 Å no puede

discernir entre hidrocarburos lineales y ramificados; en cambio, la zeolita tipo A sólo puede adsorber los lineales debido a su menor tamaño de poro, que es de 4.1 Å. Otro ejemplo⁶ de la relación estructura-aplicación de las zeolitas lo constituye la reacción de conversión catalítica del metanol en hidrocarburos de más átomos de carbono. Esta reacción se puede llevar a cabo mediante la forma ácida de la zeolita H-ZSM-5 (MFI) o H-MOR. Si se realiza el proceso usando la zeolita H-ZSM-5, que tiene poros de un diámetro medio de 5.4 Å, se obtienen mayoritariamente hidrocarburos con 8 átomos de carbono; en cambio, al realizarlo mediante la zeolita H-MOR, que tiene un diámetro medio de poro de 6.5 Å, se obtienen hidrocarburos con 11 átomos de carbono.

1.3. Estructura de las zeolitas

Las estructuras de todas las zeolitas pueden construirse a partir de la repetición de un patrón básico, el cual puede dividirse en varias subunidades. La subunidad más pequeña es el tetraedro TO_4 , la repetición de varios tetraedros forma otras subunidades de mayor tamaño llamadas *sbus* (*secondary building units*) y su agrupación forma la tercera subunidad estructural llamada *cbus* (*composite building units*).

La unidad tetraédrica TO_4 está formada por un átomo central T, que en el caso de las zeolitas es silicio o aluminio, pero puede variar en otros tipos de estructuras (por ejemplo, PO_4 en la familia de los aluminofosfatos). Generalmente, el ángulo O–T–O se acerca al valor ideal de un tetraedro de $109^\circ 28'$, y no son frecuentes las desviaciones mayores de unos pocos grados entre una estructura y otra. La distancia de enlace T–O depende del átomo central, en el tetraedro SiO_4 oscila entre 1.59 – 1.64 Å, mientras que en el AlO_4 es aproximadamente 1.73 Å. El ángulo T–O–T es más flexible y puede oscilar entre $130 - 180^\circ$ ^{15,16}. En la Figura 1.1 se recogen estas características.

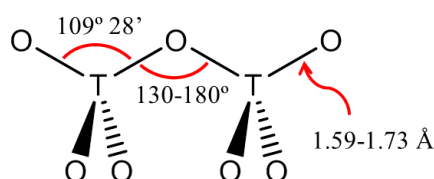


Figura 1.1. Geometría de los tetraedros TO_4 que forman la estructura de las zeolitas.

La flexibilidad del ángulo T–O–T permite obtener la gran variedad de tipos estructurales de las zeolitas, mediante la formación de diferentes anillos y de una gran variedad de subunidades estructurales. Los ejemplos más simples y comunes de *sbus* son los anillos formados por 4, 5, 6, 8, 10 o 12 unidades TO₄. Pero, pueden prepararse zeolitas con anillos formados por 14, 18 o 20 átomos T; mientras que las estructuras con 3, 7 o 9 son muy poco comunes¹⁶. Aparte de los anillos, los *sbus* también pueden estar formados por poliedros sencillos o dobles anillos con un número variable de átomos T, como puede observarse en la Figura 1.2.

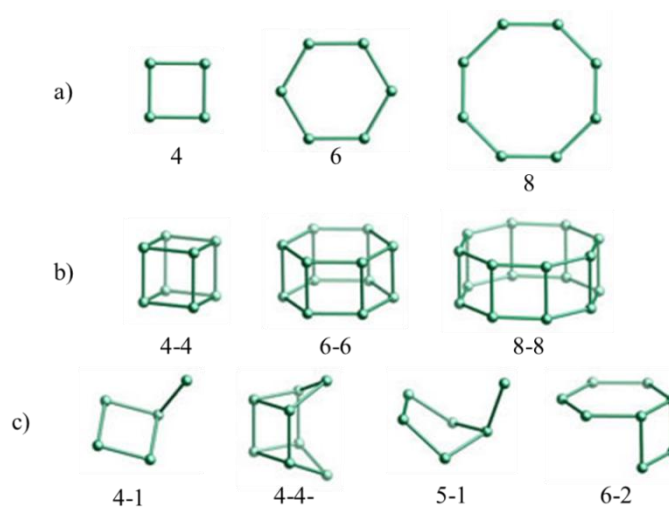


Figura 1.2. Algunos ejemplos representativos de subunidades *sbus*. a) Formadas por anillos, b) dobles anillos y c) poliedros simples. Se han omitido los átomos de oxígeno.

El siguiente nivel de complejidad lo forman poliedros más complejos, cadenas y cajas formadas mediante la repetición de varios *sbus*, y que suelen llamarse *cbus*. Las cadenas, como su nombre indica están formadas por agrupaciones alargadas en una sola dirección y son muy frecuentes en las zeolitas. Las cajas forman poliedros en los que el diámetro de los anillos es suficientemente estrecho como para no dejar pasar moléculas mayores que el agua, siendo el anillo de ocho átomos T el mayor encontrado en estas subunidades. En la Figura 1.3 se muestran varios ejemplos de estas subunidades estructurales.

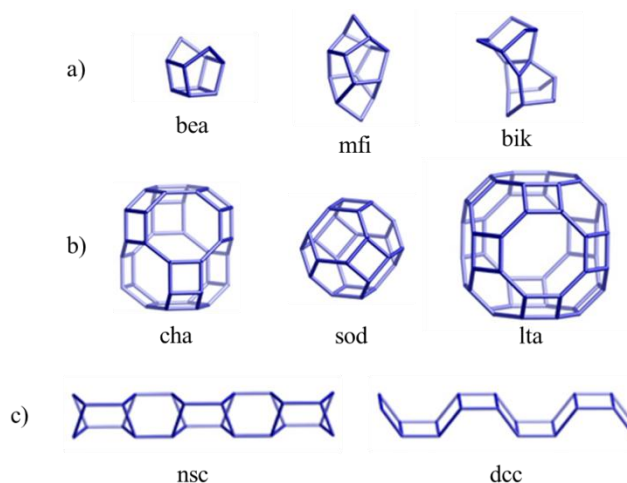


Figura 1.3. a) Ejemplos de *cbus* formados por poliedros complejos, b) cajas y c) cadenas. Se han omitido los átomos de oxígeno.

Finalmente, al unirse las subunidades necesarias se forma la red estructural tridimensional de la zeolita. Como se ha dicho en la Sección 1.1, esta unión proporciona a las zeolitas un sistema de cavidades y canales, cuya disposición y dimensiones son exclusivas de cada tipo estructural. Las cavidades, normalmente se forman en las intersecciones de los canales y se pueden considerar como cajas de un tamaño superior (no se consideran como una subunidad individual) y en ellas penetran moléculas de diferentes tamaños. El anillo de átomos T que une a la cavidad con los canales de la estructura se denomina ventana. Normalmente, estas ventanas están formadas por 8, 10 o 12 átomos T con un diámetro libre aproximado de 4.0, 5.6 y 7.6 Å, respectivamente. Estas distancias se han obtenido restando el radio de Van der Waals de dos oxígenos diametralmente opuestos en el anillo (1.35 Å). Sin embargo, se han sintetizado zeotipos con anillos más grandes, y en estructuras totalmente silíceas como la MCM pueden llegar a superar los 20 Å de diámetro. En la Figura 1.4, tomando como referencia el tipo estructural LTA, se muestra un ejemplo de cavidad, ventanas y volumen disponible dentro de la cavidad.

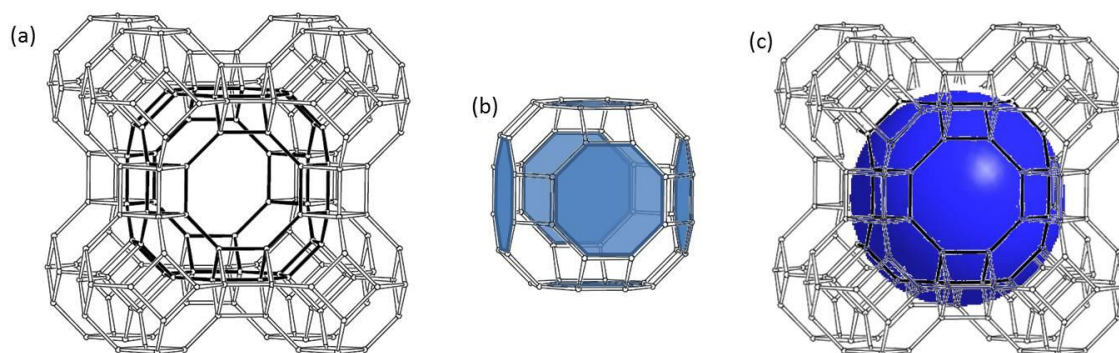


Figura 1.4. Representación del tipo estructural LTA. (a) Cavidad (resaltada en trazos negros), (b) representación de las ventanas que conectan la cavidad con los canales y (c) representación del espacio libre dentro de la cavidad.

Los canales no son más que poros que se propagan en una misma dirección a lo largo de la estructura. El sistema de canales puede ser monodimensional (1D) (canales todos ellos paralelos entre sí), o pueden cortarse entre ellos formando sistemas 2D o 3D. El diámetro de los canales es una propiedad crítica de las zeolitas, ya que determina el diámetro máximo de las moléculas que pueden acceder a su interior. En la Tabla 1 se dan algunos ejemplos de zeolitas con detalles sobre el tamaño de poro y la dimensionalidad del sistema de canales.

Tabla 1. Ejemplo de tamaño de poro y dimensión del sistema de canales en algunas zeolitas.

	Tipo estructural	Zeolita	Tamaño del poro (Å)	Dimensionalidad
Poro pequeño	CHA	Chabazita	3.8	3D
	LTA	A	4.1	3D
	STI	Estilbita	2.7 x 5.6	2D
Poro mediano	FER	Ferrierita	4.2 x 5.4	2D
	MFI	ZSM-5	5.6	3D
	MTT	ZSM-23	4.5 x 5.2	1D
Poro grande	MOR	Mordenita	6.5 x 7.0	2D
	LTL	L	7.1	1D
	FAU	Y	7.4	3D

1.3.1. Estructura de las zeolitas tipo MFI

La zeolita ZSM-5 pertenece al tipo estructural MFI,¹⁴ que presenta un sistema de poros tridimensional; cristaliza en el sistema ortorrómbico (grupo espacial P_{nma}). Su estructura, que resolvieron Kokotailo y col. en 1978²¹ y Olson y col. en 1981,²² se la puede considerar formada a partir de la repetición del *sbus* tipo 5-1 (Figura 1.2c), es decir, un anillo de cinco miembros donde cada miembro es un tetraedro TO_4 unido a la siguiente *sbus* por otro tetraedro. La unión de cuatro *sbus* 5-1 forma la subunidad llamada *mfi* (Figura 1.3a) y la repetición de la misma forma cadenas *pentasil*, éstas al unirse forman láminas que, por apilamiento, forman la estructura tridimensional final, en la Figura 1.5 se observa el esquema de su construcción.

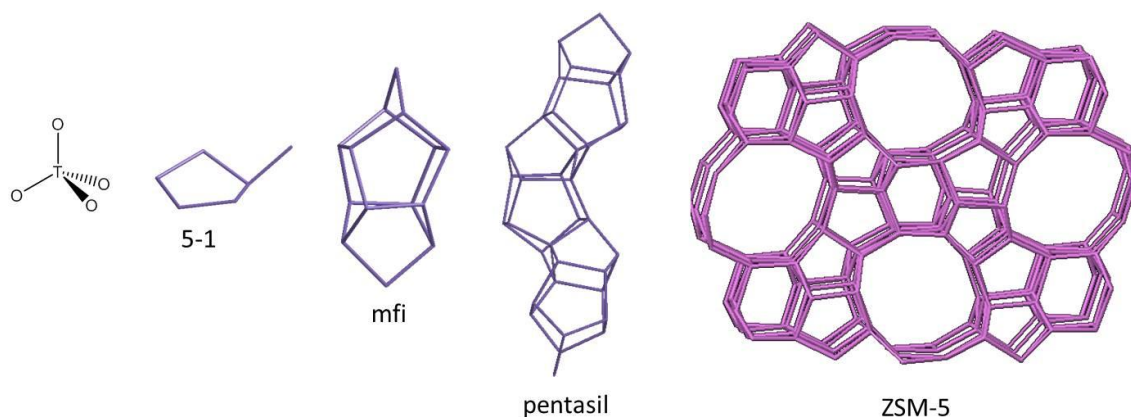


Figura 1.5. Esquema de construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5 a partir de sus subunidades estructurales.

Esta estructura presenta anillos formados por 10 unidades TO_4 , cuya sección transversal es de $5.6 \times 5.3 \text{ \AA}$ en la dirección $[010]$ y de $5.5 \times 5.1 \text{ \AA}$ en la dirección $[100]$. Además de los canales rectos paralelos a la dirección b , existe un conjunto de canales sinusoidales, paralelos a la dirección a , que cortan ortogonalmente a los primeros (Figura 1.6a). En la Figura 1.6b se muestra la cavidad existente en la intersección entre los dos tipos de canales.

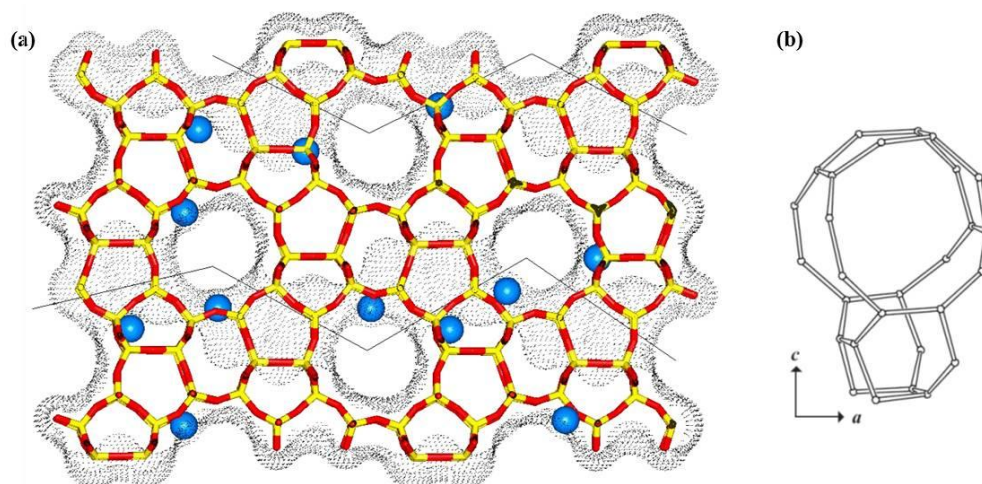


Figura 1.6. Proyección de la estructura tipo MFI en la dirección [010]; en (a) se muestran los canales rectos (perpendiculares a la superficie) y los ondulados (punteados), las esferas azules indican posibles sitios catiónicos; en (b) se muestra un detalle de la cavidad existente en cada intersección entre ambos tipos de canales.

1.3.2. Estructura de las zeolitas tipo FAU

La zeolita Y pertenece al tipo estructural FAU; presenta un sistema de poros tridimensional y cristaliza en el sistema cúbico (grupo espacial $Fd-3m$). Las subunidades estructurales utilizadas para la construcción de esta estructura son la 6-6 (Figura 1.2b) y la caja de sodalita también llamada *sod* (Figura 1.3b). Para formar la estructura cada caja de sodalita está unida a otra mediante las subunidades 6-6. En la Figura 1.7 se muestra el esquema de construcción de esta estructura.

Esta estructura tiene una baja densidad, de $12.7 \text{ T}/1000\text{\AA}$, y un volumen interno (vacío) cercano al 50% del total. El sistema de canales es tridimensional y los anillos tienen un diámetro de 7.4 \AA en la dirección [111]. La estructura tipo FAU también puede ser descrita como un apilamiento ABCABC de capas de agrupaciones de cajas de sodalita. En la Figura 1.8a pueden observarse las diferentes capas que forman la estructura y en la Figura 1.8b se muestra una representación del sistema de canales de esta estructura.

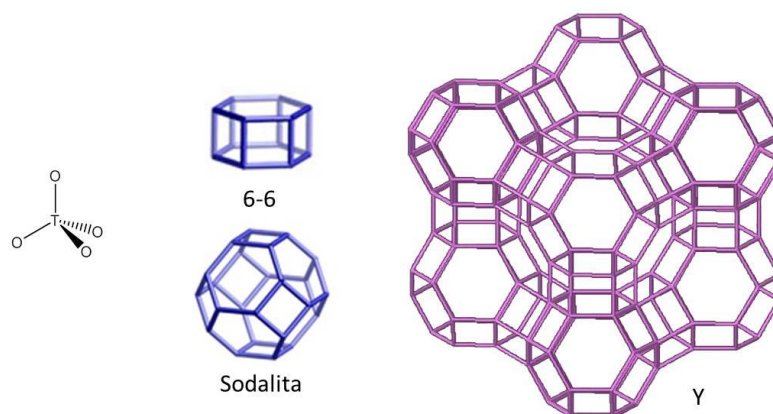


Figura 1.7. Esquema de construcción de la zeolita Y, a partir de sus subunidades estructurales.

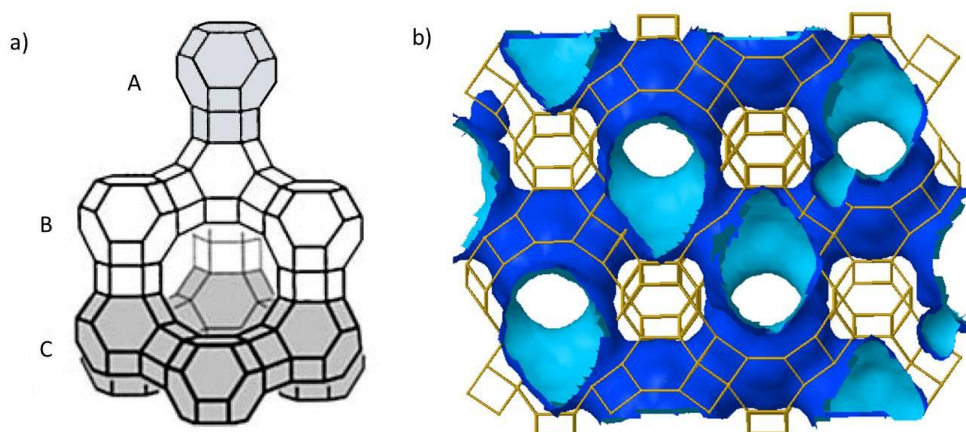


Figura 1.8. a) Apilamiento en capas ABC de agrupaciones de sodalita en la estructura tipo FAU. b) Distribución de los canales en la estructura FAU. En azul oscuro se representa la superficie exterior del sistema de canales y en azul claro la interior.

1.3.3. Estructura de las zeolitas tipo FER

El tipo estructural FER, al que pertenece la zeolita ferrierita, cristaliza en el sistema ortorrómbico (grupo espacial $Immm$). Esta estructura se forma a partir de la subunidad estructural 5-1, que se une a otras dos subunidades iguales para formar la

subunidad *fer* característica de esta estructura. En la Figura 1.9 se pueden ver dichas subunidades y la estructura final.

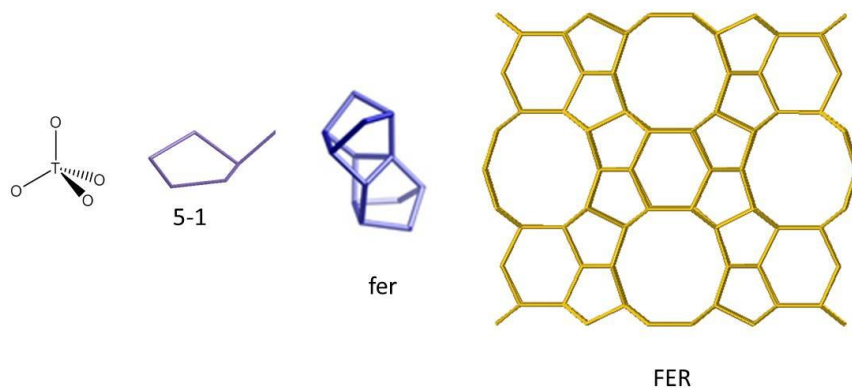


Figura 1.9. Esquema de construcción de la estructura tipo FER a partir de sus subunidades estructurales.

El sistema de poros de esta estructura es bidimensional y los poros están formados por anillos de 6, 8 y 10 átomos T con unas dimensiones de $4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$ en la dirección [001] y $3.5 \times 4.8 \text{ \AA}$ en la dirección [010], correspondiente a los anillos de 8 y de 10 átomos T, respectivamente. En la Figura 1.10 se muestra el sistema de canales correspondiente a cada dirección. La densidad es de $17.8 \text{ T}/1000\text{\AA}$.

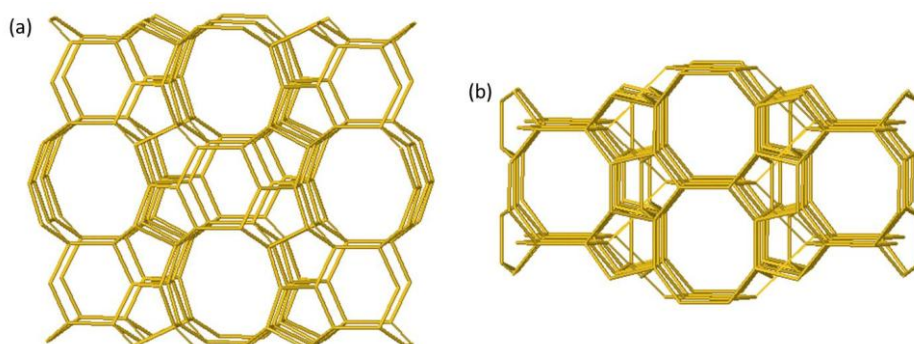


Figura 1.10. (a) Canales formados por 10 unidades TO₄ en la dirección [010], y (b) canales en la dirección [001] formados por 8 unidades TO₄.

1.3.4. Estructura de las zeolitas tipo LTL

Las zeolitas pertenecientes al tipo estructural LTL cristalizan en el sistema hexagonal (grupo espacial $P6/mmm$) y tienen una densidad de $16.3 \text{ T}/1000\text{\AA}^3$. Su estructura se forma a partir del *sbu*s 6-6 y la caja de cancrinita (*can*). Estas subunidades se alternan en la estructura a lo largo del eje $[001]$ formando cadenas (o columnas) $-\text{can}-6-6-\text{can}-$ y éstas se agregan entre sí paralelamente unas a otras para formar la estructura tridimensional final. En la Figura 1.11 se pueden ver las subunidades utilizadas para la construcción de esta red; así como una representación de las columnas que la forman.

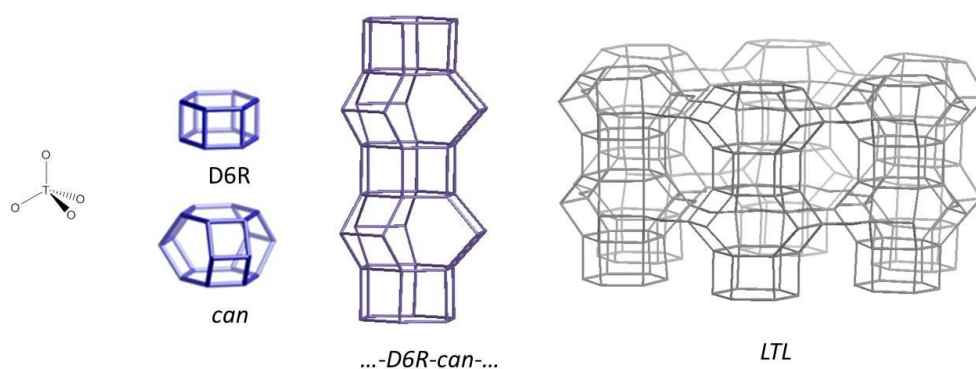


Figura 1.11. Esquema de construcción de la estructura tipo LTL. Se detallan las subunidades estructurales elementales utilizadas, así como la columna formada por ellas.

Este tipo estructural tiene un sistema de canales unidimensional. Cada canal tiene un diámetro de 7.1 \AA , y su perímetro formado por 12 átomos T (Figura 1.12). Cabe destacar que al juntarse seis columnas para formar un canal también se forma la cavidad típica de esta estructura, que recibe el mismo nombre *ttl*, representada en la Figura 1.12.

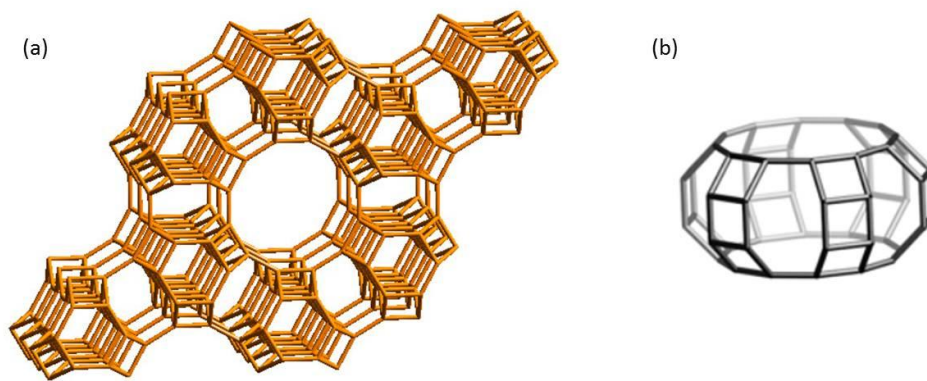


Figura 1.12. (a) Representación de la red estructural LTL en la dirección del eje [001], mostrando los poros unidimensionales. (b) Cavidad *ltl* típica de esta estructura.

1.4. Antecedentes y objetivos

1.4.1. Antecedentes

Las zeolitas, los carbones activos y otros materiales microporosos se usan, entre otras aplicaciones, para la adsorción selectiva de gases y vapores.^{13,17-20} Como ejemplos se pueden citar (entre otros) la separación de oxígeno y nitrógeno del aire (un proceso para la obtención de oxígeno a escala industrial), la de monóxido de carbono de una variedad de materias primas industriales, así como la separación del hidrógeno que contienen los gases residuales en refinerías; además de la utilización de adsorbentes selectivos para purificar gases desprendidos por un gran número de industrias químicas. Otros ejemplos son la separación de dióxido de carbono de otros gases ligeros, la purificación de metano contenido en el gas natural, la extracción de helio y la producción de hidrógeno.^{23,24} Además, actualmente está en estudio el posible uso de zeolitas para separar el CO₂ del gas efluente de las centrales térmicas que usan combustibles fósiles (carbón o gas natural).²⁵⁻²⁸

En el caso de zeolitas con cationes de cambio alcalinos, las moléculas adsorbidas interactúan principalmente con los cationes extrarreticulares; las diferencias en la fortaleza de las correspondientes fuerzas de interacción de diferentes moléculas facilitan la adsorción selectiva y la separación de gases. El desarrollo de estas aplicaciones específicas de las zeolitas se beneficiaría de un conocimiento detallado de los mecanismos de interacción de la fase adsorbida (gas) con el adsorbente (sólido); así como de la determinación de los relevantes parámetros termodinámicos, en particular la magnitud del cambio entálpico, involucrados en dicha interacción.

El monóxido de carbono es uno de los gases contaminantes más frecuente en muchas materias primas industriales y en gases residuales. Por su parte, el dióxido de carbono es uno de los principales gases causantes del efecto invernadero. Desde la revolución industrial su concentración en la atmósfera ha aumentado en un 35%, alcanzando el valor de 383 ppm. El presumible efecto adverso de este aumento ha llevado a la investigación y el desarrollo de tecnologías capaces de capturar y almacenar CO₂ de forma eficiente. Algunas de estas opciones son tecnologías que se basan en la captura y almacenaje del CO₂, llamadas CCS (*carbon capture and storage*).

Actualmente, la tecnología disponible para capturar el CO₂, proveniente principalmente de las centrales térmicas para la producción de electricidad, se fundamenta en su absorción mediante aminas líquidas (vía formación reversible de carbamatos). Pero, este sistema requiere de un gasto energético y, por tanto, económico muy elevado. Además, el uso de aminas puede causar problemas de corrosión en los sistemas donde se utilizan, además de problemas ambientales derivados de posibles derrames. Para intentar evitar estos problemas se están investigando diferentes tipos de sólidos porosos que puedan adsorber de forma reversible el CO₂. Actualmente, los carbones activos, diversos sólidos híbridos como los MOFs (*metal-organic frameworks*), algunos óxidos metálicos y también algunas zeolitas están siendo investigados para la adsorción eficiente de CO₂. De entre ellos, las zeolitas tienen ciertas ventajas como son, una estructura cristalina bien conocida, la posibilidad de modificar la energía de interacción con los gases adsorbidos mediante intercambio iónico, la disponibilidad de una gran variedad de tipos estructurales, la estabilidad térmica y estructural frente a repetidos ciclos de adsorción-desorción, la facilidad de uso y el bajo coste de producción. Un mejor conocimiento de la interacción del CO₂ con las zeolitas podría facilitar el diseño de dispositivos de captura más eficientes. Por otro lado, tanto el CO como el CO₂ son sondas moleculares frecuentemente usadas para la caracterización de zeolitas mediante espectroscopía infrarroja,²⁹⁻³² pero todavía no se conocen en detalle los mecanismos de adsorción en zeolitas con baja relación Si/Al, donde suelen existir interacciones múltiples entre las moléculas adsorbidas y los centros de adsorción.³³⁻³⁸

En líneas generales, cuando el monóxido de carbono se adsorbe (a baja temperatura) en zeolitas con cationes de cambio alcalinos y una elevada relación Si/Al, esta molécula interacciona mediante el átomo de carbono con el catión metálico,^{29,30} mostrando un desplazamiento hipsocrómico de la frecuencia de tensión C–O. No obstante, también se observa en menor proporción la interacción de la molécula de CO con el catión a través del átomo de oxígeno,^{32,39,40} dando lugar a un desplazamiento batocrómico de la frecuencia de tensión C–O; así como especies dicarbonilo,^{29,30} que tienen dos moléculas de CO coordinadas a un mismo catión metálico. Estas características comunes que aparecen en los espectros IR de CO adsorbido en zeolitas con elevada relación Si/Al son bien conocidas, y este conocimiento permite la caracterización IR de diversos centros catiónicos. No obstante, a veces, los espectros IR también muestran bandas (u hombros) en un intervalo de frecuencias intermedio entre el

valor del CO libre (2143 cm^{-1}) y el mostrado por las especies $M^+\cdots\text{CO}$ (donde M^+ es un catión metálico alcalino). Estas últimas características observadas no han sido hasta ahora bien comprendidas, y podrían contener información valiosa acerca de los centros catiónicos de las zeolitas.

Recientemente, diversos autores han sugerido que también puede tener lugar una interacción de la molécula adsorbida (CO o CO_2) con átomos de oxígeno (aniones) de la red de la zeolita,^{34,41,42} así como la interacción simultánea con dos o más cationes alcalinos extrarreticulares.^{33,35,36,38,43,44} La comprensión de estos detalles se puede beneficiar de un estudio que combine medidas experimentales con cálculos teóricos. Desde un punto de vista experimental, los espectros de infrarrojo registrados en un intervalo de temperatura pueden dar información espectroscópica de las diferentes especies adsorbidas, además de proporcionar una medida cuantitativa de la energía de interacción involucrada en la formación de cada complejo de adsorción.^{45,46} Por otro lado, los cálculos teóricos pueden dar información precisa sobre la localización de los cationes extrarreticulares y su modo de coordinación a la red de la zeolita, además de la geometría del complejo de adsorción y de la correspondiente energía de enlace. Otra ventaja importante de los cálculos teóricos es que dan información sobre el carácter de la interacción entre la molécula adsorbida y el centro de adsorción, y ésta facilita el análisis de los datos experimentales y la consiguiente comprensión del proceso de adsorción.

Un reciente estudio^{35,36} espectroscópico y computacional sobre monóxido de carbono adsorbido en las zeolitas Na-FER y K-FER ha demostrado que se forman dos tipos principales de complejos de adsorción: complejos en centros aislados (monocarbonilo, $M^+\cdots\text{CO}$, e isocarbonilo, $M^+\cdots\text{OC}$) donde el CO interacciona a través del átomo de carbono o del oxígeno, respectivamente, con cationes individuales; y complejos en centros duales, $M^+\cdots\text{CO}\cdots M^+$, donde la molécula de CO forma un puente con una pareja de cationes metálicos que están a la distancia adecuada entre ellos. En la ferrierita el complejo CO puente muestra una frecuencia de tensión C–O característica, menor que la del monocarbonilo pero mayor que la del CO libre. Cabe destacar que en el complejo $M^+\cdots\text{CO}\cdots M^+$ la polarización de la molécula de CO a través del átomo de carbono está parcialmente contrarrestada por la polarización a través del átomo de oxígeno. Teniendo en cuenta la formación de complejos de adsorción en centros catiónicos duales en el caso del monóxido de carbono adsorbido en ferrierita con

caciones de cambio alcalinos, se consideró oportuno investigar la posible existencia de centros catiónicos duales similares en otras zeolitas con mayor relación Si/Al y con una estructura diferente de la correspondiente a la ferrierita, y averiguar si tal información estaba ya contenida en las bandas de absorción IR (no bien comprendidas) anteriormente mencionadas. Con el propósito de responder estas cuestiones, nos hemos planteado estudiar la adsorción de monóxido de carbono en las zeolitas Na-ZSM-5 y K-ZSM-5, que pertenecen al tipo estructural MFI.

En los complejos de adsorción de CO₂ en zeolitas se distinguen tres frecuencias de vibración características. El CO₂ al tener simetría D_{∞h} tiene cuatro modos normales de vibración: la tensión simétrica, ν_1 ; la flexión del enlace (doblemente degenerada), ν_2 ; y la tensión asimétrica, ν_3 . Si se considera la molécula de CO₂ en fase gas el modo ν_1 sólo es activo en Raman, en cambio, al adsorberse en un sólido es activo en IR debido a la pérdida de simetría. Los modos ν_1 y ν_2 son independientes de los cationes extrarreticulares de la zeolita,⁴² por lo que no aportan información relevante. Por este motivo los estudios realizados se centran en la información proporcionada por el modo de tensión asimétrica ν_3 . El dióxido de carbono, debido a su relativamente alta polarizabilidad y momento eléctrico cuadrupolar, es adsorbido sobre las zeolitas a temperatura ambiente, permitiendo obtener espectros IR sin necesidad de bajar la temperatura. Según los estudios realizados,²⁴ de todas las posibles formas en que puede interactuar el CO₂ con la superficie de las zeolitas con una relación Si/Al grande (linealmente, de forma angular, a través del oxígeno o del carbono, como ligando quelato,...) la que resulta más frecuente es la coordinación a través de un oxígeno, de forma lineal, formando el complejo de adsorción M⁺...OCO. La coordinación del CO₂ con el catión (a través de un átomo de oxígeno de la molécula) produce un desplazamiento hipsocrómico del modo de tensión ν_3 , referido al valor conocido del CO₂ adsorbido en la silicalita, que es de 2341 cm⁻¹.⁴²

Actualmente, se han publicado varios estudios experimentales y teóricos sobre la adsorción de CO₂ en zeolitas, tanto protónicas⁴⁷⁻⁴⁹ como alcalinas,^{50,51} pertenecientes al tipo estructural FER en los que se analiza la capacidad de interacción del CO₂ en estos sólidos y la correspondiente energía de interacción. En estos estudios se asignan las bandas de absorción IR correspondientes a los modos de tensión del CO₂ descritas anteriormente. Además, en las zeolitas con baja relación Si/Al se ha descubierto un nuevo complejo de adsorción formado por la interacción del dióxido de carbono con dos

cationes extrarreticulares a través de sus dos átomos de oxígeno, $M^+ \cdots OCO \cdots M^+$, actuando el CO_2 como un ligando puente entre los cationes. La banda de absorción IR correspondiente al modo de tensión ν_3 del CO_2 en este complejo de adsorción apareció a una frecuencia mayor que la correspondiente al complejo de adsorción $M^+ \cdots OCO$, este hecho, que contrasta con el caso del CO comentado anteriormente, merece una investigación más detallada.

Finalmente, cabe señalar que en las zeolitas ácidas (zeolitas que contienen H^+ como catión de cambio) el estudio del enlace de hidrógeno entre el grupo ácido (OH) y determinadas moléculas adsorbidas es relevante desde el punto de vista de la catálisis heterogénea. La catálisis ácida mediante zeolitas protónicas abarca una amplia gama de procesos industriales (especialmente en el campo de la petroquímica) que incluyen, por citar algunos ejemplos, la isomerización de alcanos, la polimerización de alquenos y alquinos, la alquilación y la deshidro-aromatización,⁵²⁻⁵⁸ los cuales frecuentemente implican enlace de hidrógeno seguido de transferencia de un protón.⁵⁷⁻⁶⁰ El estudio de la interacción de adecuadas sondas moleculares (entre ellas el monóxido de carbono) con zeolitas protónicas permite caracterizar la superficie de dichas zeolitas ácidas. Cuando se adsorbe (a baja temperatura) CO en zeolitas protónicas, esta sonda molecular forma complejos con enlace de hidrógeno con los centros ácidos de Brønsted $Si(OH)Al$; y el correspondiente desplazamiento batocrómico del modo de tensión O–H, $\Delta\nu_{OH}$, del grupo ácido de Brønsted tras su interacción con la sonda molecular da una medida de la acidez de la zeolita.^{29,61,62} En términos generales, la fuerza ácida de Brønsted de una zeolita protónica aumenta al aumentar su relación Si/Al ;^{29,61,63} mientras que el tipo estructural de la zeolita tiene un efecto menor en su fuerza ácida.⁶³ A este respecto, sería de interés conocer además si la fuerza ácida de Brønsted de una zeolita protónica depende no sólo del contenido de aluminio de ésta, sino también de la naturaleza y concentración de otros cationes de cambio que puedan estar asimismo presentes.

1.4.2. Objetivos

Atendiendo a lo expuesto en la sección anterior, los objetivos principales de la presente Tesis Doctoral fueron los siguientes:

- i) Preparación, a partir de zeolitas comerciales en forma amónica, de las correspondientes formas alcalinas de zeolitas tipo ZSM-5, Y, FER y L; así como de dos series de zeolitas con relación H:Na y H:K variable con las zeolitas ZSM-5 (Si:Al = 11.5:1) e Y (Si:Al = 2.6:1).
- ii) Caracterización cristalográfica de las muestras obtenidas mediante difracción de rayos X.
- iii) Determinación de la relación de cationes extrarreticulares (H,Na) y (H,K) en las muestras requeridas mediante espectroscopía de emisión atómica.
- iv) Estudio experimental, mediante espectroscopía infrarroja a 77 K y a temperatura variable, de la interacción de las zeolitas preparadas con monóxido de carbono o con dióxido de carbono. Con este estudio se proyecta determinar la naturaleza específica de los centros de adsorción de las zeolitas, así como el valor de la correspondiente entalpía y entropía de adsorción.
- v) En la medida de lo posible, se hará un estudio conjunto de los resultados experimentales con los obtenidos mediante cálculos teóricos (DFT) aplicados a los sistemas estudiados experimentalmente, con el fin de obtener información detallada (a nivel atómico-molecular) de los correspondientes complejos de adsorción gas-sólido. Los cálculos teóricos que se presentan en esta Memoria fueron hechos por el grupo de investigación del Profesor P. Nachtigall (en la Universidad Charles de Praga) con el que hemos colaborado.

2. Técnicas instrumentales

2.1. Difracción de rayos X

La caracterización cristalográfica de las zeolitas estudiadas en esta Memoria se realizó mediante difracción de rayos X, en su modalidad de polvo cristalino.^{64,65} En sólidos cristalinos, el fenómeno de difracción de rayos X cumple la ley de Bragg:^{66,67}

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl} \quad (1)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado interplanar, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y (hkl) son los índices de Miller de la línea de difracción considerada.

A partir del difractograma, en el que se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo de difracción (2θ), la ley de Bragg permite calcular los correspondientes espaciados interplanares, d , siempre que se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada, λ . Una vez conocidos los espaciados, es posible, en general, asignar índices a las diferentes reflexiones, lo que permite determinar la simetría cristalina y los parámetros de red: dimensiones de la celda unidad y ángulos entre los ejes.^{64,65}

Dado que el patrón de difracción de rayos X es característico de cada sustancia, esta técnica permite caracterizar un material cristalino. En concreto, para la caracterización cristalográfica de zeolitas esta técnica permite:

- i) La identificación de la muestra, por comparación de los difractogramas obtenidos con los datos bibliográficos. La ASTM (*American Society for Testing Materials*) dispone de una amplia colección de fichas (*ASTM Powder Diffraction Files*) en las que se recogen los datos cristalográficos de un gran número de sólidos cristalinos, estas fichas pueden usarse para identificar las sustancias en estudio.
- ii) La determinación de la pureza cristalina de la muestra. Podemos deducir si ésta es monofásica o si coexisten más de una fase cristalina. En el caso de tener una mezcla de fases es posible, en principio, determinar la proporción en que se encuentra presente cada una de ellas en la muestra.

iii) La determinación del contenido de aluminio en posiciones de la red. Esta determinación se fundamenta en el desplazamiento de los espaciados interplanares o en la variación del volumen de la celda unidad que se produce cuando parte del silicio se sustituye por otro elemento.⁶

La caracterización cristalográfica de las muestras estudiadas en esta Memoria se ha realizado empleando un difractómetro de rayos X Siemens D5000, equipado con anticátodo de cobre (radiación $\text{CuK}\alpha$), monocromador secundario y detector de centelleo. La geometría del instrumento ($\theta/2\theta$) y su esquema de funcionamiento se muestran en la Figura 2.1.

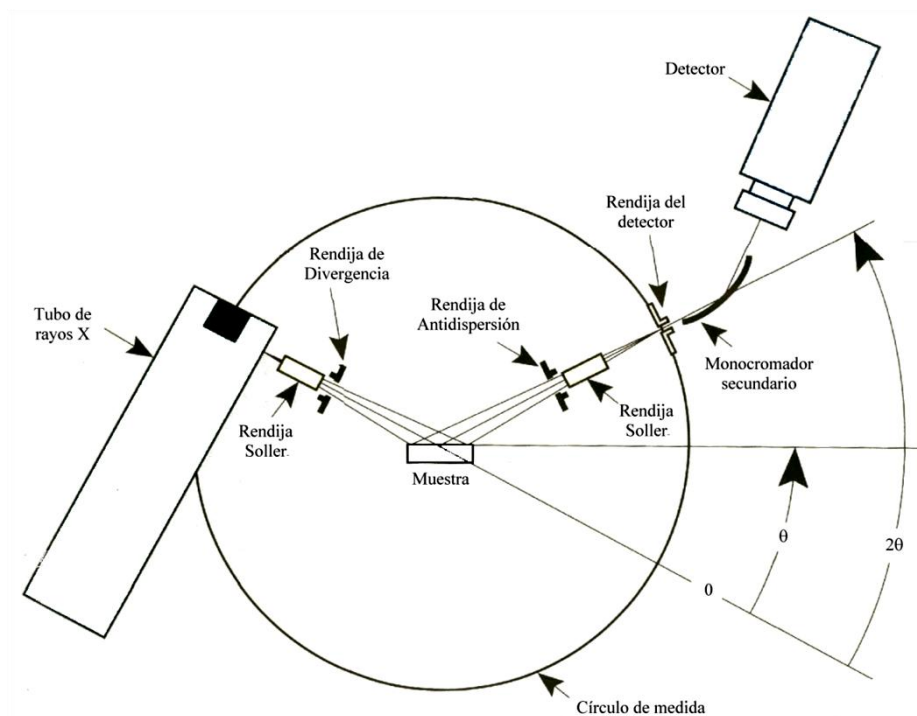


Figura 2.1. Geometría del difractómetro: $\theta/2\theta$.

La muestra difracta la radiación que proviene del tubo generador de rayos X y ésta es recogida por el detector de centelleo. La muestra rota a una velocidad angular constante, variándose así el ángulo de incidencia del rayo primario, mientras el detector rota a una velocidad angular dos veces mayor. De esta forma tenemos que el ángulo de difracción (2θ) es igual al doble del ángulo de giro (θ) de la muestra.

El difractómetro incorpora un monocromador secundario, situado entre la muestra y el detector, que permite eliminar la radiación fluorescente, así como la radiación de frenado y la componente K_{β} de la radiación característica. Otros componentes presentes en el instrumento son: (i) diafragma de apertura, que delimita el área de iluminación de la muestra, de forma que el haz incidente no se refleje sobre las partes del instrumento adyacentes a ella; (ii) diafragma de antidispersión, para eliminar la radiación dispersada; y (iii) dos rendijas Soller, colimadores formados por un conjunto de láminas metálicas paralelas, con ángulo de apertura de 2.3° , que delimitan la divergencia vertical.

Las medidas de difracción se realizaron en atmósfera libre y a temperatura ambiente, en la Tabla 2.1 se especifican las condiciones experimentales utilizadas.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales utilizadas para la obtención de los difractogramas.

Radiación	CuK_{α1} ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)
Intervalo (2θ)	5-35°
Medida del paso	0.02°, 2θ
Tiempo de residencia	1 segundo/paso
Voltaje	40 kV
Intensidad	30 mA
Apertura de las rendijas colimadoras	2, 0.2, 0.2, 2 mm

2.2. Espectroscopía de emisión atómica

En la espectroscopía óptica los elementos presentes en una muestra se separan en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio del proceso de atomización. De esta manera se mide la absorción ultravioleta o visible (UV/Vis), la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas en el vapor producido. En el caso específico de la emisión atómica, mediante la atomización de la muestra a alta temperatura, se excita una parte de los electrones de los átomos que al relajarse emiten energía en el intervalo de frecuencias de la radiación UV/Vis. Como la diferencia de energía entre los niveles electrónicos (es decir, la longitud de onda de la radiación emitida) es característica de cada átomo y la intensidad de la banda obtenida en el espectro es proporcional a su

concentración en la muestra, se puede obtener información cualitativa y cuantitativa sobre cada elemento.

Para conseguir la atomización se suelen utilizar fuentes de plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Esta fuente, frente a otras como las de chispa o arco eléctrico, tiene ciertas ventajas como, (i) la menor interferencia entre elementos gracias a su elevada temperatura, (ii) se obtienen buenos espectros para la mayoría de átomos en unas mismas condiciones de excitación permitiendo el análisis multielemental y (iii) permite la detección a bajas concentraciones de muestras resistentes a la temperatura (materiales refractarios). Además estas fuentes permiten la detección de elementos no metálicos como cloro, bromo, yodo y azufre.

El instrumento utilizado para el análisis de los cationes extrarreticulares en las muestras de zeolita fue un Perkin-Elmer Optima 5300DV equipado con un muestreador automático, nebulizador neumático, fuente de plasma ICP de antorcha y dos detectores (para las radiaciones ultravioleta visible). La radiación que llega a los detectores puede ser recogida de forma axial o radial. La radiación recogida de forma axial proviene de la zona de observación en la misma dirección que el flujo de argón de la antorcha; mientras que, la recogida en disposición radial corresponde a la emitida en un ángulo de 90° respecto al flujo (Figura 2.3).

Las fuentes de plasma ICP de tipo antorcha constan de tres tubos concéntricos de cuarzo. Por el central circula la corriente de argón que se atomizará mediante una bobina de inducción de radiofrecuencia y por el exterior circula una segunda corriente de argón tangencial que actúa de refrigerante. La alta temperatura conseguida por los iones de argón al oponerse al campo magnético de la bobina provoca la atomización de la muestra y la excitación de sus electrones.

Un requisito que deben cumplir las muestras para su introducción en el atomizador es que deben estar disueltas en fase líquida, por tanto, las muestras sólidas deben digerirse completamente teniendo en cuenta las concentraciones máximas de ácidos minerales (en caso de que sean necesarios) que soporta el material que constituye el instrumento. La introducción de la muestra líquida se realiza mediante un nebulizador neumático que la pulveriza en forma de fina niebla hacia el atomizador mediante una corriente de gas. Dentro de la cámara de atomización la muestra alcanza temperaturas comprendidas entre 4000 - 8000 K durante al menos 2 ms. Posteriormente la radiación

emitida en la relajación de los electrones excitados es recogida por un sistema óptico que la focaliza hacia los detectores UV/Vis. El sistema óptico del instrumento utilizado, (Figura 2.3) permite la captación tanto de la radiación axial como de la radial, mediante el movimiento de un espejo controlado por ordenador. La lectura de la radiación en forma axial es más precisa pero se ve afectada más fácilmente por interferencias; en el modo radial, hay una menor precisión en la lectura pero disminuyen las interferencias. Por tanto, en la determinación de algunos iones poco sensibles se opta por recoger la radiación de ambos modos y trabajar con la que proporcione un mejor pico de absorción. La radiación se focaliza hacia un colimador y posteriormente hacia un monocromador de escalera. Seguidamente el dispersor de Schmidt separa la radiación ultravioleta de la visible y las envía hacia sus respectivos detectores. Las condiciones de trabajo experimentales utilizadas se detallan en la Tabla 2.2.

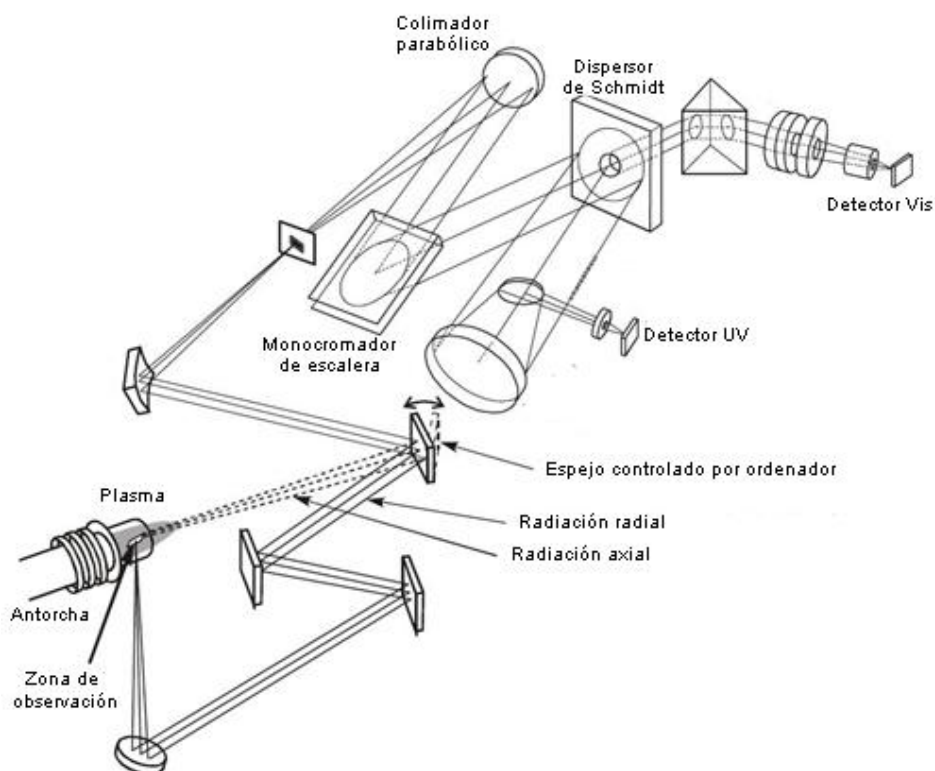


Figura 2.3. Representación esquemática de la óptica del instrumento de emisión atómica empleado para el análisis elemental de las muestras de zeolita.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales utilizadas para la determinación elemental.

Intervalo de trabajo del detector UV	165 – 403 nm
Intervalo de trabajo del detector Vis	404 – 782 nm
λ utilizada para la determinación de Na	589.59 nm
λ utilizada para la determinación de K	766.49 nm
Potencia del generador de radiofrecuencia	750 – 1500 W (40 MHz)
Flujo de argón en la antorcha	0 – 20 L/min
Flujo tangencial de argón en la antorcha	0 – 2 L/min
Flujo de argón en el nebulizador	0 – 2 L/min
Velocidad de la bomba peristáltica	0.1 mL/min
Nitrógeno de purga	1 – 5 L/min

2.3. Espectroscopía infrarroja de superficies

2.3.1. Consideraciones generales

La espectroscopía infrarroja (IR) de sondas moleculares se basa en la adsorción de moléculas sobre la superficie de un sólido y en el estudio de las modificaciones que, como consecuencia de la interacción adsorbente-adsorbato, se producen en los espectros de absorción IR, tanto de la sonda molecular respecto de la molécula libre (en fase gaseosa), como de los centros activos del sólido cuyo espectro IR resulte significativamente alterado por la interacción con la sonda molecular. Como consecuencia de esta interacción, las modificaciones más importantes en el espectro vibracional de la molécula adsorbida pueden ser: (i) una variación del número de modos activos, debido al cambio de simetría; y (ii) cambios en el número de ondas, la intensidad o la anchura de las bandas de absorción IR características. Además, al interaccionar la sonda molecular con el sólido en estudio, se suelen modificar las vibraciones de la red y de los grupos hidroxilo (en caso de existir) de la superficie del sólido. El estudio de estas modificaciones permite extraer información precisa sobre la superficie del material.

A partir de los espectros IR de moléculas adsorbidas en zeolitas podemos tener información sobre:

- i) Naturaleza y posición de los cationes extrarreticulares.
- ii) Acidez de Brønsted, que viene dada por los grupos hidroxilo de la superficie, tanto silanoles [SiOH], como hidroxilos puente [Si(OH)Al].
- iii) Acidez de Lewis, que depende principalmente de las especies extrarreticulares y de algunos defectos estructurales.
- iv) Poder de polarización de los cationes extrarreticulares.

2.3.2. Espectroscopía infrarroja a temperatura variable

El método de espectroscopía IR a temperatura variable de especies adsorbidas, denominado VTIR (*Variable Temperature InfraRed spectroscopy*),⁴⁵ es una herramienta para el estudio termodinámico de las interacciones débiles entre sólidos y gases, que proporciona valores precisos tanto de la entalpía estándar de adsorción, ΔH^0 , como del correspondiente cambio de entropía, ΔS^0 . La condición necesaria para poder aplicar el método VTIR es que el proceso de adsorción de lugar a una banda de absorción IR característica de la molécula adsorbida o un cambio específico de una banda de absorción IR del centro activo de adsorción. Cuando se cumple uno de estos requisitos, el método VTIR permite: (i) discriminar entre diferentes centros de adsorción que pueden estar presentes en el mismo adsorbente, y (ii) proporcionar datos termodinámicos específicos de cada especie adsorbida (en circunstancias favorables).

El método VTIR se basa en el uso de la ecuación de van't Hoff, que relaciona el cambio en cualquier equilibrio químico con ΔH^0 y ΔS^0 . Dicha ecuación presenta la forma:

$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2)$$

donde, en nuestro caso, K es la constante de equilibrio del proceso de adsorción gas-sólido. Si suponemos que ΔH^0 y ΔS^0 son independientes de la temperatura, la integración de la ecuación (2) da:

$$\ln K(T) = \left(\frac{-\Delta H^0}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) \quad (3)$$

El método VTIR permite determinar K a partir del conocimiento preciso de la intensidad de una banda de absorción IR característica (asumiendo que sea proporcional al grado de recubrimiento de la superficie por la especie adsorbida) y de la presión de equilibrio correspondiente. Experimentalmente, para poder usar este método, debemos disponer de una celda de infrarrojo que nos permita registrar los espectros de la muestra en un amplio intervalo de temperatura, mientras simultáneamente se mide la temperatura y la presión de equilibrio. Las medidas se realizan dosificando una cantidad determinada del adsorbato (que no se modifica durante todo el experimento) en el interior de la celda donde se encuentra la muestra sólida. Se cierra luego la celda y se registran los espectros de infrarrojo a temperatura variable. Como toda la serie de espectros se registra mientras la celda está cerrada, la presión aumenta al aumentar la temperatura; y este aumento de la presión contrarresta parcialmente la desorción que tiene lugar cuando sube la temperatura. De esta forma, se amplía el intervalo de temperatura en el que se puede observar la adsorción, lo que constituye una ventaja a la hora de estudiar interacciones débiles sólido-gas.

En el caso de que la interacción tenga lugar en un solo tipo de centros, el método VTIR se puede resumir como sigue. Siendo S un centro de adsorción vacío y M la molécula adsorbida, el proceso de adsorción se puede describir mediante la ecuación:



En un sistema ideal, la actividad de los centros ocupados viene dada por el recubrimiento, θ , y la de los centros vacíos por $1-\theta$, mientras que la actividad de las moléculas en la fase gas viene dada por la correspondiente presión de equilibrio, p . Nótese que el valor de $\theta = 1$ corresponde al máximo recubrimiento. Suponiendo que el proceso de adsorción se pueda describir mediante el modelo de Langmuir, se tiene:

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{K(T)p}{[1 + K(T)p]} \quad (5)$$

donde N representa el número de moles de gas adsorbido a la presión p , y N_M representa el número de moles adsorbidos cuando el recubrimiento es completo ($\theta = 1$). Otros postulados del método VTIR son: (i) la validez de la ecuación de van't Hoff integrada (3), y (ii) la validez de la ley de Lambert-Beer, que establece que la intensidad, A , de una banda de absorción IR característica es proporcional a la cantidad adsorbida,

$$A = bN \quad (6)$$

siendo b una constante de proporcionalidad.

Consecuentemente, el recubrimiento total corresponde a la intensidad máxima, A_M , de la banda de absorción IR; de modo que, combinando las ecuaciones (3), (5) y (6), se obtiene:

$$\theta = \frac{A}{A_M} = \frac{\exp(\Delta S^0 / R) \exp(-\Delta H^0 / RT) p}{1 + \exp(\Delta S^0 / R) \exp(-\Delta H^0 / RT) p} \quad (7)$$

Esta ecuación describe la dependencia de la presión y la temperatura de la intensidad de la banda de absorción IR relevante, como una función de las magnitudes ΔH^0 , ΔS^0 y A_M . Al aplicar la ecuación (7) podemos encontrar diferentes situaciones:

- i) Si el recubrimiento es despreciable, la mayoría de moléculas están en la fase gas y la ecuación (7) queda de la siguiente forma:

$$A \approx A_M \exp(\Delta S^0 / R) \exp(-\Delta H^0 / RT) p \quad (8)$$

Considerando la ley de los gases:

$$pV_g = N_g RT \approx N_{tot} RT \quad (9)$$

y combinando las ecuaciones (8) y (9) se obtiene:

$$A \approx A_M \exp(\Delta S^0 / R) N_{tot} (RT / V_g) \exp(-\Delta H^0 / RT) \propto T \exp(-\Delta H^0 / RT) \quad (10)$$

La relación entre la temperatura y A es exponencial y, en esta expresión, no aparece explícitamente la presión; que viene de hecho representada por la temperatura. La expresión (10) permite determinar ΔH^0 sin necesidad de conocer la presión de equilibrio, pero no da información sobre el correspondiente valor de ΔS^0 .

- ii) Si las medidas experimentales se extienden sobre un intervalo relativamente grande de recubrimiento, y si además se conoce tanto la presión como A_M y se puede calcular el recubrimiento θ , la ecuación (7) se puede escribir en la forma:

$$\ln\{\theta/[(1-\theta)p]\} = (\Delta S^0 / R) - (\Delta H^0 / RT) \quad (11)$$

que permite calcular tanto ΔH^0 como ΔS^0 .

- iii) Cuando las medidas experimentales comprenden un amplio intervalo de recubrimiento, se conocen los valores de presión, pero no se conoce exactamente el valor de A_M (sólo se conoce un valor aproximado, es decir, un límite inferior); se puede usar la ecuación:

$$\ln\{A/[(A_M - A)p]\} = (\Delta S^0 / R) - (\Delta H^0 / RT) \quad (12)$$

que incluye A_M como un parámetro no lineal. El valor aproximado de A_M se puede encontrar por un proceso de iteración, que implica pequeños cambios del valor de A_M en cada paso hasta encontrar el mejor ajuste de la regresión lineal de la representación de los resultados experimentales usando la ecuación (12).

2.3.3. Sondas moleculares: el CO como sonda molecular

En circunstancias óptimas, una sonda molecular para espectroscopía IR debería satisfacer los siguientes requisitos:

- i) Presentar una respuesta espectroscópica, como consecuencia de su interacción con la superficie del sólido, que se pueda detectar fácilmente. Esta respuesta debe ser capaz de discriminar entre centros activos de diferente naturaleza.
- ii) Los coeficientes de absorción molar de los modos de vibración característicos de la sonda deben ser elevados, para asegurar una sensibilidad óptima.
- iii) La molécula sonda debe ser sensible no sólo al centro activo, sino también a su entorno.

- iv) Los desplazamientos de los máximos de absorción IR producidos como consecuencia de la interacción de la sonda con la superficie del sólido deben ser medibles con suficiente precisión. Por tanto, estos desplazamientos deberán ser mayores que la anchura intrínseca de la banda considerada.
- v) La interacción de la sonda molecular con el sólido, a la temperatura y presión de trabajo, debe ser lo suficientemente débil como para evitar alteraciones químicas del material en estudio.

Las moléculas más comúnmente utilizadas como sondas espectroscópicas (CO, CO₂, N₂, H₂, CD₃CN, C₅H₅N,...) presentan una estructura relativamente simple y dan bandas en el infrarrojo fácilmente diferenciables de las debidas al sólido que se quiere estudiar. A pesar de que ninguna de estas moléculas cumple todos los requisitos mencionados anteriormente, el monóxido de carbono reúne una serie de características, que se consideran a continuación, que hacen que esta molécula sea especialmente adecuada para la caracterización de la superficie de las zeolitas, entre otros sólidos.^{29,68-71}

El monóxido de carbono es una molécula de pequeño tamaño (0.376 nm de diámetro), que posee un momento dipolar permanente ($\mu = 0.112$ D) que varía durante la vibración, lo que hace que el modo de tensión C–O sea activo en IR.

En la molécula libre, el número de ondas de la tensión fundamental, ν_{CO} , es 2143 cm⁻¹ y éste varía poco cuando la molécula se fisisorbe. Sin embargo, la interacción con una superficie iónica o metálica suele ser más fuerte y localizada, ocasionando cambios importantes en la frecuencia de tensión del CO.

El CO es una base débil que se utiliza como sonda molecular para caracterizar centros ácidos, tanto de Brønsted como de Lewis, presentes en la superficie de sólidos activos. Generalmente, la interacción con los centros ácidos de Lewis es más fuerte que con los de Brønsted, lo que permite con frecuencia detectar centros ácidos de Lewis mediante la adsorción de CO a temperatura ambiente. Sin embargo, suele ser necesario bajar la temperatura (77 K) para que la molécula de CO quede inmovilizada sobre los centros ácidos de Brønsted.

La unión del CO con los centros ácidos de superficie se manifiesta en el espectro IR por la aparición, en la zona de tensión C–O, de tantas bandas como tipos de centros ácidos reconoce la molécula; en el caso de la acidez de Brønsted debida a los grupos hidroxilo, la zona de tensión O–H también se ve afectada. Como se indicó en la Sección 1.4.1, el CO interacciona principalmente a través del átomo de carbono con los centros ácidos del sólido formando aductos del tipo $\text{OH}\cdots\text{CO}$ con centros ácidos de Brønsted y $\text{M}^{n+}\cdots\text{CO}$ con los centros ácidos de Lewis (formados por cationes con insaturación coordinativa).⁷²⁻⁷⁴ Como consecuencia de la interacción, se produce un aumento de la frecuencia de vibración con respecto a la molécula libre, debido principalmente a la polarización inducida en la molécula de CO por dichos centros. Generalmente, la magnitud de este desplazamiento hipsocrómico es proporcional a la fortaleza del centro ácido: a mayor aumento de ν_{CO} , mayor fuerza ácida. El CO también puede interactuar a través del átomo de oxígeno^{32,44,45} con los centros ácidos del sólido, formando aductos del tipo $\text{OH}\cdots\text{OC}$ y $\text{M}^{n+}\cdots\text{OC}$ con centros ácidos de Brønsted y de Lewis, respectivamente. En este caso disminuye la frecuencia de vibración del CO respecto a la molécula libre.

2.3.4. Método experimental

Los espectros IR presentados en esta Memoria se obtuvieron con un espectrómetro de transformada de Fourier Bruker IFS66, trabajando a una resolución de 3 cm^{-1} . La transparencia de las zeolitas permitió trabajar en todos los casos en el modo de transmisión. El CO (Air Products, 99.9%) se utilizó sin ulterior purificación.

Para la obtención de los espectros de CO a baja temperatura (77 K) se utilizó una celda de cuarzo, análoga a la descrita por Marchese y col.,⁷⁵ con ventanas de cloruro sódico y un tubo central acabado en un portamuestras de cobre, que permite enfriar la muestra con nitrógeno líquido. La activación térmica (desgasificación) de las muestras, preparadas en forma de pastillas autosoportadas, se realizó en el interior de la celda acoplada a una línea de vacío (presión residual $<10^{-4}$ Torr). Esta activación permitió eliminar el agua y otros contaminantes atmosféricos que pudieran estar retenidos en la superficie de la muestra. Una vez finalizado el proceso de activación, la celda (cerrada) se transfirió a la cavidad de medida del espectrómetro y se procedió a la adquisición de

los espectros IR, tanto antes de dosificar el gas, como después de la adsorción del CO y de sucesivas desorciones.

Para la obtención de los espectros de CO a temperatura variable se utilizó una celda de diseño especial,⁷⁶ que esquemáticamente se muestra en la Figura 2.2. Esta celda permite la adquisición de los espectros IR tanto a 77 K como a temperatura variable, al tiempo que simultáneamente se miden la temperatura y la presión de equilibrio; además también permite, al igual que la celda de cuarzo descrita anteriormente, la activación térmica de la muestra y la dosificación controlada de la sonda molecular.

La celda está equipada con un termómetro con resistencia de platino (Tinsley) y un medidor de presión (MKS, Baratron). La precisión de estas medidas es de ± 2 K y ± 0.02 Torr, respectivamente. Para las medidas de IR se prepara una pastilla autosportada de la muestra y se activa a vacío dinámico (presión residual $< 10^{-4}$ Torr) dentro de la celda. Para refrigerar la muestra se utiliza nitrógeno líquido y, para mejorar el contacto térmico entre la pastilla y el entorno refrigerado, se introduce una pequeña cantidad de helio en el compartimento de la muestra antes de registrar los espectros a la temperatura del nitrógeno líquido. Después de dosificar el CO, la celda se cierra y se registran espectros IR tanto a 77 K como a temperatura progresivamente creciente, obtenida una vez evacuado el nitrógeno líquido de la celda. La corrección de presión debida al helio se determinó mediante un calibrado previo.

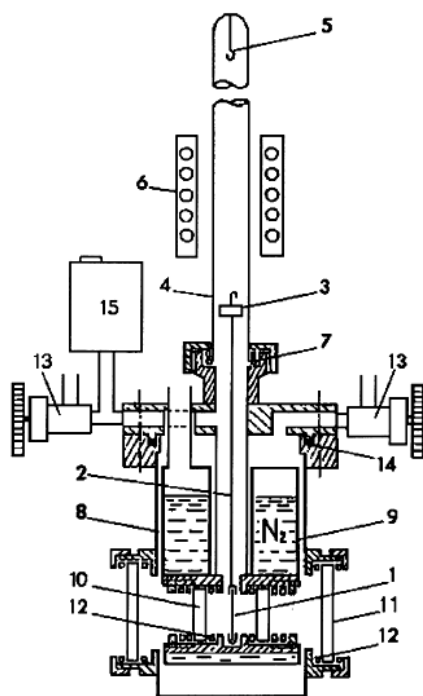


Figura 2.2. Esquema de la celda de diseño especial utilizada en la adquisición de los espectros IR a temperatura variable: 1-Pastilla autosoportada de la muestra. 2-Portamuestras. 3-Pieza magnética de anclaje. 4-Tubo de cuarzo. 5-Gancho para fijar la pastilla dentro del horno. 6-Horno. 7-Anillo de cierre hermético. 8-Cuerpo de la celda (de acero inoxidable). 9-Región refrigerada. 10-Ventanas de BaF₂. 11-Ventanas de NaCl. 12-Obturador de indio. 13-Válvula. 14-Obturador de teflón. 15-Medidor de presión.

3. Preparación y caracterización cristalográfica de las zeolitas ZSM-5, Y, FER y L

3.1. Preparación de las muestras

Muestras de las zeolitas NH_4 -ZSM-5, NH_4 -Y, NH_4 -FER y K-L fueron suministradas por diferentes firmas comerciales. La relación Si/Al de cada zeolita y la firma comercial de referencia se da en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Relación Si/Al y procedencia de cada una de las zeolitas utilizadas.

Zeolita	Relación Si/Al	Firma comercial
NH_4-ZSM-5	75	Zeolyst
	30	Zeolyst
	13.5	Sud-Chemie
	11.5	Zeolyst
	$28.34 \pm 0.39^{(1)}$	NIST
NH_4-Y	2.6	Zeolyst
NH_4-FER	27.5	Zeolyst
	8.6	Zeolyst
K-L	3	Clariant

⁽¹⁾ Muestra de referencia (n° 8852) del *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

A partir de las formas amónicas se prepararon las formas sódica y potásica de las zeolitas ZSM-5 e Y, y la forma potásica de la ferrierita. Estas formas alcalinas se obtuvieron mediante intercambio iónico con nitrato sódico o potásico, respectivamente. El procedimiento consistió en colocar la muestra en una placa filtrante y pasar una disolución 0.5 M del nitrato del metal alcalino correspondiente de forma continua durante una semana. La muestra cambiada se lavó con agua destilada y se secó en un desecador. La comprobación de que se llegó al cambio total del ion NH_4^+ por el correspondiente ion del metal alcalino se obtuvo mediante espectroscopía IR.

Mediante intercambio iónico parcial se obtuvieron zeolitas ZSM-5 e Y (con relaciones Si/Al de 11.5 y 2.6, respectivamente) que contenían una proporción variable de cationes de cambio. Se obtuvieron dos series de muestras de cada zeolita. La primera con una proporción variable de iones NH_4^+ y Na^+ como iones de cambio, y la segunda, con una proporción variable de iones NH_4^+ y K^+ . La proporción de cationes presente en cada muestra se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica (Sección 2.2), previa disolución en una mezcla de HNO_3 (0.5 M) y HF (0.25 M).

3.2. Caracterización cristalográfica

La caracterización cristalográfica de las muestras se llevó a cabo mediante difracción de rayos X en la modalidad de polvo cristalino. Se usó un difractómetro Siemens D5000 y se trabajó en las condiciones experimentales descritas en la Sección 2.1.

A modo de ejemplo, en la Figura 3.1 se presentan los difractogramas de la zeolita ZSM-5, con una relación Si/Al = 13.5, en sus formas amónica, sódica y potásica. Por comparación con los difractogramas disponibles en la bibliografía,⁷⁷ se han podido asignar todos los máximos de difracción a una estructura tipo MFI (a la que corresponde la zeolita ZSM-5), sin que se detectaran picos correspondientes a otras fases cristalinas. El pequeño desplazamiento de los máximos de difracción que se observa en las formas sódica y potásica, con respecto al difractograma de la forma amónica, es indicativo del intercambio iónico realizado. Todos los difractogramas de las diversas muestras (Si/Al = 13.5, 30 y 75), cambiadas tanto con Na^+ como con K^+ , presentaron picos estrechos e intensos, indicativos de un alto grado de cristalinidad de los materiales en estudio.

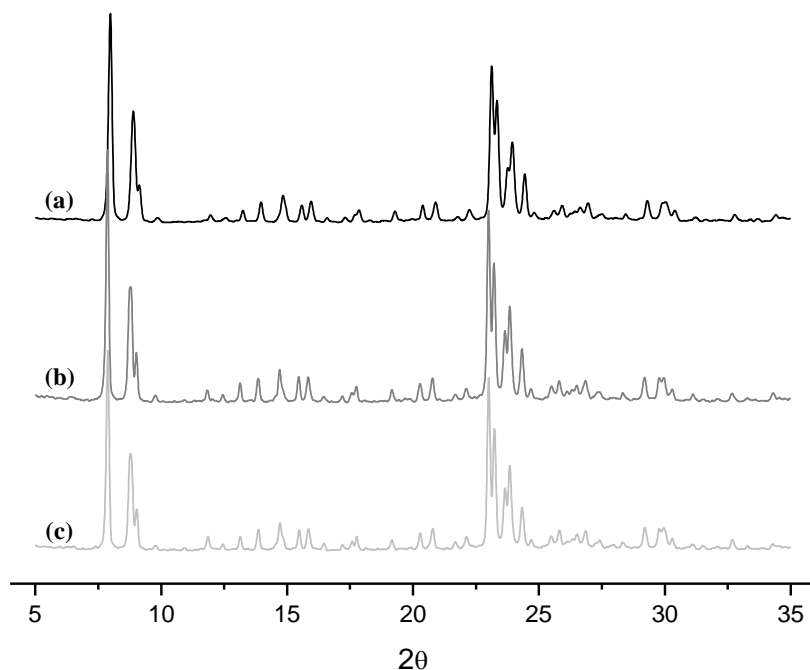


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de la zeolita ZSM-5, $\text{Si}/\text{Al} = 13.5$, (a) en forma amónica, $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$; (b) en forma sódica, Na-ZSM-5 ; y (c) en forma potásica, K-ZSM-5 .

En la Figura 3.2 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras amónica y potásica de la zeolita ferrierita, con una relación Si/Al de 27.5 y 8.6. Por comparación con la bibliografía⁷⁷ se pueden identificar los picos correspondientes a la tipología estructural FER sin detectar otras fases presentes. El difractograma obtenido para la muestra K-L ($\text{Si}/\text{Al} = 3$) se ilustra en la Figura 3.3. Como en las otras muestras, los picos de difracción obtenidos correspondieron con la estructura LTL y se comprobaron mediante la bibliografía.⁷⁷ Todos los difractogramas de las diversas muestras, cambiadas tanto con Na^+ como con K^+ , presentaron picos estrechos e intensos, indicativos de un alto grado de cristalinidad de los materiales en estudio.

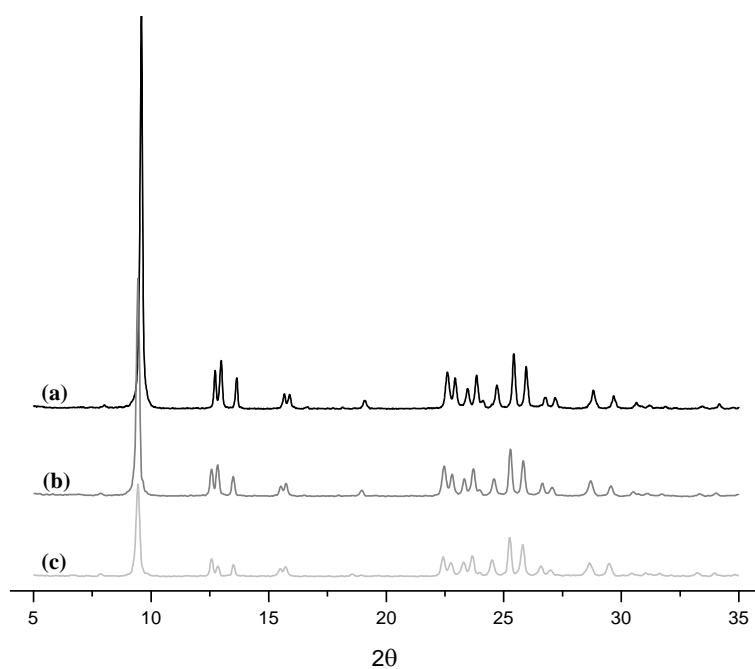


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de la zeolita FER, (a) en forma amónica, $\text{NH}_4\text{-FER}$ ($\text{Si}:\text{Al} = 27.5:1$); (b) en forma potásica K-FER ($\text{Si}:\text{Al} = 27.5:1$); y (c) K-FER ($\text{Si}:\text{Al} = 8.6:1$).

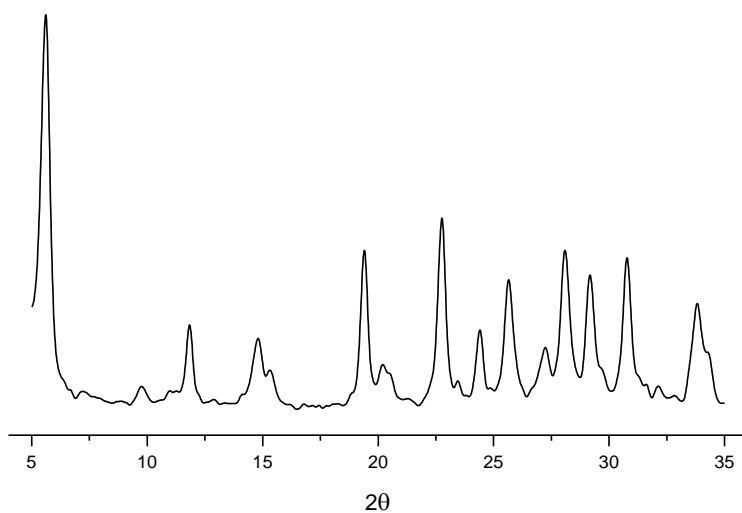


Figura 3.3. Difractograma de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$) de la zeolita L ($\text{Si}:\text{Al} = 3:1$) en su forma potásica.

4. Resultados y discusión

4.1. Adsorción de CO a temperatura variable en las zeolitas Na-ZSM-5 y K-ZSM-5

4.1.1. Resultados experimentales

La Figura 4.1 presenta los espectros IR, en la zona de tensión C–O, correspondientes a monóxido de carbono adsorbido a temperatura variable sobre las zeolitas Na-ZSM-5 y K-ZSM-5 (Si/Al = 13.5), previamente activadas a 700 K durante 3 horas. A cada espectro se le ha restado el correspondiente a la zeolita sin CO adsorbido.

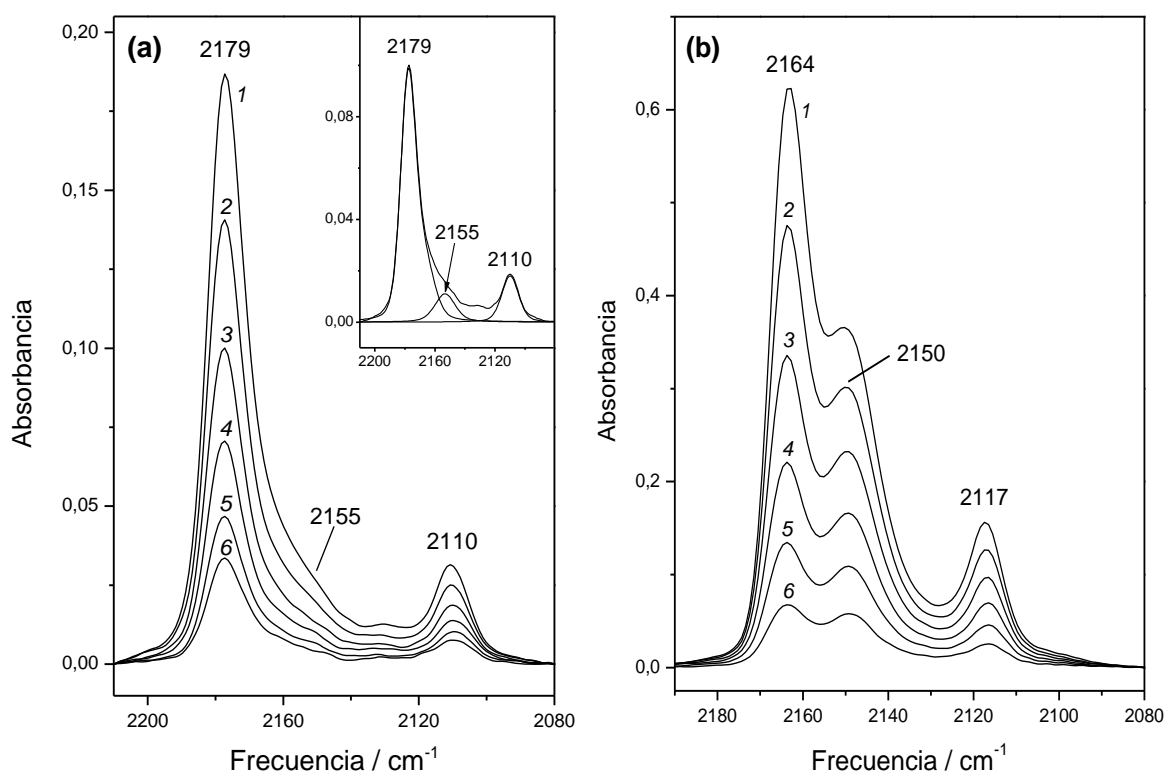


Figura 4.1. Espectros IR a temperatura variable de CO adsorbido sobre (a) Na-ZSM-5, y (b) K-ZSM-5 (Si/Al = 13.5). El recuadro muestra un ejemplo de resolución de bandas. Los valores de temperatura (K) y presión (Torr, entre paréntesis) correspondientes a cada espectro son los siguientes: (a) CO/Na-ZSM-5: 1, 233 (2.72); 2, 243 (3.24); 3, 253 (3.63); 4, 263 (3.92); 5, 272 (4.14); 6, 278 (4.26); (b) CO/K-ZSM-5: 1, 187 (3.46); 2, 197 (4.34); 3, 207 (5.18); 4, 217 (5.91); 5, 227 (6.51); 6, 242 (7.07).

Los espectros correspondientes a CO adsorbido sobre la zeolita sódica, Figura 4.1a, muestran dos bandas de absorción principales centradas a 2179 y 2110 cm^{-1} , junto con un hombro a unos 2155 cm^{-1} ; en el recuadro de la Figura 4.1a se presenta un ejemplo de resolución de dichas bandas. Nótese que estos espectros corresponden a una dosis pequeña de CO que no varía a lo largo de la serie. La disminución gradual de la intensidad que se observa en los espectros 1 a 6 se debe al aumento de temperatura, que provoca una desorción creciente del CO adsorbido. Cabe añadir que la banda muy débil que se observa a unos 2130 cm^{-1} (Figura 4.1a) se debe a ^{13}CO (abundancia natural alrededor de 1%) adsorbido, y se corresponde con la banda a 2179 cm^{-1} del ^{12}CO .

La Figura 4.1b presenta los espectros IR de CO adsorbido sobre la zeolita K-ZSM-5 (Si/Al = 13.5). Se observan tres bandas, con máximos a 2164, 2150 y 2117 cm^{-1} , que disminuyen de intensidad al aumentar la temperatura. Para calcular la intensidad integrada de la banda situada a 2117 cm^{-1} , A_{2117} , se tuvo en cuenta que la parte correspondiente a ^{13}CO de la banda a 2164 cm^{-1} aparece en la misma región de frecuencias; por tanto, los valores de intensidad A_{2117} se corrigieron restándoles el 1 % de los correspondientes valores de A_{2164} .

Los valores de temperatura, presión de equilibrio de CO e intensidad integrada de cada una de las bandas de absorción IR de los espectros de temperatura variable están relacionados mediante la ecuación (12), Sección 2.3.2; de modo que representando la parte izquierda de esa ecuación en función del recíproco de la temperatura se pueden determinar los correspondientes valores de entalpía (ΔH^0) y de entropía (ΔS^0) estándar de adsorción. A partir de los espectros a temperatura variable correspondientes a los sistemas CO/Na-ZSM-5 (Figura 4.1a) y CO/K-ZSM-5 (Figura 4.1b), se obtuvieron las representaciones lineales que se muestran en las Figuras 4.2a y 4.2b, respectivamente.

Los valores de A_M , de los que sólo se tenía un valor experimental aproximado, se seleccionaron como aquéllos que daban el mejor ajuste lineal de la ecuación (12) para todos los resultados experimentales considerados, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.3.2. A partir de los valores obtenidos de A_M se dedujo que los espectros presentados en las Figuras 4.1a y 4.1b corresponden a un recubrimiento de superficie de $\theta < 0.35$ (CO/Na-ZSM-5) y $\theta < 0.48$ (CO/K-ZSM-5), respectivamente.

En el sistema CO/Na-ZSM-5, los valores de entalpía estándar de adsorción de las especies que dan lugar a las bandas de absorción IR a 2179, 2155 y 2110 cm^{-1}

(obtenidos a partir de los ajustes lineales mostrados en la Figura 4.2a) resultaron ser -33.5 , -35.8 y -28.5 kJ mol^{-1} , respectivamente. Los correspondientes valores de entropía estándar de adsorción resultaron ser: -154 , -156 y -136 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, para las especies que dan lugar a las bandas a 2179 , 2155 y 2110 cm^{-1} , respectivamente.

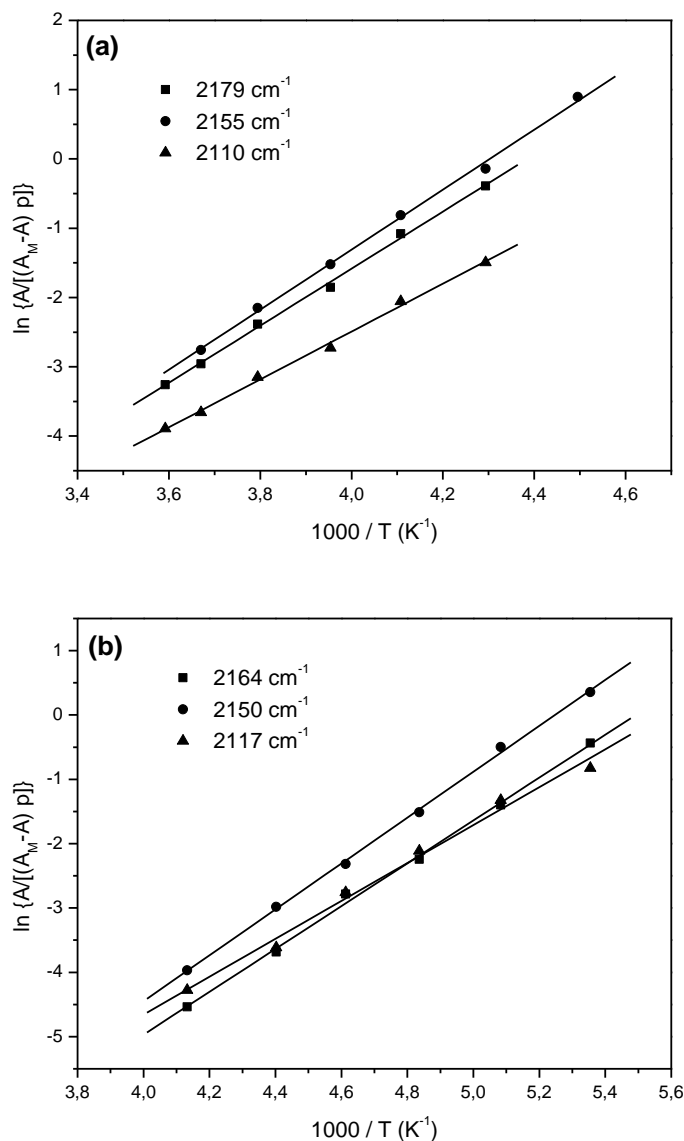


Figura 4.2. Representación de la parte izquierda de la ecuación (12) en función del recíproco de la temperatura para las bandas de absorción IR correspondientes a los sistemas: (a) CO/Na-ZSM-5 y (b) CO/K-ZSM-5.

En el sistema CO/K-ZSM-5, los valores de entalpía estándar de adsorción de las especies que dan lugar a las bandas a 2164, 2150 y 2117 cm^{-1} resultaron ser: -28.2, -31.6 y -24.5 kJ mol^{-1} , respectivamente; siendo los correspondientes valores de entropía estándar de adsorción: -153, -162 y -137 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Considerando los márgenes de error debidos tanto a las medidas experimentales como a la resolución e integración de las bandas, los límites de error estimados son de $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la entalpía y de $\pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ para la entropía.

Con la finalidad de ayudar a la asignación de las bandas de absorción IR que dan los sistemas CO/Na-ZSM-5 y CO/K-ZSM-5 a los correspondientes complejos de adsorción formados, se estudió la adsorción de CO a 77 K sobre las zeolitas Na-ZSM-5 y K-ZSM-5 con diferente relación Si/Al. La Figura 4.3 presenta los espectros IR a 77 K, en la zona de tensión C–O, de monóxido de carbono adsorbido sobre muestras de Na-ZSM-5 (Figura 4.3a) y K-ZSM-5 (Figura 4.3b) con diferente relación Si/Al.

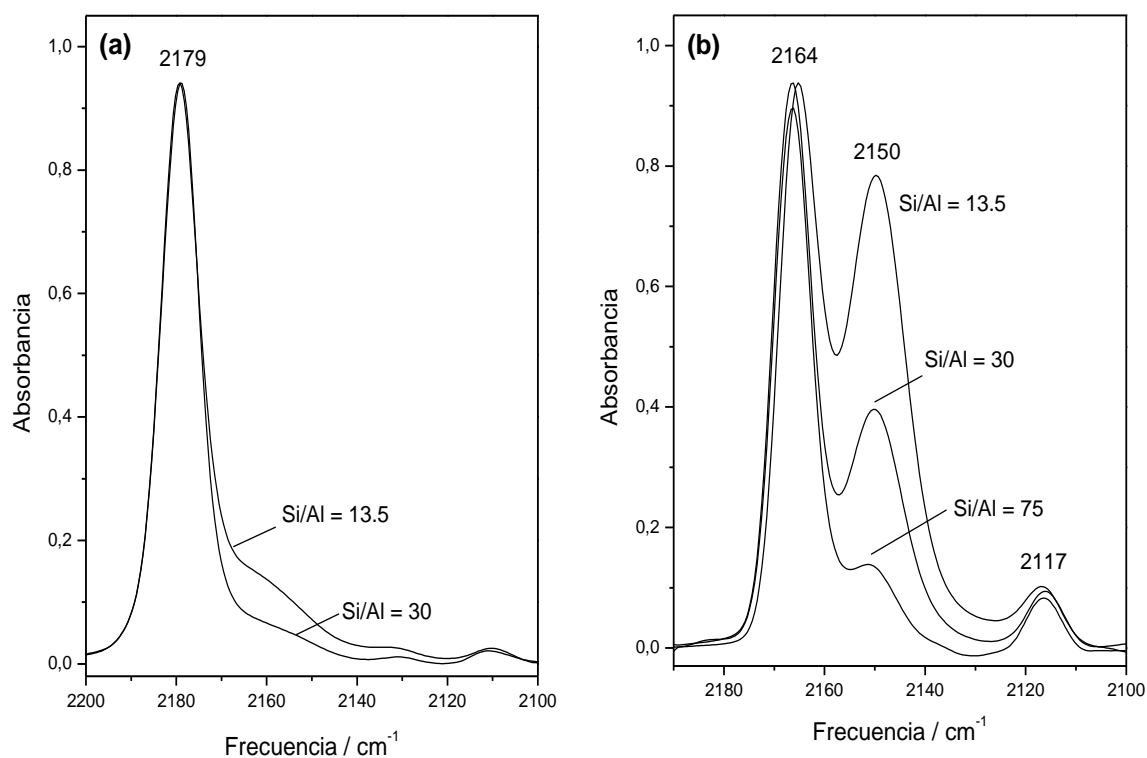


Figura 4.3. Espectros IR de CO adsorbido, a 77 K, sobre muestras de (a) Na-ZSM-5 y (b) K-ZSM-5 con diferente relación Si/Al.

Los espectros (Figura 4.3a) correspondientes a CO adsorbido sobre dos zeolitas Na-ZSM-5 con una relación Si/Al de 13.5 y 30, muestran una banda principal situada a 2179 cm^{-1} y otra menos intensa centrada a 2110 cm^{-1} ; además, cabe destacar que el hombro situado aproximadamente a 2155 cm^{-1} es significativamente más intenso en la muestra con una relación Si/Al de 13.5 que en la muestra con una relación 30. Como se observa en la Figura 4.3b, los espectros de CO adsorbido en tres muestras de K-ZSM-5 con relación Si/Al de 13.5, 30 y 75, presentan bandas de absorción principales a 2164 y 2150 cm^{-1} , y una banda menos intensa a 2117 cm^{-1} . También se observa que la intensidad de la banda a 2150 cm^{-1} aumenta a medida que disminuye la relación Si/Al. La asignación y discusión de estas bandas de absorción IR se encuentra en la Sección 4.1.3.

4.1.2. Sistema CO/Na-ZSM-5: Cálculos teóricos

La interpretación de los resultados experimentales aquí presentados sobre la adsorción de CO en la zeolita Na-ZSM-5 obtenidos mediante espectroscopía IR, viene facilitada por cálculos teóricos realizados por el Dr. P. Nachtigall, utilizando DFT (*Density Functional Theory*) aplicada a un modelo periódico de la zeolita. Se da a continuación una breve reseña de dichos cálculos y de los resultados obtenidos. En esencia, el estudio consistió en:

- i) Utilizar cálculos DFT sobre un modelo periódico de la zeolita ZSM-5 para localizar los diferentes sitios catiónicos en la celda unidad.
- ii) Analizar los complejos de adsorción de CO en estos sitios catiónicos, calculando la correspondiente frecuencia de tensión C–O y la energía de interacción.

Se utilizó un modelo periódico de la celda unidad ortorrómbica de la zeolita ZSM-5 con la composición: $\text{Si}_{96-n}\text{Al}_n\text{O}_{192}\text{Na}_m(\text{CO})_m$, donde $n = 1, 2$ y $m = 0, 1, 2$. En este modelo se investigaron las posiciones catiónicas más probables; ya que la extensión del estudio a todas las posiciones posibles requeriría un tiempo de cálculo prohibitivo.

Localización del catión Na^+ en Na-ZSM-5

Para nombrar las diversas posiciones catiónicas se utilizará la nomenclatura introducida en anteriores estudios computacionales,⁷⁸ de la que se da una visión esquemática en la Figura 4.4. Los cálculos DFT se extendieron a las siguientes posiciones catiónicas:

- i) Posiciones tipo I. Estas posiciones catiónicas pueden encontrarse tanto en las paredes del canal principal (M) como en las del canal ondulado (Z); son distinguibles las siguientes: M6/T11, M6/T12, M5/T12, Z8/T12 y Z6/T4.
- ii) Posiciones tipo II. Estas posiciones están situadas en las líneas de intersección de los canales principales con los ondulados; son distinguibles por simetría las posiciones I2/T6, I2/T10 e I2/T12; en todas ellas el catión Na^+ se encuentra coordinado a sólo dos átomos de oxígeno (de un tetraedro AlO_4^-).
- iii) Posiciones catiónicas duales, formadas por una pareja de cationes que se encuentran suficientemente próximos entre sí como para que una molécula de CO pueda interactuar simultáneamente con ambos, formando un complejo puente $\text{M}^+ \cdots \text{CO} \cdots \text{M}^+$. La distancia intercatiónica óptima es de 6.5 a 7.5 Å en el caso del Na^+ y de 7.5 – 8 Å cuando el catión es el K^+ .

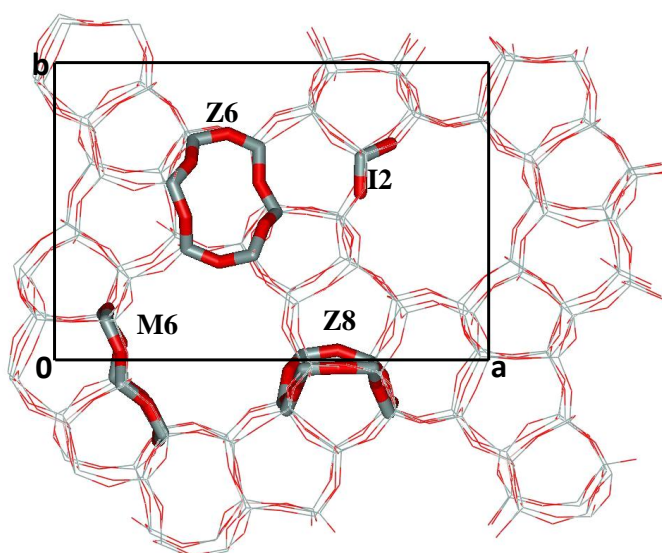


Figura 4.4. Definición y ubicación de los sitios catiónicos individuales en la zeolita ZSM-5. Vista según la dirección [010]; los anillos de 10 miembros representan los canales principales. Los átomos T y los oxígenos de la red se representan de color gris y rojo, respectivamente.

Se estudiaron los dos tipos de sitios definidos anteriormente del catión Na^+ : sitios tipo I (en la pared del canal) y sitios tipo II (en la intersección de dos canales); y los cálculos mostraron que, en la proximidad de un aluminio en la posición T12, el sitio más estable del Na^+ es Z8/T12, seguido de los sitios I2/T12 (9 kJ mol^{-1} menos estable) y M6/T12 (15 kJ mol^{-1} menos estable). Por otra parte, el catión Na^+ situado sobre el anillo de 5 miembros (sitio M5/T12) es 23 kJ mol^{-1} menos estable que el sitio Z8/T12.

En la Figura 4.5a se presentan los detalles del sitio I2/T6 estudiado. En los sitios de la pared de los canales M6/T11 y Z6/T4, el catión Na^+ está ubicado sobre el anillo de 6 miembros en la pared del canal principal y sinusoidal, respectivamente. Además de la coordinación a dos átomos de oxígeno de un tetraedro AlO_4 , el catión Na^+ está próximo a otros dos átomos de oxígeno del anillo de 6 miembros (Figuras 4.5b,c). Una coordinación similar se encontró para el sitio Z8/T12 ubicado en la pared del canal sinusoidal (Figura 4.5d).

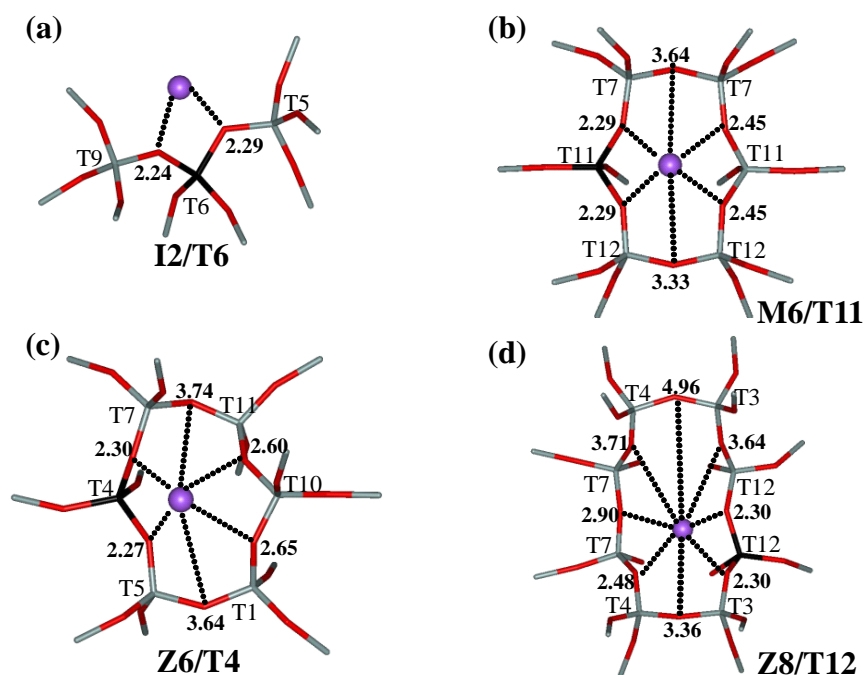


Figura 4.5. Detalles estructurales de diversos sitios del catión Na^+ en la estructura de la zeolita ZSM-5 obtenidos mediante cálculo DFT: (a) sitio I2/T6, (b) sitio M6/T11, (c) sitio Z6/T4, y (d) sitio Z8/T12. Las distancias entre el catión Na^+ y los átomos de oxígeno de la red próximos se muestran en Å. También se presenta la numeración de los sitios T, asumiendo simetría ortorrómbica. El catión Na^+ se representa como una bola violeta y los átomos de la red Al, Si y O se representan como tubos de color negro, gris y rojo, respectivamente.

Interacción del CO con sitios catiónicos aislados y con sitios duales en Na-ZSM-5

Se investigaron los complejos de adsorción del CO sobre el catión Na^+ situado en las posiciones más energéticamente favorables en la proximidad de un determinado tetraedro AlO_4 de la red de la zeolita. En la Tabla 4.1 se resumen los valores calculados de la entalpía de adsorción y la frecuencia de vibración C–O correspondientes de los distintos complejos de adsorción estudiados. Asimismo, la Figura 4.6 presenta algunos de estos complejos. Los cálculos teóricos (Tabla 4.1) muestran que los complejos de adsorción más estables se forman en los sitios donde el Na^+ se sitúa en la intersección de dos canales (Figura 4.6a) formando un complejo del tipo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$, o en un sitio dual (Figura 4.6d) formando el complejo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$. Por otro lado, en los complejos $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ en los que el Na^+ se localiza en las paredes de los canales (Figura 4.6b) se obtuvo un descenso en la entalpía de adsorción y en la frecuencia de vibración. En los complejos $\text{Na}^+\cdots\text{OC}$ (tanto si el Na^+ se localiza en una intersección de dos canales como en la pared de un canal) se determinaron entalpías de adsorción claramente inferiores a sus correspondientes complejos isómeros $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ formados en los mismos sitios. En la Tabla 4.1 también se puede ver el efecto que produce la adsorción de una segunda molécula de CO al formar complejos $\text{Na}^+\cdots(\text{CO})_2$ (Figura 4.6c).

Tabla 4.1. Frecuencias de vibración y entalpías de adsorción de los complejos formados en los sitios estudiados de la zeolita Na-ZSM-5.

Sitio ^a	Complejo	ν_{CO} (cm^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})
I2/T6	$\text{Na}^+\cdots\text{CO}$	2184	-36.6
I2/T6	$\text{Na}^+\cdots(\text{CO})_2$	2180	-28.8
I2/T6		2179	
I2/T12	$\text{Na}^+\cdots\text{CO}$	2184	-35.2
I2/T12	$\text{Na}^+\cdots(\text{CO})_2$	2179	-32.0
I2/T12		2182	
I2/T12	$\text{Na}^+\cdots\text{OC}$	2103	-26.4
I2/T10	$\text{Na}^+\cdots\text{CO}$	2183	-36.2
M6/T11	$\text{Na}^+\cdots\text{CO}$	2178	-31.5
Z8/T12	$\text{Na}^+\cdots\text{CO}$	2181	-30.7
Z8/T12	$\text{Na}^+\cdots(\text{CO})_2$	2169	-22.5
Z8/T12		2177	
Z8/T12	$\text{Na}^+\cdots\text{OC}$	2105	-24.3
Z6/T4	$\text{Na}^+\cdots\text{CO}$	2177	-28.9
Z8/T12 – I2/T10	$\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$	2152	-35.2
I2/T10 – Z8/T12	$\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$	2162	-36.2

^a Localización del catión Na^+

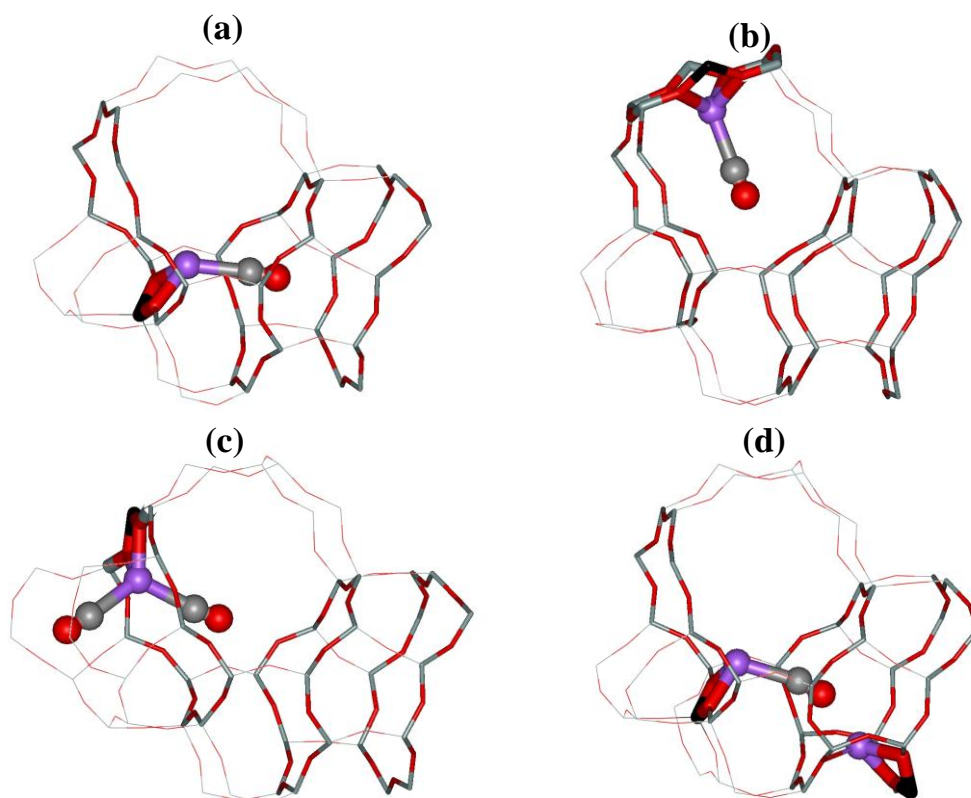


Figura 4.6. Complejos de adsorción de CO formados en Na-ZSM-5: (a) complejo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ en el sitio I2/T10; (b) complejo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ en el sitio M6/T11; (c) complejo dicarbonilo en el sitio I2/T12; y (d) complejo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$ formado en los sitios I2/T10 y Z8/T12. Vista desde el canal principal, donde se destacan las ventanas de anillos de 10 miembros del canal sinusoidal. Los átomos de Na, C y O se representan como bolas de color violeta, gris y rojo, respectivamente. Los átomos de la red -Al, Si y O- se representan como tubos de color negro, gris y rojo, respectivamente.

4.1.3. Discusión

Los espectros IR a temperatura variable de monóxido de carbono adsorbido en la zeolita Na-ZSM-5 (Figura 4.1a) muestran bandas de absorción a 2179 y 2110 cm^{-1} , además de un hombro a unos 2155 cm^{-1} . Para la adsorción a temperatura variable de CO en la zeolita K-ZSM-5 los espectros muestran tres bandas de absorción bien definidas centradas a 2164, 2150 y 2117 cm^{-1} . De acuerdo con la bibliografía sobre CO adsorbido en Na-ZSM-5^{39,79} y K-ZSM-5⁴⁰ la banda que aparece a más alta frecuencia se debe

asignar al modo de tensión C–O de la molécula de CO enlazada a los cationes formando el complejo de adsorción $M^+ \cdots CO$ ($M = Na, K$), donde cada molécula de CO interacciona a través del átomo de carbono con un catión aislado. Nótese que los espectros mostrados en la Figura 4.1 corresponden a un recubrimiento de superficie inferior a $\theta = 0.35$ (CO/Na-ZSM-5) y $\theta = 0.48$ (CO/K-ZSM-5), por lo que no se espera la formación de dicarbonilos; de hecho, la frecuencia de esta banda permanece constante en toda la serie de espectros IR a temperatura variable. Los cálculos teóricos sobre el sistema CO/Na-ZSM-5 (Tabla 4.1) dan valores de entalpía de formación y frecuencias de vibración de los complejos monocarbonilos dependiendo de su localización en la estructura. Para el complejo $Na^+ \cdots CO$ localizado en las intersecciones de los canales se obtuvo una frecuencia de vibración de 2184 cm^{-1} ; mientras que cuando el ion Na^+ se encuentra situado en las paredes de los canales se obtiene un intervalo de frecuencias entre $2177 - 2181 \text{ cm}^{-1}$. La entalpía de formación del complejo $Na^+ \cdots CO$, determinada experimentalmente mediante espectroscopía IR a temperatura variable, es de $-33.5(\pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$, que está dentro del intervalo de los valores calculados: de -37 a -35 kJ mol^{-1} (cuando el catión está localizado en la intersección de los canales) y de -31 a -29 kJ mol^{-1} (cuando el catión se encuentra en la pared de un canal).

En los complejos $M^+ \cdots CO$ ($M = Na, K$) al aumentar el número de coordinación del catión alcalino con los átomos de oxígeno de la red disminuye la fortaleza de su interacción con la molécula de CO, y esto se refleja en una menor frecuencia del modo de tensión C–O. En el sistema CO/Na-ZSM-5 los valores calculados muestran que los complejos formados en la intersección de dos canales presentan una frecuencia de hasta 7 cm^{-1} mayor que los complejos formados en la pared de los canales, y son unos 8 kJ mol^{-1} más estables. Estos resultados obtenidos mediante los cálculos teóricos son consistentes con los espectros IR obtenidos a dosis crecientes de CO adsorbido a 77 K sobre Na-ZSM-5 (Figura 4.7a), que muestran un desplazamiento de la banda de tensión C–O desde 2179 hasta 2171 cm^{-1} . Este desplazamiento se debe en parte a la formación progresiva de complejos de adsorción en los sitios menos estables, que están situados en la pared de los canales; asimismo la formación de complejos dicarbonilo también contribuye al desplazamiento hacia baja frecuencia. Los espectros IR de CO adsorbido a 77 K en la zeolita K-ZSM-5 (Figura 4.7b) presentan un desplazamiento de sólo 3 cm^{-1} al aumentar el recubrimiento de CO. Este menor desplazamiento (en comparación con

el CO/Na-ZSM-5) se puede entender en términos de diferencias en la coordinación del catión.

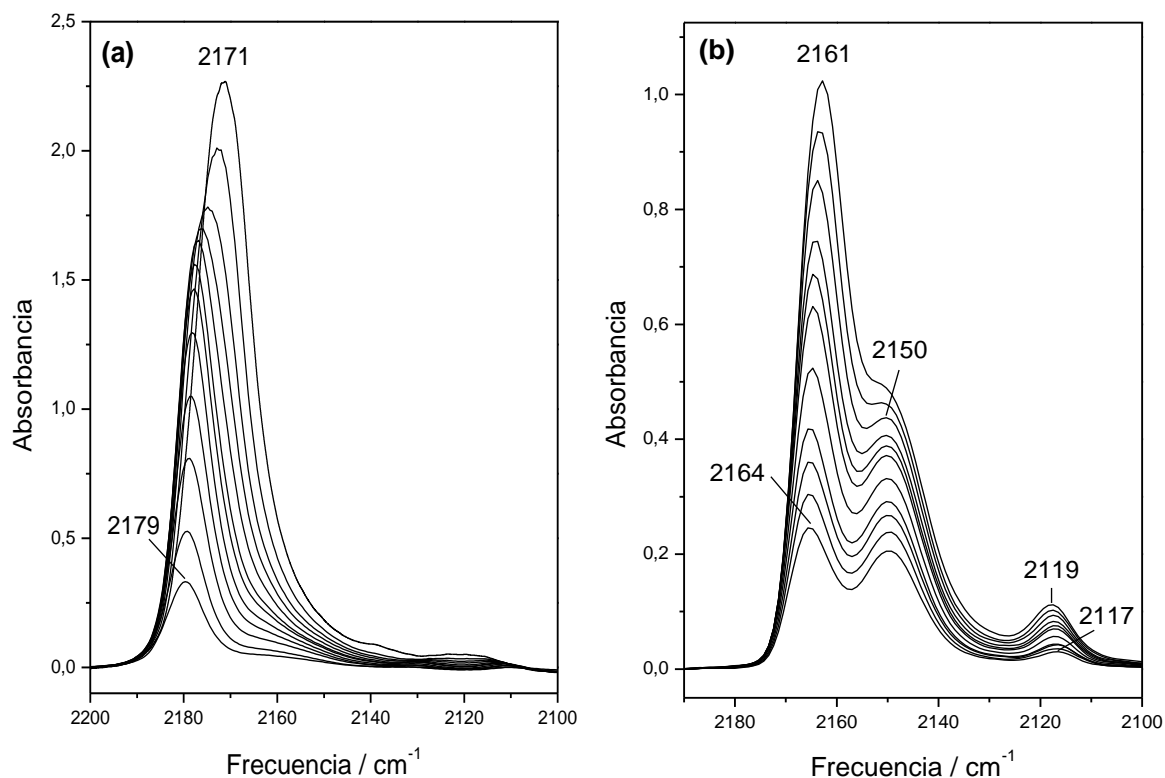
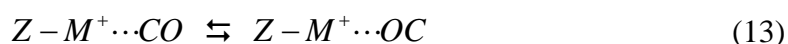


Figura 4.7. Espectros IR de CO adsorbido a 77 K sobre (a) Na-ZSM-5 y (b) K-ZSM-5 (Si/Al = 13.5), activadas 3 h a 700 K. Dosis crecientes de CO, desde 0.5 hasta 4 Torr.

El Na⁺ situado en la intersección de dos canales está coordinado a sólo dos átomos de oxígeno de la red (Figura 4.5a), mientras que el catión situado en la pared de un canal está coordinado al menos a tres átomos de oxígeno de la red (Figuras 4.5b,c,d). Además, los cationes situados en puntos de intersección son más fácilmente accesibles que los situados a lo largo de un canal. Estos hechos explican las diferencias encontradas tanto en las frecuencias de tensión C–O como en las correspondientes energías de interacción. Los cálculos muestran que los complejos Na⁺⋯CO formados en los sitios de la intersección de dos canales tienen la entalpía de formación mayor (unos -36 kJ mol⁻¹) que los formados en la pared de los canales (unos -30 kJ mol⁻¹), como se observa en la Tabla 4.1. El valor determinado experimentalmente ($\Delta H^0 = -33.5$ kJ mol⁻¹) es intermedio entre los correspondientes valores calculados, lo que está de

acuerdo con el hecho de que experimentalmente se observe sólo una banda de absorción IR (a 2179 cm^{-1}) correspondiente a los complejos de adsorción $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$; es evidente que espectroscópicamente no aparece una distinción clara entre los complejos formados con cationes Na^+ situados en puntos de intersección y los que corresponden a iones Na^+ situados en la pared de un canal. Nótese que los cálculos predicen una frecuencia de tensión C–O mayor en el caso de los complejos formados en la intersección de dos canales (2184 cm^{-1}) que en el de los complejos formados en las paredes de los canales ($2177 - 2181\text{ cm}^{-1}$), Tabla 4.1. En el caso de la zeolita K-ZSM-5 las diferencias entre los dos tipos de posición catiónica son menos pronunciadas que en la zeolita Na-ZSM-5. Esto se debe a que el catión K^+ (más grande que el Na^+) se sitúa a más distancia de la pared del canal que el Na^+ ,³⁷ lo que lleva a una menor diferencia de accesibilidad entre ambos tipos de posición del catión.

La banda de absorción IR que aparece a la frecuencia más baja en los espectros de la Figura 4.1 se asigna, de acuerdo con la bibliografía,^{39,79} al modo de tensión C–O de la especie isocarbonílica $\text{M}^+\cdots\text{OC}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$), en la que el monóxido de carbono adsorbido interacciona con el catión a través de su átomo de oxígeno; la polarización así producida debilita el enlace C–O haciendo disminuir la correspondiente frecuencia de vibración (ν_{CO}), que aparece por debajo del valor de 2143 cm^{-1} correspondiente al CO libre. La entalpía de adsorción determinada para esta especie resultó ser de $-28.5(\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$ y $-24.5(\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$ en los sistemas CO/Na-ZSM-5 y CO/K-ZSM-5, respectivamente. Esta entalpía es menor que la correspondiente a la formación del complejo monocarbonilo. Esto explica que la banda a baja frecuencia (complejo $\text{Na}^+\cdots\text{OC}$) sea siempre menos intensa que su correspondiente a alta frecuencia (complejo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$); aunque también se debe reseñar que la intensidad relativa de estas bandas aumenta al aumentar la temperatura. Por otra parte, considerando que las especies carbonílica e isocarbonílica se formen sobre el mismo catión, diversos autores^{39,79} han propuesto el equilibrio de isomerización (dependiente de la temperatura) descrito por la ecuación:



donde Z representa la red de la zeolita. Este equilibrio entre especies de CO adsorbido fue estudiado tanto en la zeolita Na-ZSM-5³⁹ como en la Na-Y.⁷⁹ En los complejos isocarbonílicos, la entalpía calculada resultó estar en el intervalo de -24 a -26 kJ mol^{-1} , y

el valor medio calculado de la frecuencia de tensión C–O es 2104 cm^{-1} (Tabla 4.1). De nuevo, estos resultados son consistentes con los valores determinados experimentalmente: -28.5 kJ mol^{-1} y 2110 cm^{-1} , respectivamente.

Siguiendo las anteriores consideraciones, la banda de absorción IR que aparece a frecuencia intermedia, centrada alrededor de los 2155 cm^{-1} en el sistema CO/Na-ZSM-5 (Figura 4.1a) y a 2150 cm^{-1} en el CO/K-ZSM-5 (Figura 4.1b) se podría asignar al modo de tensión C–O de moléculas de monóxido de carbono adsorbidas sobre cationes situados en una posición distinta (y menos abundante) de la que da lugar a la banda a alta frecuencia; por ejemplo, si el catión estuviese coordinado a más aniones (O^{2-}) del esqueleto estructural, su poder de polarización sobre el CO sería menor, dando lugar a una menor frecuencia del modo de tensión C–O. No obstante, esta interpretación se encuentra con la dificultad de explicar la correspondiente energía de interacción del CO con el catión, que experimentalmente se observa que es mayor en el caso de la especie adsorbida que da lugar a la banda IR a frecuencia intermedia. Una explicación alternativa de esta banda sería asignarla al modo de tensión C–O de moléculas de monóxido de carbono que interaccionan con más de un catión, siempre que la geometría del complejo formado fuese la adecuada. Una banda de absorción similar (en la zona de 2148 a 2158 cm^{-1}) ha sido descrita en la literatura en el caso del CO adsorbido en Na-FER, K-FER, Na-MOR y otras zeolitas con cationes de cambio alcalinos,^{33,35,36,38,40,44} y diversos autores han sugerido que esta banda se debe a la interacción simultánea de la molécula de CO adsorbida con dos cationes.^{33,35,36,38,44} Los cálculos teóricos realizados sobre el sistema CO/Na-ZSM-5 corroboran la formación de un complejo de adsorción de CO puente en sitios catiónicos duales. La frecuencia de tensión C–O observada experimentalmente (2155 cm^{-1}) está dentro del intervalo de frecuencias calculadas 2152 - 2162 cm^{-1} , dependiendo del catión Na^+ al que se coordina el CO a través del C terminal (Tabla 4.1); y la correspondiente entalpía de adsorción determinada experimentalmente (-35.8 kJ mol^{-1}), también está en excelente acuerdo con el valor calculado de unos -36 kJ mol^{-1} . Esta concordancia entre los valores experimentales y los calculados confirma la asignación de la banda observada a 2155 cm^{-1} (Figura 4.1a) a complejos del tipo $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$. Extendiendo esta explicación al sistema CO/K-ZSM-5, la banda centrada a 2150 cm^{-1} (Figura 4.1b) se asigna al complejo de adsorción $\text{K}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{K}^+$ formado en un sitio catiónico dual.

La asignación de la banda que aparece a frecuencia intermedia (2155 cm^{-1} en el sistema CO/Na-ZSM-5 y 2150 cm^{-1} en el CO/K-ZSM-5) al modo de tensión de moléculas de CO que interaccionan con dos cationes es consistente con el hecho de que la intensidad de dicha banda aumente al disminuir la relación Si/Al de la zeolita. En los espectros IR (Figura 4.3) de monóxido de carbono adsorbido en diversas muestras con diferente relación Si/Al, se observa que la zeolita que tiene la más baja relación Si/Al presenta una banda significativamente más pronunciada que las que tienen relaciones Si/Al mayores. Además, esta asignación viene apoyada por los siguientes hechos. El desplazamiento hipsocrómico (con relación al CO libre) del modo de tensión ν_{CO} en el monocarbonilo $\text{M}^+\cdots\text{CO}$ se debe (principalmente) a la polarización de densidad de carga (del CO) hacia el catión;^{29,30,34} un segundo catión colocado en el lado del átomo de oxígeno cancelaría parcialmente esa polarización, por lo que en una especie $\text{M}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{M}^+$ cabe esperar que el modo de tensión ν_{CO} aparezca a menor frecuencia que en la especie $\text{M}^+\cdots\text{CO}$. Este razonamiento, que viene corroborado por cálculos teóricos (Sección 4.1.2), apoya la asignación de la banda a frecuencia intermedia (en los espectros de las Figuras 4.1 y 4.2) a la especie $\text{M}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{M}^+$. Nótese que la formación de este carbonilo puente sólo es posible si los dos cationes están lo suficientemente próximos entre sí, formando un sitio catiónico dual. Cabe esperar que tal situación aparezca con mayor frecuencia a medida que disminuye la relación Si/Al de la zeolita, ya que así aumenta su concentración de cationes. Se debe señalar, asimismo, que la intensidad de la banda correspondiente a este complejo CO puente es significativamente mayor en la zeolita K-ZSM-5 que en la Na-ZSM-5 (en la que sólo aparece como un hombro). La formación de una mayor proporción de complejos puente en la zeolita K-ZSM-5 es una consecuencia del mayor tamaño del catión K^+ (comparado con el Na^+). Este mayor tamaño hace que sea más fácil encontrar parejas de cationes K^+ a la distancia adecuada para formar un sitio dual. En los tres tipos de complejos de adsorción de CO, los valores de la entalpía de adsorción resultaron ser sistemáticamente menores para la zeolita K-ZSM-5 que para la Na-ZSM-5. Resultados análogos, que reflejan el menor poder de polarización del ion K^+ con respecto al Na^+ , se observaron también en un estudio de la adsorción de CO en las zeolitas Na-FER³⁶ y K-FER.³⁵

4.2. Adsorción de CO₂ a temperatura variable en la zeolita K-FER

4.2.1. Resultados experimentales

En la Figura 4.8 se presentan los espectros de absorción IR, en la zona de tensión del modo ν_3 , correspondientes a dióxido de carbono adsorbido a temperatura variable en una zeolita K-FER con una relación Si/Al de 27.5. Los espectros se obtuvieron después de la activación térmica de la muestra a 700 K durante 3 horas y vacío dinámico. A cada espectro se le ha restado el correspondiente a la zeolita sin CO₂ adsorbido. Estos espectros muestran dos bandas de absorción centradas a 2355 y 2346 cm⁻¹, respectivamente. Cabe destacar que los espectros corresponden a una pequeña dosis de CO₂ que no varía a lo largo de la serie. La disminución gradual de la intensidad de las bandas de absorción observadas en los espectros de 1 a 6 se debe a la desorción parcial del CO₂ adsorbido provocada por el aumento de temperatura.

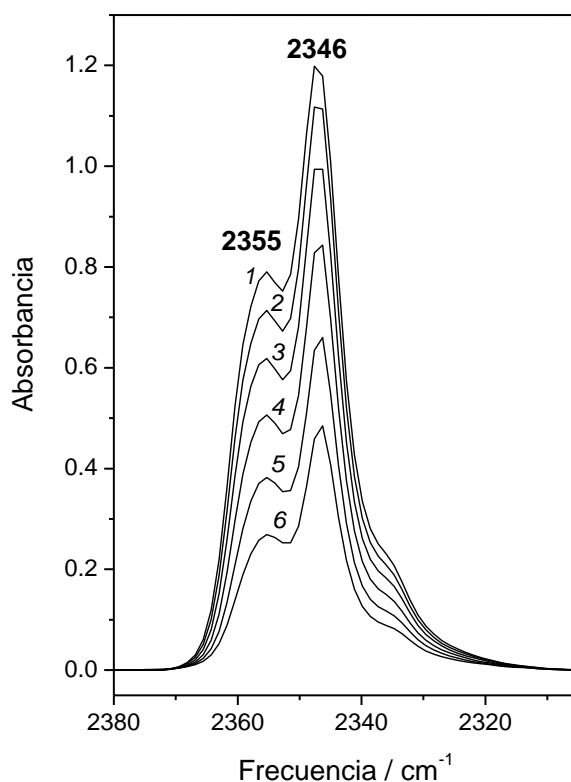


Figura 4.8. Espectros IR a temperatura variable de CO₂ adsorbido en la zeolita K-FER (Si/Al = 27.5). Los valores de temperatura (K) y presión (Torr, entre paréntesis) correspondientes a cada espectro son los siguientes: 1, 268 (0.16); 2, 274 (0.21); 3, 279 (0.26); 4, 285 (0.31); 5, 292 (0.37); 6, 301 (0.42).

Como se indica en la Sección 2.3.2, los valores de temperatura, presión de equilibrio de CO_2 e intensidad integrada de cada una de las bandas de absorción están relacionados mediante la ecuación (12). De la representación de la parte izquierda de esta ecuación en función del recíproco de la temperatura, que se muestra en la Figura 4.2, se obtuvieron los correspondientes valores de la entalpía (ΔH^0) y entropía (ΔS^0) estándar de adsorción del CO_2 en la zeolita K-FER. El valor de A_M , del que solo se disponía de un límite inferior, se determinó mediante un proceso iterativo hasta determinar el valor que proporcionaba el mejor ajuste lineal de la ecuación (12) para los datos experimentales obtenidos (Sección 2.3.2.) A partir de este valor de A_M se determinó que el recubrimiento superficial en el sistema $\text{CO}_2/\text{K-FER}$ para el conjunto de espectros presentados fue $\theta < 0.14$. Cabe mencionar que la banda de absorción IR debida al modo de tensión asimétrico ν_3 del isótopo del carbono $^{13}\text{CO}_2$ debe aparecer alrededor de los 2283 cm^{-1} , por tanto, no ha sido necesaria ninguna corrección en el valor de las intensidades integradas.

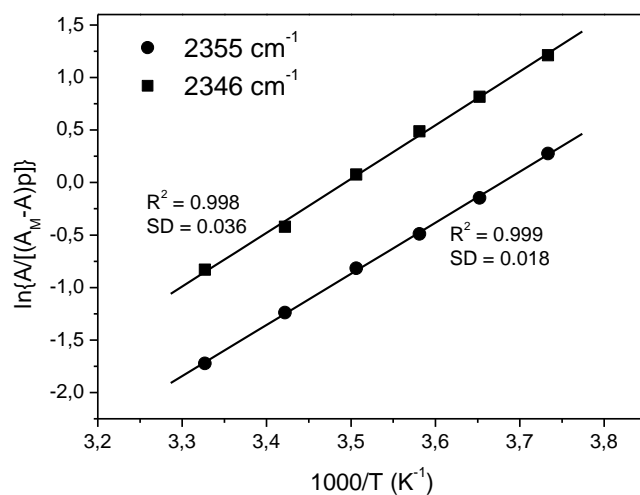


Figura 4.9. Representación de la parte izquierda de la ecuación (12) en función del recíproco de la temperatura para las bandas de absorción IR correspondientes al sistema $\text{CO}_2/\text{K-FER}$.

Los valores de entalpía estándar de adsorción correspondientes a las especies que dan lugar a las bandas de absorción IR centradas a 2355 y 2346 cm^{-1} resultaron ser -43 y -40 kJ mol^{-1} , respectivamente. Los correspondientes valores de la entropía

estándar de adsorción resultaron ser de -152 y -148 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, respectivamente. Los márgenes de error estimados, debidos tanto a los procedimientos experimentales como a la resolución e integración de las bandas, son de ± 2 kJ mol^{-1} para la entalpía y de ± 10 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ para la entropía.

Con la finalidad de comprobar el comportamiento de los espectros IR al bajar la relación Si/Al de la zeolita y facilitar así la asignación de las bandas de absorción obtenidas, se estudió la adsorción de CO_2 en una muestra de la zeolita K-FER con una relación Si/Al de 8.6. Los espectros obtenidos (Figura 4.10) muestran bandas de absorción a 2353 cm^{-1} y a 2345 cm^{-1} . A diferencia de la muestra con la relación Si/Al mayor (Figura 4.8) la banda más intensa resultó ser la que aparece a mayor frecuencia.

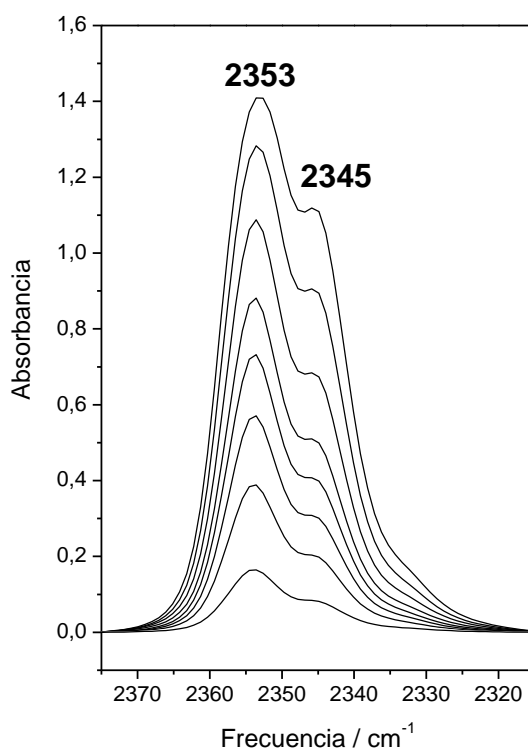


Figura 4.10. Espectros IR de CO_2 adsorbido a temperatura ambiente sobre la muestra K-FER (Si/Al = 8.6), activada 3 h a 700 K. Dosis crecientes de CO_2 .

4.2.2. Sistema CO₂/K-FER: Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos de la adsorción de CO₂ en la zeolita K-FER fueron hechos por el Dr. P. Nachtigall utilizando DFT/CC (método DFT que tiene en cuenta las interacciones dispersivas entre CO₂ y la red de la zeolita). Se usó para estos cálculos un modelo periódico de la celda unidad ortorrómbica de la ferrierita con una composición: Al_nSi_{36-n}O₇₂, donde $n = 1,2$. En esencia, el estudio (similar al descrito en la Sección 4.1.2.) consistió en:

- i) Utilizar cálculos DFT aplicados a un modelo periódico del tipo estructural FER para localizar los sitios catiónicos más estables.
- ii) Estudiar los complejos de adsorción del CO₂ en esos sitios, determinando tanto su energía de formación como la frecuencia de vibración asimétrica ν_3 del CO₂.

Localización del catión K⁺ en K-FER

En este estudio se utilizó la nomenclatura y la localización de las posiciones catiónicas más estables determinadas previamente,³⁵ las cuales se representan esquemáticamente en la Figura 4.11. Las posiciones catiónicas más estables resultaron ser de tres tipos:

- i) Posiciones tipo I que están situadas en las paredes de los canales, tanto en el principal (M) como en el perpendicular (P); hay dos posiciones en este grupo: M7/T3 y P8/T1.
- ii) Posiciones tipo II: que se encuentran en la intersección de los canales principales con los canales perpendiculares; en este grupo se encuentran las posiciones I2/T2 e I2/T4.
- iii) Posiciones catiónicas duales: formadas por una pareja de cationes que distan entre sí 7 – 8 Å; que es la distancia adecuada para que una molécula de CO₂ puede interactuar simultáneamente con ambos cationes formando un complejo puente K⁺...OCO...K⁺.

Los cálculos teóricos demostraron que los sitios I2/T2 y P8/T1 son 28 kJ mol⁻¹ más estables que los sitios M7/T3 e I2/T4. En las posiciones I2/T2 e I2/T4 el catión K⁺ se localiza cerca del centro de una ventana de 8 miembros del canal P (Figura 4.11b,d).

En la posición M7/T3 el catión K^+ se localiza en el anillo de 6 miembros de la pared del canal M (Figura 4.11c); y se sitúa por encima de la ventana de 8 miembros del canal P en los sitios P8/T1 (Figura 4.11a).

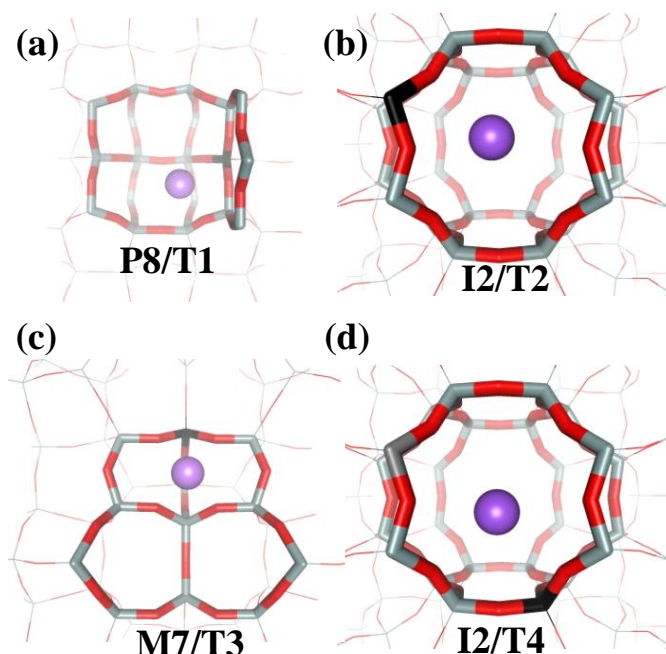


Figura 4.11. Sitios catiónicos más estables en la red estructural de la zeolita K-FER obtenidos mediante cálculos DFT: (a) sitio P8/T1, (b) sitio I2/T2, (c) sitio M7/T3 y (d) sitio I2/T4. El catión K^+ se representa como una bola violeta y los átomos de la red Al, Si, y O se representan como tubos de color negro, gris y rojo, respectivamente.

Interacción del CO_2 con los sitios catiónicos en K-FER

Se estudiaron los complejos de adsorción del CO_2 con el catión K^+ en los sitios descritos anteriormente. Los resultados obtenidos mediante cálculos DFT/CC se resumen en la Tabla 4.2. El complejo $K^+ \cdots OCO$ más estable resultó ser el localizado en el sitio P8/T1, en el que el átomo de C del CO_2 se sitúa en el centro de una ventana de 8 átomos T del canal perpendicular, maximizando las interacciones electrostáticas y de dispersión con los átomos de oxígeno estructurales. La entalpía de formación en los demás complejos que contienen un solo catión, en los sitios I2/T2 y M7/T3 no difiere demasiado entre ellos. En cambio, los complejos formados en el sitio I2/T4 no son tan

estables, debido a que su geometría no permite maximizar las interacciones de dispersión con los átomos de oxígeno estructurales.

Tabla 4.2. Energías de interacción y frecuencias de vibración para los complejos de adsorción estudiados.

Sitio	Localización del CO ₂	ν_3 (cm ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)
P8/T1	8-R	2376	-40.9
I2/T2	M	2376	-40.0
	P	2379	-40.6
M7/T3	M	2377	-39.8
I2/T4	M	2376	-38.1
	P	2374	-35.9
I2/T2 – I2/T2 (Dual)	M	2393	-43.7

Se estudió también la formación del correspondiente complejo de adsorción en el sitio dual (I2/T2 – I2/T2), en el que la separación entre dos cationes K⁺ es de 7.8 Å. Los cálculos demostraron que la contribución del segundo catión produce una estabilización adicional en la formación del complejo de unos 4 kJ mol⁻¹, respecto al complejo formado en el sitio aislado I2/T2.

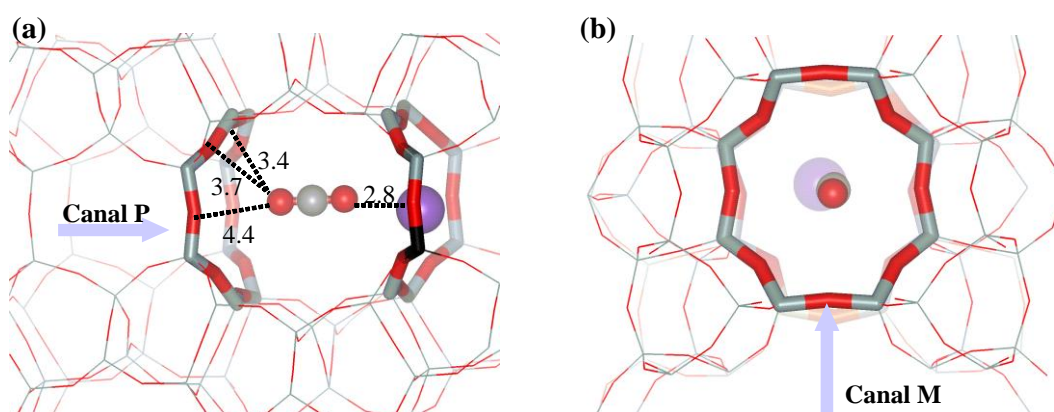


Figura 4.12. Representación del complejo de adsorción K⁺...OCO en el sitio I2/T2, (a) vista a lo largo del canal M y (b) vista a lo largo del canal P. Las distancias se muestran en Å. Se ha adoptado el sistema de colores de la Figura 4.11.

La Figura 4.12 muestra el complejo de adsorción formado en un sitio I2/T2. El CO₂ interactúa a través de uno de sus átomos de oxígeno con un catión K⁺ situado sobre un anillo de 8 miembros (8 átomos T), y el otro átomo de oxígeno del CO₂ queda enfrente a otro anillo de 8 miembros; si en este segundo anillo existe otro catión K⁺ se formaría un complejo puente K⁺...OCO...K⁺ en el correspondiente sitio dual I2/T2 – I2/T2. Todos los complejos estudiados resultaron tener una geometría lineal, que permite maximizar la correspondiente energía de formación. Finalmente, cabe destacar que los cálculos DFT/CC pusieron de manifiesto que la energía de interacción a larga distancia entre la molécula de CO₂ adsorbida y los átomos que constituyen el esqueleto estructural de la zeolita da cuenta de alrededor del 50% del valor de ΔH^0 , en todos los complejos de adsorción estudiados.

4.2.3. Discusión

Los espectros IR de la Figura 4.8 muestran 2 bandas de absorción cuyos máximos se sitúan a 2346 y a 2355 cm⁻¹, respectivamente. La frecuencia del modo de tensión asimétrico, ν_3 , de la molécula de CO₂ libre es 2349.3 cm⁻¹;⁸⁰ no obstante, estudios previos⁴² demostraron que cuando el CO₂ se encuentra confinado en silicalita (una forma totalmente silíceica de la zeolita ZSM-5) su frecuencia de vibración (modo ν_3) es de 2341 cm⁻¹.⁴² Tomando este dato como referencia, ambas bandas de la Figura 4.8 muestran un desplazamiento hipsocrómico; +5 y +14 cm⁻¹, respectivamente. Las frecuencias calculadas (Tabla 4.2) dan un valor promedio de 2376 cm⁻¹ cuando el complejo de adsorción (CO₂ en K-FER) se forma en sitios que sólo contienen un catión, y el valor de 2393 cm⁻¹ cuando el complejo formado (I2/T2 – I2/T2) es de tipo dual: K⁺...OCO...K⁺. Aunque, por causas todavía no esclarecidas, los valores de frecuencias calculadas son considerablemente distintos de los experimentales, cabe suponer que la banda a mayor frecuencia (valor experimental 2355 cm⁻¹ y valor calculado 2393 cm⁻¹) corresponde a complejos de adsorción del tipo K⁺...OCO...K⁺; mientras que la banda a 2346 cm⁻¹ (valor calculado, 2376 cm⁻¹) debe corresponder a complejos del tipo K⁺...OCO. Dos hechos apoyan, de modo bastante concluyente, esta interpretación. (i) Los valores calculados de ΔH^0 (Tabla 4.2) son -43.7 kJ mol⁻¹ en el caso del complejo

formado en el sitio catiónico dual y $-39.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (promedio) en el caso del complejo del tipo $\text{K}^+ \cdots \text{OCO}$, que contienen un solo catión. Estos valores se corresponden (dentro del error experimental) con los de -43 kJ mol^{-1} (especie que da la banda IR a 2355 cm^{-1}) y -40 kJ mol^{-1} (especie que da la banda IR a 2346 cm^{-1}), lo que confirma la asignación antedicha. (ii) La comparación de los espectros IR de la Figura 4.10 con los de la Figura 4.8 muestra claramente que al disminuir la relación Si/Al de la zeolita (con el consiguiente aumento de la concentración de iones K^+) aumenta la intensidad relativa de la banda a mayor frecuencia; este es precisamente el efecto que correspondía esperar, puesto que una mayor concentración de iones K^+ debe favorecer la formación de sitios catiónicos duales.

Tabla 4.3. Valores de entalpía de adsorción de CO_2 en diferentes ferrieritas.

Zeolita	Si/Al	$-\Delta H^{0a}$	Método ^b	Referencia
H-FER	8.1	30	VTIR	47
Li-FER	26.6	41-37 ^c	Q_{st}	51
Na-FER	26.6	44-42 ^c	Q_{st}	51
K-FER	26.6	41-39 ^c	Q_{st}	51
K-FER	8.6	52 ^c	Cal	81
K-FER	27.5	45	Cal	81
K-FER	27.5	40	VTIR	Este trabajo
K-FER	27.5	43	VTIR	Este trabajo

^a en kJ mol^{-1} . ^b VTIR, espectroscopía IR a temperatura variable; Q_{st} , calores isostéricos de absorción; Cal, calorimetría. ^c Decrece al aumentar la cantidad de gas adsorbido.

A efectos comparativos, se recogen en la Tabla 4.3 los valores de ΔH^0 reseñados en la bibliografía para la adsorción de CO_2 en diversas zeolitas K-FER, así como en las zeolitas H-FER, Li-FER y Na-FER. Los valores obtenidos por nosotros están básicamente de acuerdo con los reseñados en las referencias 51 y 81 que corresponden a zeolitas K-FER con relaciones Si/Al de 26.6 y 27.5, respectivamente (en nuestro caso esa relación es de 27.5). Asimismo el calor isostérico de adsorción del CO_2 en Na-FER (Si/Al = 26.6) reseñado en la referencia 51 es de $44 - 42 \text{ kJ mol}^{-1}$. Parece evidente que la diferencia de poder de polarización existente entre los cationes Na^+ y K^+ no es suficiente para marcar una diferencia entre los correspondientes calores de adsorción del CO_2 . El calor isostérico de adsorción es de $41 - 37 \text{ kJ mol}^{-1}$ en el caso de la zeolita Li-

FER (referencia 51). Este valor podría parecer anormalmente bajo, habida cuenta del gran poder de polarización del ion Li^+ (comparado con el Na^+ y el K^+). No obstante, se ha de tener en cuenta que, debido a su pequeño tamaño, el catión Li^+ tiende a incrustarse entre los átomos de oxígeno del esqueleto estructural de las zeolitas; lo que dificulta la aproximación de la molécula de CO_2 adsorbida. El caso de la zeolita H-FER es distinto, ya que en su interacción con el CO_2 predomina el enlace de hidrógeno $\text{H}^+\cdots\text{OCO}$ que, a la vista del resultado experimental ($\Delta H^0 = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$), resulta ser más débil que la interacción entre el CO_2 y los cationes alcalinos Li^+ , Na^+ y K^+ .

4.3. Adsorción de CO₂ a temperatura variable en la zeolita K-L

4.3.1. Resultados experimentales

Los espectros de absorción IR, en la zona de tensión del modo ν_3 , correspondientes a la adsorción de dióxido de carbono a temperatura variable, en una zeolita K-L (Si/Al = 3) se presentan en la Figura 4.13. Los espectros se obtuvieron después de la activación térmica de la muestra a 700 K durante 3 horas y vacío dinámico. A cada espectro se le ha restado el correspondiente a la zeolita sin CO₂ adsorbido.

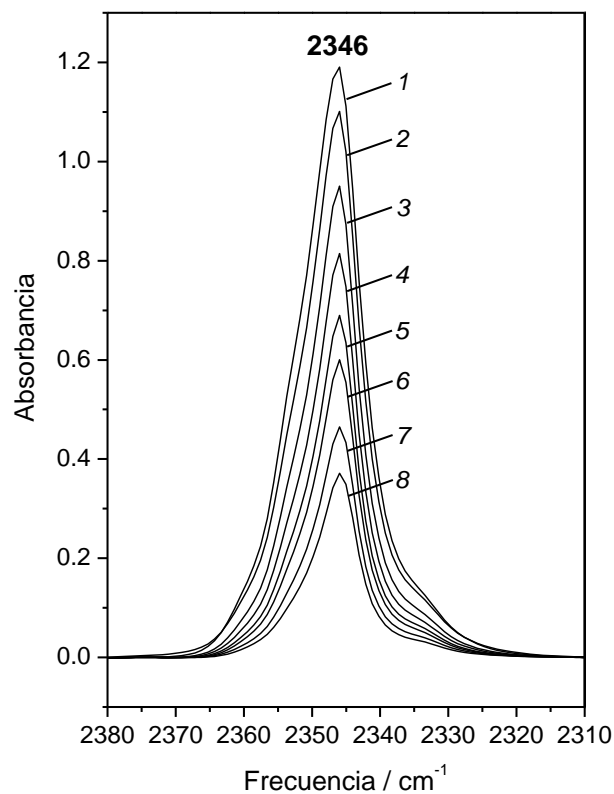


Figura 4.13. Espectros IR a temperatura variable de CO₂ adsorbido en la zeolita K-L (Si/Al = 3). Los valores de temperatura (K) y presión (Torr, entre paréntesis) correspondientes a cada espectro son los siguientes: 1, 272 (1.65); 2, 277 (1.81); 3, 281 (1.94); 4, 286 (2.11); 5, 290 (2.29); 6, 294 (2.44); 7, 300 (2.59); 8, 306 (2.69).

Los espectros presentados corresponden a una pequeña dosis de CO₂ que no varía a lo largo de la serie, la desorción progresiva de dióxido de carbono que se

observa en los espectros del 1 a 8 se debe al aumento de temperatura; esta desorción provoca el correspondiente descenso de la intensidad de las bandas de absorción presentadas en la Figura 4.13. Los espectros muestran una banda de absorción IR principal centrada a 2346 cm^{-1} , que, de acuerdo con la bibliografía,^{24,42,47,48} se asigna al modo ν_3 del complejo de adsorción del CO_2 sobre el ion K^+ : $\text{K}^+\cdots\text{OCO}$.

Como se ha explicado en la Sección 2.3.2 los valores de temperatura, presión de equilibrio e intensidad integrada de cada una de las bandas de absorción IR están relacionados mediante la ecuación (12). De la representación de la parte izquierda de dicha ecuación frente al recíproco de la temperatura se obtuvo la representación lineal que se muestra en la Figura 4.14, y a partir de ésta se obtuvieron los valores de entalpía y entropía de adsorción del CO_2 en la zeolita K-L. El valor de entalpía estándar de formación del complejo de adsorción resultó ser de -42.5 kJ mol^{-1} , mientras que la correspondiente entropía estándar de adsorción es de $-182\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Los límites de error estimados en la determinación de estas magnitudes termodinámicas son $\pm 2\text{ kJ mol}^{-1}$ y $\pm 10\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, respectivamente. A partir del valor considerado de A_M (obtenido mediante iteración hasta obtener el mejor ajuste de la ecuación (12), Sección 2.3.2) se determinó un recubrimiento superficial de $\theta < 0.12$. El modo de tensión asimétrica ν_3 del isótopo $^{13}\text{CO}_2$ debe aparecer alrededor de los 2283 cm^{-1} , por tanto no se hizo ninguna corrección en el valor de las intensidades integradas correspondientes a la banda centrada a 2346 cm^{-1} .

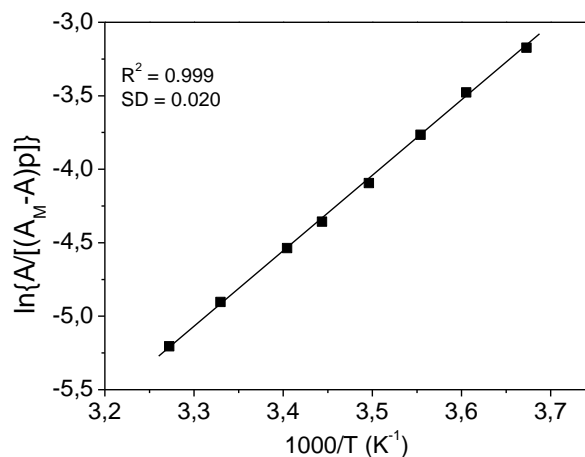


Figura 4.14. Representación de la parte izquierda de la ecuación (12) en función del recíproco de la temperatura para la banda de absorción IR correspondiente al sistema $\text{CO}_2/\text{K-L}$.

4.3.2. Discusión

En la Figura 4.13 se presentan los espectros correspondientes a la adsorción de CO_2 a temperatura variable sobre la zeolita K-L. En ellos se observa una banda principal centrada a 2346 cm^{-1} . Según la asignación hecha en la adsorción del dióxido de carbono en la zeolita K-FER (Sección 4.2.3) y la bibliografía^{24,42,47,48} esta banda de absorción IR centrada a 2346 cm^{-1} (Figura 4.13), se asigna al modo ν_3 del CO_2 que interacciona a través de un átomo de oxígeno con un catión de potasio extrarreticular, formando un complejo $\text{K}^+ \cdots \text{OCO}$.

A partir de la representación lineal de la Figura 4.14, se determinó un valor de entalpía estándar de adsorción correspondiente a $-42.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y un valor de entropía estándar de adsorción de $-182 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. El valor de ΔH^0 obtenido no es muy diferente del obtenido por Joshi y Shiralkar⁸²: -35 kJ mol^{-1} , calor isostérico determinado mediante isotermas de adsorción del CO_2 en una zeolita K-L obtenidas en un intervalo de temperaturas comprendido entre 273 y 393 K.

Con la finalidad de disponer de una perspectiva más amplia, en la Tabla 4.4 se resumen los valores de entalpía de adsorción del CO_2 en diversas zeolitas alcalinas determinadas por varios autores. A partir de ella se puede remarcar, atendiendo a la serie de zeolitas alcalinas del tipo estructural ZSM-5, que la magnitud de la entalpía estándar de adsorción sigue la misma tendencia que el poder de polarización del catión. No obstante, también debe tenerse en cuenta el tipo estructural. Como indican los resultados de las referencias 24, 51, 86 y 87, en las zeolitas sódicas Na-ZSM-5, Na-FER, Na-Y y Na-A existe una interdependencia entre la entalpía de adsorción y el tipo estructural. La entalpía de adsorción también depende de otros factores,⁸⁶ tales como la relación Si/Al de la estructura, la interacción del CO_2 con la red estructural y el número de coordinación del catión con los átomos de oxígeno estructurales. Dada la multiplicidad de factores, resulta difícil establecer normas de validez general.

Tabla 4.4. Valores de entalpía de adsorción de CO₂ en diferentes zeolitas alcalinas.

Zeolita	$-\Delta H^{0a}$	Método ^b	Referencia
K-L	42.5	VTIR	Este trabajo
Li-ZSM-5	58.9	Q _{st}	83
Na-ZSM-5	50	Q _{st}	84
Na-ZSM-5	49	Cal	24
K-ZSM-5	44	Q _{st}	42
Rb-ZSM-5	34.9	Q _{st}	83
Cs-ZSM-5	33	Q _{st}	83
Na-FER	44-42 ^c	Q _{st}	51
K-FER	45-50	Cal	81
K-FER	40-43 ^d	VTIR	Este trabajo
Na-Y	26	Cal	85
Na-Y	27	VTIR	86
Na-A	42-44 ^d	VTIR	87

^a en kJ mol⁻¹. ^b VTIR, espectroscopía IR a temperatura variable; Q_{st}, calores isostéricos de adsorción; Cal, calorimetría; CP, cromatografía de pulsos. ^c Decrece al aumentar la cantidad de gas adsorbida. ^d Depende del sitio catiónico donde se adsorba el CO₂.

4.4. Modulación de la acidez en las zeolitas H-ZSM-5 y H-Y

4.4.1. Preparación de las muestras

En este estudio se utilizaron las zeolitas NH₄-ZSM-5 y NH₄-Y con relaciones Si/Al de 11.5 y 2.6, respectivamente. Para obtener las zeolitas con una relación H⁺:Na⁺ y H⁺:K⁺ variable se realizaron cambios iónicos parciales utilizando 0.5 g de muestra amónica y dejando pasar (en una placa filtrante) una disolución del nitrato del catión correspondiente (Na⁺ o K⁺). Se obtuvieron así dos series de muestras para cada zeolita estudiada, (NH₄,Na)-ZSM-5, (NH₄,K)-ZSM-5, (NH₄,Na)-Y y (NH₄,K)-Y. La proporción de cada catión extrarreticular se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica (Sección 2.2.). La digestión de las muestras (50 mg) se realizó con una mezcla ácida de HNO₃ 0.5 M y HF 0.25 M. En la Tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos.

Las muestras se estudiaron mediante espectroscopía IR de superficies utilizando CO como sonda molecular, activándolas previamente por calentamiento bajo vacío dinámico a 700 K durante 3 horas. Esta activación (además de eliminar los contaminantes atmosféricos) provoca la termólisis del ion amonio, dando amoníaco gas y dejando H⁺ como catión extrarreticular. Este proceso da lugar a las series de muestras: (H,Na)-ZSM-5, (H,K)-ZSM-5, (H,Na)-Y y (H,K)-Y.

4.4.2. Resultados experimentales

Las Figuras 4.15a y 4.16a presentan los espectros IR obtenidos a baja temperatura (77 K) correspondientes a las series de zeolitas (H,Na)-ZSM-5 y (H,K)-ZSM-5, respectivamente. En cada una de las series aparece una banda de absorción centrada a 3746 cm⁻¹ (que no cambia cuando se altera la relación entre los cationes) que corresponde, según la bibliografía,^{29,88-93} al modo de tensión O–H del grupo silanol (Si–OH). Además, aparece una segunda banda de absorción centrada inicialmente a 3611 cm⁻¹ (correspondiente a la zeolita H-ZSM-5) que disminuye en intensidad y se desplaza hipsocrómicamente cuando disminuye la relación H⁺:M⁺, siendo M = Na o K. Esta banda se asigna al modo de tensión O–H del grupo ácido de Brønsted Si(OH)Al.^{29,88-93}

En la serie de zeolitas (H,Na)-ZSM-5 (Figura 4.15a) dicha banda se desplaza progresivamente desde 3611 hasta 3619 cm^{-1} ; y en la serie (H,K)-ZSM-5 (Figura 4.16a) hasta 3624 cm^{-1} . Este cambio de frecuencia, en función del porcentaje de Na^+ , o de K^+ , se puede observar con más claridad en las Figuras 4.15b y 4.16b, respectivamente.

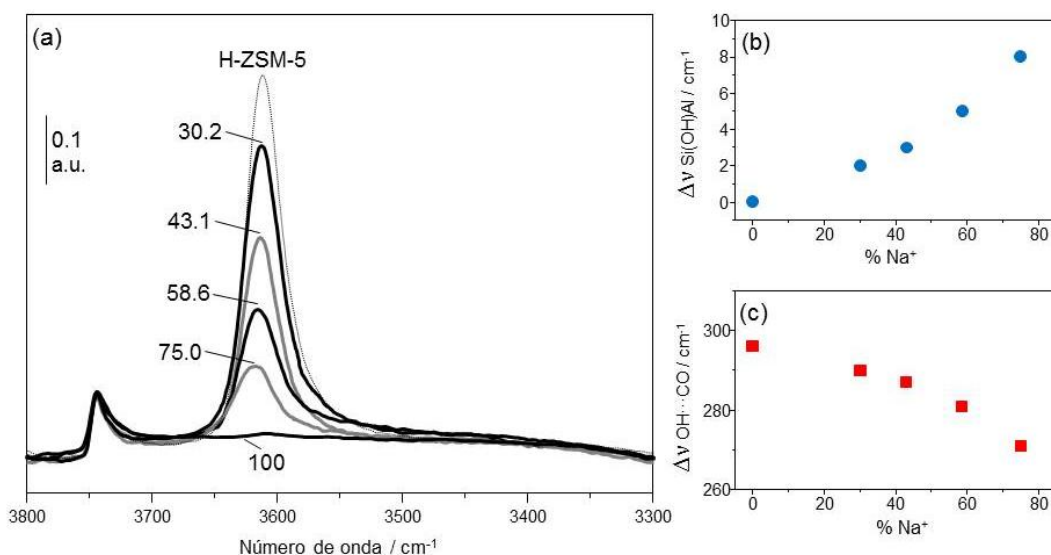


Figura 4.15. (a) Espectros IR de las zeolitas (H,Na)-ZSM-5 en la zona de tensión O–H, con los porcentajes de sodio correspondientes a cada muestra. (b) Desplazamiento de la banda de tensión del grupo ácido de Brønsted Si(OH)Al con el porcentaje de catión Na^+ . (c) Desplazamiento de la banda de tensión correspondiente al grupo ácido de Brønsted al adsorber CO a 77 K.

Cuando se adsorbe CO sobre las diferentes zeolitas, la banda correspondiente al grupo ácido de Brønsted (Si(OH)Al) se desplaza batocrómicamente. La magnitud de este desplazamiento (ΔV_{OH}) varía según el porcentaje de catión alcalino presente. Las Figuras 4.15c y 4.16c presentan dichos desplazamientos que corresponden a los intervalos 296-267 cm^{-1} (en la serie de zeolitas (H,Na)-ZSM-5) y 296-271 cm^{-1} (en las correspondientes zeolitas de la serie (H,K)-ZSM-5).

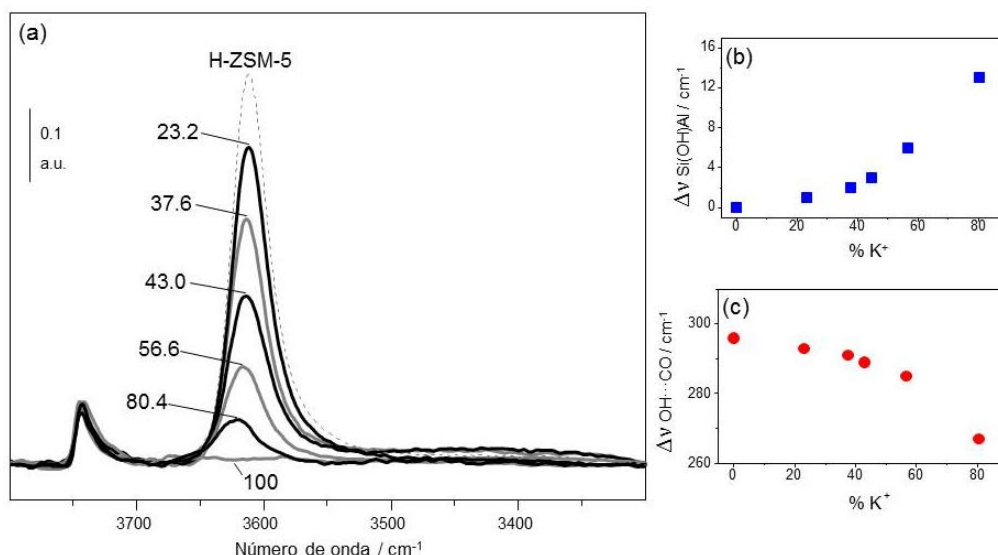


Figura 4.16. (a) Espectros IR de las zeolitas (H,K)-ZSM-5 en la zona de tensión O–H, con los % de potasio correspondientes a cada muestra. (b) Desplazamiento de la banda de tensión del grupo ácido de Brønsted Si(OH)Al con el porcentaje de catión K⁺. (c) Desplazamiento de la banda de tensión correspondiente al grupo ácido de Brønsted al adsorber CO a 77 K.

Las Figuras 4.17a y 4.18a presentan los espectros de absorción IR (obtenidos a 77 K) en la zona de tensión O–H de las zeolitas (H,Na)-Y y (H,K)-Y, respectivamente. En ambas se observa una banda invariable en todas las series centrada a 3748 cm⁻¹ que corresponde al modo de tensión O–H de los grupos silanol. La banda de absorción más intensa aparece a 3644 cm⁻¹ en el caso de la zeolita totalmente protónica H-Y (Figuras 4.17a y 4.18a). Esta banda se asigna según la bibliografía^{29,76,94} al modo de tensión O–H del grupo ácido de Brønsted Si(OH)Al. Los espectros muestran como esta banda de absorción decrece en intensidad y se desplaza a mayor frecuencia al disminuir la proporción H⁺:M⁺ (M = Na o K). Alrededor de los 3545 cm⁻¹ en las Figuras 4.17a y 4.18a aparece una banda de absorción IR que varía de forma irregular con la relación H⁺:M⁺, dicha banda corresponde a los grupos OH localizados dentro de las unidades de sodalita. Las Figuras 4.17b y 4.18b muestran el desplazamiento de la banda correspondiente al grupo ácido de Brønsted.

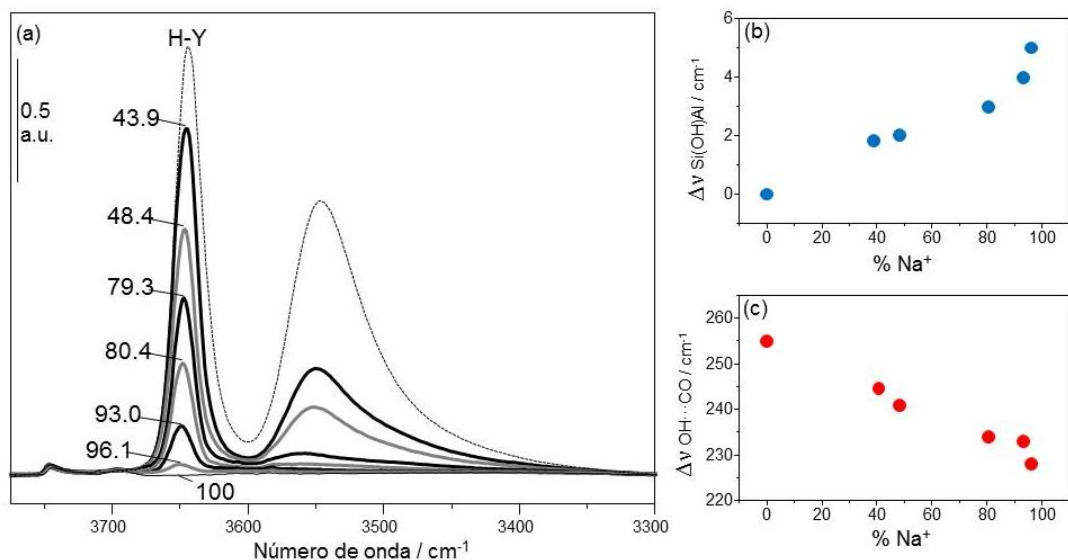


Figura 4.17. (a) Espectros IR de las zeolitas (H,Na)-Y en la zona de tensión O–H con los % de sodio correspondientes a cada muestra. (b) Desplazamiento de la banda de tensión del grupo ácido de Brønsted Si(OH)Al según el porcentaje de catión Na⁺. (c) Desplazamiento de la banda de tensión correspondiente al grupo ácido de Brønsted al adsorber CO a 77 K.

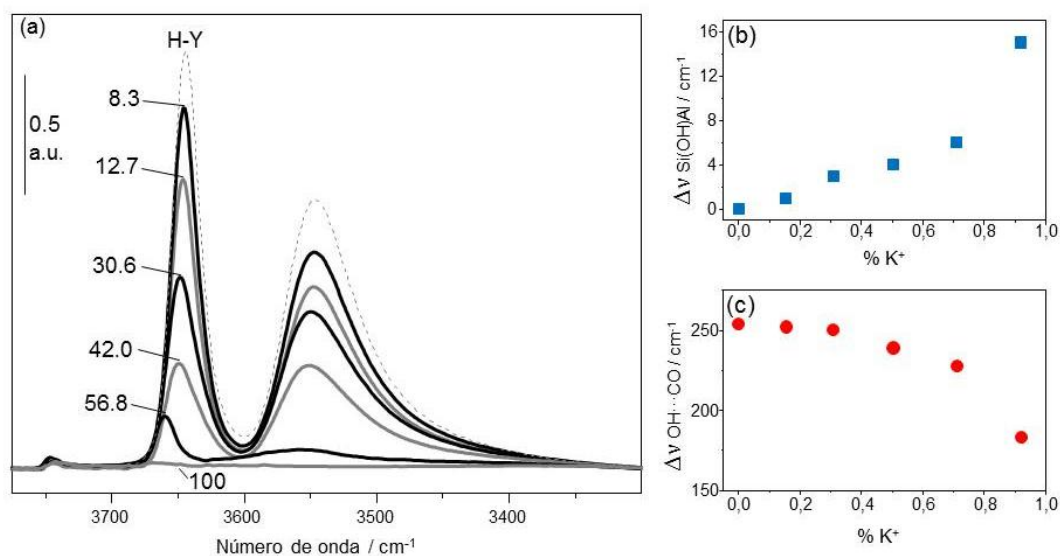


Figura 4.18. (a) Espectros IR de las zeolitas (H,K)-Y en la zona de tensión O–H con los % de potasio correspondientes a cada muestra. (b) Desplazamiento de la banda de tensión del grupo ácido de Brønsted Si(OH)Al según el porcentaje de catión K⁺. (c) Desplazamiento de la banda de tensión correspondiente al grupo ácido de Brønsted al adsorber CO a 77 K.

Las Figuras 4.17c y 4.18c presentan el desplazamiento batocrómico de la banda del grupo ácido de Brønsted al adsorber CO a baja temperatura (77 K). El valor del desplazamiento varía desde 255 hasta 228 cm^{-1} en la serie (H,Na)-Y, y desde 255 hasta 183 cm^{-1} en la serie (H,K)-Y.

El conjunto de los resultados numéricos obtenidos en cada una de las series se resume en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Desplazamiento de la banda de absorción del grupo ácido de Brønsted en función de la cantidad de catión alcalino.

	$\nu_{\text{Si(OH)Al}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{CO}}$ (cm^{-1})	% M^+ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$)
(H,Na)-ZSM-5	3611	296	–
	3613	290	30.2
	3614	287	43.1
	3616	281	58.6
	3619	271	75
	–	–	100
(H,K)-ZSM-5	3611	296	–
	3612	293	23.2
	3613	291	37.6
	3614	289	43
	3617	287	56.6
	3624	267	80.4
	–	–	100
(H,Na)-Y	3644	254	–
	3647	243	43.9
	3647	241	48.4
	3648	234	79.3
	3648	234	80.4
	3649	233	93
	3650	228	96
	–	–	100
(H,K)-Y	3644	254	–
	3645	252	8.3
	3647	250	12.7
	3648	239	30.6
	3650	228	42
	3659	183	56.8
	–	–	100

4.4.3. Discusión

En las Figuras 4.15a, 4.16a, 4.17a y 4.18a se muestran los espectros de las series de zeolitas (H,M)-ZSM-5 y (H,M)-Y donde M corresponde a Na^+ o K^+ intercambiado progresivamente a partir de las zeolitas protónicas. Dicho cambio parcial muestra un primer efecto en el desplazamiento hacia alta frecuencia de la banda de absorción correspondiente al grupo ácido de Brønsted; el segundo efecto observable es el desplazamiento de dicha banda hacia baja frecuencia al adsorber monóxido de carbono como sonda molecular.

La banda de absorción correspondiente al grupo ácido de Brønsted es la suma de todos los tipos de centros ácidos existentes en la zeolita. Cuando los primeros iones alcalinos (Na^+ o K^+) se intercambian por los H^+ presentes en la zeolita ácida, éstos se intercambian por los más ácidos. De forma que las componentes más ácidas de la banda principal centradas más a la derecha de la banda desaparecen progresivamente. Como resultado la banda correspondiente al grupo ácido de Brønsted se desplaza progresivamente hacia alta frecuencia (Figura 4.19).

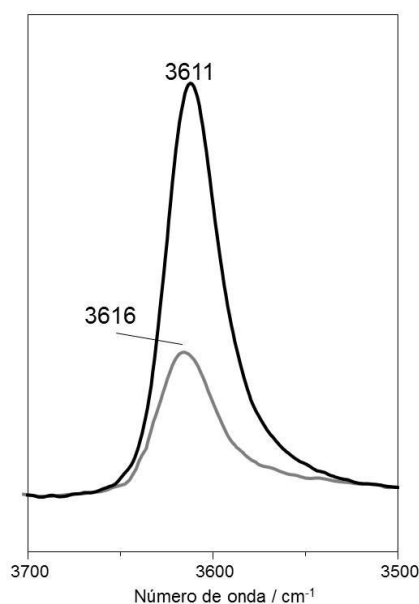


Figura 4.19. Comparación entre las bandas de absorción IR correspondientes a las zeolitas H-ZSM-5 (centrada a 3611 cm^{-1}) y (H, $\text{Na}_{58.6}$)-ZSM-5 (centrada a 3616 cm^{-1}).

En términos generales, cabe señalar que la banda de absorción IR correspondiente a los grupos Si(OH)Al (que constituyen centros ácidos de Brønsted) muestra una cola más pronunciada en la zona de baja frecuencia que en la de alta frecuencia, tanto en la zeolita H-ZSM-5 como en la H-Y (Figuras 4.15a y 4.17a). Este hecho pone de manifiesto que hay un conjunto heterogéneo de centros ácidos en el que los grupos hidroxilo de mayor acidez dan lugar a la cola de la banda de absorción IR a baja frecuencia, y son los primeros que se intercambian por iones alcalinos, dando así lugar a un desplazamiento hipsocrómico de la correspondiente banda de absorción; como se observa claramente en la Figura 4.19. Como se observa en las Figuras 4.15b, 4.16b, 4.17b y 4.18b, tal desplazamiento es bastante suave hasta llegar a un % de cambio alrededor del 50-60%; a partir de ese porcentaje la posición de la banda IR cambia de modo más acusado debido al aumento ya considerable de la ionicidad de la zeolita; de acuerdo con la teoría expuesta por D. Barthomeuf⁹⁵⁻⁹⁷ que explica la disminución de la acidez al aumentar el carácter iónico de las zeolitas. Esta interpretación viene corroborada por los resultados que se muestran en las Figuras 4.15c, 4.16c, 4.17c y 4.18c, que ponen de manifiesto el desplazamiento batocrómico ($\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{CO}}$) producido por la interacción del CO adsorbido con el grupo OH ácido. Cabe recordar que, de acuerdo con la bibliografía,⁶³ tal desplazamiento es proporcional a la fuerza ácida de los grupos Si(OH)Al involucrados. Queda así demostrado que el cambio parcial de protones por cationes alcalinos constituye un medio eficaz para modular la fuerza ácida de Brønsted de zeolitas protónicas.

5. Conclusiones

De los resultados de la investigación expuesta y discutida en la presente Memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

1. El monóxido de carbono adsorbido en las zeolitas Na-ZSM-5 y K-ZSM-5 presenta tres bandas de absorción IR distintas: (i) una banda de alta frecuencia que aparece a 2179 cm^{-1} en Na-ZSM-5 y a 2164 cm^{-1} en K-ZSM-5; (ii) una banda de baja frecuencia (a 2110 y 2117 cm^{-1} en Na-ZSM-5 y K-ZSM-5, respectivamente); y (iii) una banda a frecuencia intermedia (a 2155 y 2150 cm^{-1} en Na-ZSM-5 y K-ZSM-5, respectivamente). Las bandas de alta frecuencia corresponden al modo de tensión C–O de los complejos monocarbonilos $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ (2179) y $\text{K}^+\cdots\text{CO}$ (2164); las correspondientes entalpías de formación de estos complejos de adsorción resultaron ser -33.5 y -28.2 kJ mol^{-1} , respectivamente. La banda de baja frecuencia es característica de los complejos isocarbonílicos $\text{Na}^+\cdots\text{OC}$ (2110) y $\text{K}^+\cdots\text{OC}$ (2117); los correspondientes valores de ΔH^0 son -28.5 y -24.5 kJ mol^{-1} .
2. La combinación de los resultados experimentales con cálculos teóricos mediante DFT demostró que la banda de absorción IR que aparece a frecuencia intermedia caracteriza complejos de adsorción del tipo $\text{M}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) donde el monóxido de carbono actúa como ligando puente entre dos cationes alcalinos que se encuentran cercanos entre sí, formando un sitio catiónico dual. La entalpía de formación de este tipo de complejos es mayor que la de los monocarbonilos, aunque el correspondiente valor de ν_{CO} es menor. Se demostró, asimismo, que la formación de complejos con ligando puente viene favorecida al disminuir la relación Si:Al de la zeolita; no obstante, se debe tener en cuenta que tanto el tipo estructural de la zeolita como el radio del catión de cambio son también factores que determinan la formación (y la concentración) de sitios catiónicos duales.
3. El dióxido de carbono adsorbido en una zeolita K-FER (Si:Al = 27.5:1) mostró una banda de absorción IR a 2346 cm^{-1} que, de acuerdo con los estudios llevados a cabo, se asignó a complejos lineales $\text{K}^+\cdots\text{OCO}$, cuya entalpía de formación es de -40 kJ mol^{-1} . Asimismo, se observó también la formación de complejos del tipo $\text{K}^+\cdots\text{OCO}\cdots\text{K}^+$ en sitios catiónicos duales. Estos complejos de adsorción vienen

caracterizados en el espectro IR por una banda a 2355 cm^{-1} , y su entalpía de formación resultó ser -43 kJ mol^{-1} .

4. Contrariamente a lo observado en el caso anterior, el CO_2 adsorbido en una zeolita K-L (Si:Al = 3:1) mostró una única banda de absorción IR, a 2346 cm^{-1} , que se asignó a complejos lineales del tipo $\text{K}^+\cdots\text{OCO}$ formados sobre cationes aislados; la correspondiente entalpía de formación resultó ser -42.5 kJ mol^{-1} . Nótese que, pese a su menor relación Si:Al comparada con la K-FER, la zeolita K-L no mostró sitios catiónicos duales; proporcionando así un claro ejemplo de la influencia del tipo estructural de la zeolita considerada.
5. Con el fin de estudiar el efecto de la sustitución progresiva de protones por cationes alcalinos en la fuerza ácida de Brønsted, se han preparado y caracterizado series de zeolitas, (H,Na)-ZSM-5, (H,K)-ZSM-5, (H,Na)-Y y (H,K)-Y, en las que, mediante cambio iónico controlado, se varió de modo gradual la relación H^+/M^+ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$). Mediante espectroscopía IR, usando CO como sonda molecular, se cuantificó la fuerza ácida de estas zeolitas midiendo el desplazamiento batocrómico ($\Delta\nu_{\text{OH}}$) de la correspondiente banda del modo de tensión O–H de los grupos ácidos de Brønsted, Si(OH)Al, en los complejos de adsorción $\text{OH}\cdots\text{CO}$. Se demostró así que a medida que aumenta el grado de sustitución de protones por cationes alcalinos disminuye la fuerza ácida de los grupos Si(OH)Al remanentes. Este efecto se magnifica cuando el grado de sustitución supera el 40 %.

6. Bibliografía

- ¹ F. P. Bowden, A. D. Yoffe, *Fast reactions in solids*, Butterworths, Londres, 1958.
- ² S. J. GREGG, *The Surface Chemistry of Solids*, Chapman and Hall, Londres, 1965.
- ³ R. F. WALKER, N. GANE, F. P. BOWDEN, *Proc. Roy. Soc. A*, **294**, 417, 1966.
- ⁴ A. P. HAGAN, C. OTERO AREÁN, F. S. STONE, *8th International Symposium on the Reactivity of Solids*, Gotëborg, 1976.
- ⁵ K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603, 1985.
- ⁶ R. SZOSTAK, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Blackie Academic & Professional, London, 1989.
- ⁷ E. COHEN DE LARA, J. VINCENT-GEISSE, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1922, 1976.
- ⁸ E. PREUSS, G. LINDEN, M. PEUKERT, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2955, 1985.
- ⁹ B. BARRACHIN, E. COHEN DE LARA, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **82**, 19, 1986.
- ¹⁰ H. BÖSE, H. FÖRSTER, *J. Mol. Struct.*, **218**, 393, 1990.
- ¹¹ A. ZECCHINA, S. BORDIGA, C. LAMBERTI, G. SPOTO, L. CARNELLI, C. OTERO AREÁN, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9577, 1994.
- ¹² C. LAMBERTI, S. BORDIGA, F. GEOBALDO, A. ZECCHINA, C. OTERO AREÁN, *J. Chem. Phys.*, **103**, 3158, 1995.
- ¹³ D. W. BRECK, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, 1974.
- ¹⁴ CH. BAERLOCHER, W. M. MEIER, D. H. OLSON, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier Science, Amsterdam, 2001.
- ¹⁵ S. AUREBACH, K. CARRADO, P. DUTTA, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Decker, New York, 2003.
- ¹⁶ R. XU, W. PANG, J. YU, Q. HUO, J. CHEN, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons, Singapore, 2007.
- ¹⁷ O. TALU, J. LI, R. KUMAR, P. M. MATHIAS, J. D. MOYER, J. M. SCHORK, *Gas Sep. Purif.*, **10**, 149, 1991.
- ¹⁸ L. Q. ZUE, J. L. TU, Y. J. SHI, *Gas Sep. Purif.*, **5**, 173, 1997.
- ¹⁹ N. N. DUTTA, G. S. PATIL, *Gas Sep. Purif.*, **9**, 277, 1995.
- ²⁰ R. W. TRIEBE, F. H. TEZEL, *Gas Sep. Purif.*, **9**, 223, 1995.
- ²¹ G. T. KOKOTAILO, S. L. LAWTON, *Nature*, **272**, 473, 1978.
- ²² D. H. OLSON, G. T. KOKOTAILO, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2238, 1981.

- ²³ S. SRIDHAR, B. SMITHA, T. M. AMINABHAVI, *Sep. Purif. Rev.*, **36**, 113, 2007.
- ²⁴ B. BONELLI, B. ONIDA, B. FUBINI, C. OTERO AREÁN, E. GARRONE, *Langmuir*, **16**, 4976, 2000.
- ²⁵ D. AARON, C. TSOURIS, *Sep. Purif. Rev.*, **40**, 321, 2005.
- ²⁶ H. BALAT, C. OZ, *Energy Explor. Exploit.*, **25**, 357, 2007.
- ²⁷ R. P. RIBEIRO, T. O. SAUER, F. V. LOPES, R. F. MOREIRA, C. A. GRANDE, A. E. RODRIGUES, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2311, 2008.
- ²⁸ D. M. D'ALESSANDRO, B. SMITH, J. R. LONG, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 6058, 2010.
- ²⁹ A. ZECCHINA, C. OTERO AREÁN, *Chem. Soc. Rev.*, **25**, 187, 1996.
- ³⁰ H. KNÖZINGER, S. HUBER, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2047, 1998.
- ³¹ C. OTERO AREÁN, O. V. MANOILOVA, M. RODRÍGUEZ DELGADO, A. A. TSYGANENKO, E. GARRONE, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4187, 2001.
- ³² K. I. HADJIIVANOV, G. N. VAYSSILOV, *Adv. Catal.*, **47**, 307, 2002.
- ³³ T. MONTANARI, P. KOZYRA, I. SALLA, J. DATKA, P. SALAGRE, G. BUSCA, *J. Mater. Chem.*, **16**, 995, 2006.
- ³⁴ D. NACHTIGALLOVÁ, O. BLUDSKY, C. OTERO AREÁN, R. BULÁNEK, P. NACHTIGALL, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4849, 2006.
- ³⁵ E. GARRONE, R. BULÁNEK, K. FROLICH, C. OTERO AREÁN, M. RODRÍGUEZ DELGADO, G. TURNES PALOMINO, D. NACHTIGALLOVÁ, P. NACHTIGALL, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22542, 2006.
- ³⁶ P. NACHTIGALL, M. RODRÍGUEZ DELGADO, K. FROLICH, R. BULÁNEK, G. TURNES PALOMINO, C. LÓPEZ BAUÇÀ, C. OTERO AREÁN, *Microporous Mesoporous Mater.*, **106**, 162, 2007.
- ³⁷ C. OTERO AREÁN, D. NACHTIGALLOVÁ, P. NACHTIGALL, E. GARRONE, M. RODRÍGUEZ DELGADO, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1421, 2007.
- ³⁸ C. OTERO AREÁN, M. RODRÍGUEZ DELGADO, C. LÓPEZ BAUÇÀ, L. VRBKA, P. NACHTIGALL, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 4657, 2007.
- ³⁹ C. OTERO AREÁN, A. A. TSYGANENKO, E. ESCALONA PLATERO, E. GARRONE, A. ZECCHINA, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3161, 1998.
- ⁴⁰ O. V. MANOILOVA, M. PEÑARROYA MENTRUIT, G. TURNES PALOMINO, A. A. TSYGANENKO, C. OTERO AREÁN, *Vib. Spectrosc.*, **26**, 107, 2001.

- ⁴¹ A. A. TSYGANENKO, E. V. KONDRATIEVA, V. S. YANKO, P. YU. STOROZHEV, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2358, 2006.
- ⁴² B. BONELLI, B. CIVALLERI, B. FUBINI, P. UGLIENGO, C. OTERO AREÁN, AND E. GARRONE, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10978, 2000.
- ⁴³ I. SALLA, T. MONTANARI, P. SALAGRE, Y. CESTEROS, G. BUSCA, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2526, 2005.
- ⁴⁴ S. BORDIGA, G. TURNES PALOMINO, C. PAZÈ, A. ZECCHINA, *Microporous Mesoporous Mater.*, **34**, 67, 2000.
- ⁴⁵ E. GARRONE, C. OTERO AREÁN, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 846, 2005.
- ⁴⁶ C. OTERO AREÁN, O. V. MANOILOVA, G. TURNES PALOMINO, M. RODRÍGUEZ DELGADO, A. A. TSYGANENKO, B. BONELLI, E. GARRONE, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5713, 2002.
- ⁴⁷ A. PULIDO, M. RODRÍGUEZ DELGADO, O. BLUDSKY, M. RUBES, P. NACHTIGALL, C. OTERO AREÁN, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 1187, 2009.
- ⁴⁸ M. ARMANDI, E. GARRONE, C. OTERO AREÁN, B. BONELLI, *ChemPhysChem*, **10**, 3316, 2009.
- ⁴⁹ M. RODRÍGUEZ DELGADO, C. OTERO AREÁN, *Energy*, **36**, 5286, 2011.
- ⁵⁰ A. PULIDO, P. NACHTIGALL, A. ZUKAL, I. DOMINGUEZ, J. CEJKA, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 2928, 2009.
- ⁵¹ A. ZUKAL, A. PULIDO, B. GIL, P. NACHTIGALL, O. BLUDSKY, M. RUBES, J. CEJKA, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 6413, 2010.
- ⁵² J. WEITKAMP, L. PUPPE (Eds.), *Catalysis and Zeolites*, Springer Verlag, Berlin, 1999.
- ⁵³ A. CORMA, *Chem. Rev.*, **95**, 559, 1995.
- ⁵⁴ T. L. M. MAESEN, S. CALERO, M. SCHENK, B. SMIT, *J. Catal.*, **221**, 241, 2004.
- ⁵⁵ C. LAMBERTI, E. GROppo, G. SPOTO, S. BORDIGA, A. ZECCHINA, *Adv. Catal.*, **51**, 1, 2007.
- ⁵⁶ G. BUSCA, *Chem. Rev.*, **107**, 5366, 2007.
- ⁵⁷ S. BORDIGA, G. RICCHIARDI, G. SPOTO, D. SCARANO, L. CARNELLI, A. ZECCHINA, C. OTERO AREÁN, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 1843, 1993.
- ⁵⁸ Y. S. JIN, A. AROUX, J. C. VEDRINE, *Appl. Catal.*, **37**, 1, 1988.
- ⁵⁹ P. IVANOV, H. PAPP, *Appl. Surf. Sci.*, **179**, 234, 2001.

- ⁶⁰ G. SPOTO, S. BORDIGA, G. RICCHIARDI, D. SCARANO, A. ZECCHINA, E. BORELLO, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2827, 1994.
- ⁶¹ E. A. PAUKSHTIS, E. N. YURCHENKO, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **16**, 131, 1981.
- ⁶² K. M. NEYMAN, P. STRODEL, S. P. RUZANKIN, N. SCHLENSOG, H. KNÖZINGER, N. RÖSCH, *Catal. Lett.*, **31**, 273, 1995.
- ⁶³ C. OTERO AREÁN, *J. Mol. Struct.*, **880**, 31, 2008.
- ⁶⁴ L. V. AZÁROFF, M. J. BUERGER, *The Powder Method in X-ray Crystallography*, McGraw Hill, New York, 1958.
- ⁶⁵ H. P. KLUG, L. E. ALEXANDER, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, 1974.
- ⁶⁶ W. H. BRAGG, *Nature*, **95**, 561, 1915; *Philos. Mag.*, **30**, 305, 1915.
- ⁶⁷ R. W. JAMES, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, G. Bell and Sons, London, 1962.
- ⁶⁸ S. BORDIGA, E. ESCALONA PLATERO, C. OTERO AREÁN, C. LAMBERTI, A. ZECCHINA, *J. Catal.*, **137**, 170, 1992.
- ⁶⁹ S. BORDIGA, E. GARRONE, C. LAMBERTI, A. ZECCHINA, C. OTERO AREÁN, V. B. KAZANSKY, L. M. KUSTOV, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1047, 1994.
- ⁷⁰ E. ESCALONA PLATERO, M. PEÑARROYA MENTRUIT, C. OTERO AREÁN, A. ZECCHINA, *J. Catal.*, **162**, 268, 1996.
- ⁷¹ V. GRUVER, J. J. FRIPIAT, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8549, 1994.
- ⁷² E. ESCALONA PLATERO, D. SCARANO, G. SPOTO, A. ZECCHINA, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **80**, 183, 1985.
- ⁷³ D. A. DIXON, J. L. GOLE, A. KOMORNICKI, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1378, 1988.
- ⁷⁴ D. SCARANO, G. SPOTO, A. ZECCHINA, A. RELLER, *Surf. Sci.*, **211**, 1012, 1989.
- ⁷⁵ L. MARCHESI, S. BORDIGA, S. COLUCCIA, G. MARTRA, A. ZECCHINA, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 3483, 1993.
- ⁷⁶ C. OTERO AREÁN, O. V. MANOILOVA, A. A. TSYGANENKO, G. TURNES PALOMINO, M. PEÑARROYA MENTRUIT, F. GEOBALDO, E. GARRONE, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **7**, 1739, 2001.
- ⁷⁷ M. M. J. TREACY, J. B. HIGGINS, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- ⁷⁸ J. KUCERA, P. NACHTIGALL, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3311, 2003.

- ⁷⁹ A. A. TSYGANENKO, E. ESCALONA PLATERO, C. OTERO AREAN, E. GARRONE, A. ZECCHINA, *Catal. Lett.*, **61**, 187, 1999.
- ⁸⁰ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, van Nostrand Reinhold, New York, 1950.
- ⁸¹ R. BULÁNEK, K. FROLICH, E. FRYDOVA, P. CICMANEC, *Top. Catal.*, **53**, 1349, 2010.
- ⁸² P. N. JOSHI, V. P. SHIRALKAR, *J. Phys. Chem.*, **97**, 619, 1993.
- ⁸³ T. YAMAZAKI, M. KATOH, S. OZAWA, Y. OGINO, *Mol. Phys.*, **80**, 313, 1993.
- ⁸⁴ J. A. DUNNE, M. RAO, S. SIRCAR, R. J. GORTE, A. L. MYERS, *Langmuir*, **12**, 5896, 1996.
- ⁸⁵ T. A. EGERTON, F. S. STONE, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2364, 1970.
- ⁸⁶ P. NACHTIGALL, M. RODRÍGUEZ DELGADO, D. NACHTIGALLOVA, C. OTERO AREÁN, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 1552, 2012.
- ⁸⁷ A. ZUKAL, C. OTERO AREÁN, M. RODRÍGUEZ DELGADO, P. NACHTIGALL, A. PULIDO, J. MAYEROVA, J. CEJKA, *Microporous Mesoporous Mater.*, **146**, 97, 2011.
- ⁸⁸ L. M. KUSTOV, V. B. KAZANSKY, S. BERAN, L. KUBELKOVA, P. JIRU, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5247, 1987.
- ⁸⁹ J. DATKA, M. BOZCAR, P. RYMAROWICZ, *J. Catal.*, **114**, 368, 1988.
- ⁹⁰ J. DWYER, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37**, 333, 1988.
- ⁹¹ A. ZECCHINA, S. BORDIGA, G. SPOTO, D. SCARANO, G. PETRINI, G. LEOFANTI, M. PADOVAN, C. OTERO AREÁN, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2959, 1992.
- ⁹² F. WAKABAYASHI, J. N. KONDO, K. DOMEN, C. HIROSE, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4154, 1996.
- ⁹³ C. OTERO AREÁN, G. TURNES PALOMINO, F. GEOBALDO, A. ZECCHINA, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6678, 1996.
- ⁹⁴ C. OTERO AREÁN, A. A. TSYGANENKO, O. V. MANOILOVA, G. TURNES PALOMINO, M. P. MENTRUIT, E. GARRONE, *Chem. Commun.*, **5**, 455, 2001.
- ⁹⁵ D. BARTHOMEUF, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 743, 1977.
- ⁹⁶ E. O'DONOGHUE, D. BARTHOMEUF, *Zeolites*, **6**, 267, 1986.
- ⁹⁷ D. BARTHOMEUF, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **65**, 157, 1991.

7. Anexo

La investigación descrita en esta Memoria para optar al grado de Doctor en Química ha sido objeto de tres publicaciones científicas, de las cuales se adjunta una copia.

Computational and Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies on Carbon Monoxide Adsorption on the Zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5: Evidence of Dual-Cation Sites

C. Otero Areán,[†] M. Rodríguez Delgado,[†] K. Frolich,[‡] R. Bulánek,[‡] A. Pulido,[§]
G. Fiol Bibiloni,[†] and P. Nachtigall^{*,§}

Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, E-07122 Palma de Mallorca, Spain, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Nám. Čs. Legií 565, 53010 Pardubice, Czech Republic, and Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic and Center for Biomolecules and Complex Molecular Systems, Flemingovo n. 2, CZ-16610 Prague, Czech Republic

Received: November 19, 2007; In Final Form: January 9, 2008

A combination of variable-temperature Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy with calculations performed at the periodic density functional theory (DFT) level was used in the investigation of carbon monoxide adsorption on zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5. On the basis of a very good agreement between experimental and calculated frequencies and adsorption enthalpies, it is shown that the IR absorption band appearing in the intermediate frequency range for adsorbed CO (2155 and 2150 cm^{-1} for Na-ZSM-5 and K-ZSM-5, respectively) is due to the formation of linearly bridged CO adsorption complexes on dual-cation sites ($\text{M}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{M}^+$, M = Na, K). The population of such adsorption complexes increases with increasing cation radius and with decreasing Si/Al ratio. Bridged adsorption complexes are slightly more stable than carbonyl complexes formed on isolated extraframework metal cations. Adsorption enthalpies and CO stretching frequencies of carbonyl complexes formed on isolated extraframework metal cations were found to depend on the metal cation coordination with the zeolite framework. This dependence is particularly apparent for Na-ZSM-5, where cations located on the intersection sites are coordinated to only two framework oxygen atoms and CO adsorption on these sites is up to 8 kJ/mol more stable than adsorption on the channel wall sites; CO stretching frequencies of carbonyls formed on intersection sites are up to 7 cm^{-1} higher than frequencies of carbonyls formed on channel wall sites.

1. Introduction

Carbon monoxide is frequently used as a probe molecule for zeolite characterization by means of infrared spectroscopy. When adsorbed (at a low temperature) on alkali-metal-exchanged zeolites having a high Si/Al ratio, carbon monoxide is well-known to form mainly C-down adducts with the metal cation, which show a blue-shifted C–O stretching frequency. However, a minor proportion of O-down adducts, having a red-shifted C–O stretching frequency, are also frequently observed in the IR spectra, as well as dicarbonyl species having two CO molecules coordinated to a single metal cation.^{1–5} These common features appearing in IR spectra of CO adsorbed on high-silica zeolites are already well understood, and that knowledge allows IR characterization of a range of cation sites. However, it often happens that the spectra also show bands (or shoulders) within a frequency range intermediate between the value for free CO (2143 cm^{-1}) and that shown by the blue-shifted $\text{M}^+\cdots\text{CO}$ species (where M^+ stands for the alkali metal cation). These latter spectroscopically observed features have not hitherto been well understood, and yet they might contain valuable information about zeolite cation sites.

Recently, combined IR spectroscopic and computational studies on carbon monoxide adsorption on the zeolites Na-FER and K-FER have shown that, besides $\text{M}^+\cdots\text{CO}$ (monocarbonyl) and $\text{M}^+\cdots\text{OC}$ (isocarbonyl) species, bridged $\text{M}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{M}^+$ complexes are also formed.^{6,7} These bridged species appear whenever two alkali metal cations happen to be at the right distance apart from each other, and such a pair of metal cations was termed a dual-cation site. The bridged $\text{M}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{M}^+$ complex in ferrierite does show a characteristic C–O stretching frequency lower than that of the $\text{M}^+\cdots\text{CO}$ carbonyl but higher than that of free CO. Note that in the bridged CO complex polarization of the molecule through the carbon atom is partially counterbalanced by polarization through the oxygen atom. The finding of $\text{M}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{M}^+$ species for CO adsorbed on alkali-metal-exchanged FER prompted the question of whether similar dual-cation sites would also occur in other high-silica zeolites having a topology widely different from that of ferrierite, and whether or not that information was actually contained in the above-mentioned (not well understood) IR absorption bands falling between the characteristic frequency of $\text{M}^+\cdots\text{CO}$ monocarbonyls and that of free CO. The existence of dual-cation sites was also recently proposed by Busca and co-workers^{8–10} on the basis of IR investigation; several possible structures of adsorption complexes were proposed. Aiming at answering those questions, we report on a combined theoretical and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of (low-temperature) CO adsorption on the MFI-type zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5.

* Corresponding author: phone +420-220410324; fax +420-220410320; e-mail petr.nachtigall@uochb.cas.cz.

[†] Universidad de las Islas Baleares.

[‡] University of Pardubice.

[§] Academy of Sciences of the Czech Republic and Center for Biomolecules and Complex Molecular Systems.

2. Materials and Methods

2.1. Experimental Procedures. The parent ZSM-5 samples used were supplied (in the ammonium form) by Sud-Chemie (sample with nominal Si:Al ratio of 13.5:1) and Zeolyst (Si:Al ratio 30:1 and 75:1). From the parent zeolite, sodium and potassium-exchanged forms were obtained by repeated ion exchange with a 0.5 M solution of the corresponding alkali metal nitrate. Powder X-ray diffraction of the exchanged samples showed good crystallinity in both cases, and all diffraction lines appearing in the diffractograms corresponded to the MFI structure type.¹¹ Complete ion exchange was checked by the absence of IR absorption bands corresponding to either the ammonium ion or the (Brønsted acid) Si(OH)Al group, which would be generated during thermal activation of the zeolite wafer for IR spectroscopy (see below) if total exchange of Na⁺ or K⁺ for the ammonium ion did not take place in the parent NH₄-ZSM-5 zeolite.

For IR spectroscopy, a thin self-supported wafer of the zeolite sample was prepared and activated (outgassed) in a dynamic vacuum (residual pressure < 10⁻⁴ Torr) for 3 h at 700 K inside an IR cell,¹² which allowed on-line sample activation, gas dosage, and variable-temperature IR spectroscopy to be carried out. Liquid nitrogen was used for cooling, and to facilitate thermal contact between the zeolite wafer and the cooled cell, 0.2 Torr of helium was admitted into the sample compartment before the background spectrum was recorded at 77 K. The cell was then dosed with CO and closed, and IR spectra were recorded at several temperature values (within the range of 170–280 K) upon gradual warming of the IR cell. Simultaneously, temperature and equilibrium pressure inside the cell were registered. A platinum resistance thermometer (Tinsley) and a capacitance pressure gauge (MKS, Baratron) were used for that purpose. The precision of these measurements was better than ±2 K and ±10⁻² Torr, respectively. Pressure correction (for helium) was determined from a calibration plot, as described elsewhere.¹³ Transmission FTIR spectra were recorded at 3 cm⁻¹ resolution on a Bruker IFS66 instrument; 64 scans were accumulated for each spectrum.

2.2. Models and Computational Methods. The interaction of CO with Na-FER and K-FER zeolites was investigated recently.^{6,7} Rather similar computational strategy was adopted here for the description of Na-ZSM-5; therefore, only a brief description of the method is provided below, and only the differences in computational strategy are described in detail. In the case of Na-FER and K-FER zeolites, the CO adsorption complexes formed on all stable alkali metal cation sites in the vicinity of framework AlO₄ units in all four distinguishable positions in FER were investigated. On the contrary, only a subset of possible Na⁺ sites in Na-ZSM-5, representing individual Na⁺ site types in MFI reported previously,¹⁴ was considered in the present study. This limitation is due to the following reasons: (i) MFI has a relatively large unit cell (UC) and it is computationally rather demanding to describe the large zeolite UC at the periodic DFT level, and (ii) there are 12 distinguishable framework T sites when the orthorhombic symmetry of MFI UC is considered, and for many of them there is more than one stable Na⁺ site in their vicinity;¹⁴ therefore, investigation of CO adsorption complexes on all possible Na⁺ sites would be extremely demanding on computational resources. For the same reasons, calculations were performed only for zeolite Na-ZSM-5. One geometry optimization of CO/Na-ZSM-5 takes about 2 days on 64 (IBM Power PC 970MP/2.3 GHz) processors at Marenstrum supercomputer in Barcelona.

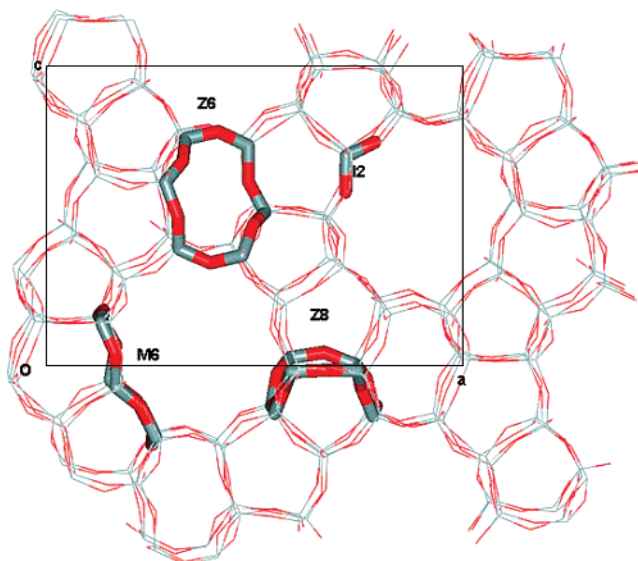


Figure 1. Definition and location of the individual types of extraframework cation sites in ZSM-5. View along the [010] direction; the 10-MR (membered rings) represent the main channels of ZSM-5. The Z6 and Z8 sites are located on the wall of the zigzag channel, and M6 is located on the wall of the main channel. The I2 (intersection) sites are on the edge of both channels. Framework oxygen and T-atoms are depicted in red and gray, respectively.

2.2.1. Models. Calculations were performed by use of a periodic model of the orthorhombic UC of ZSM-5 with the composition Si_{96-n}Al_nO₁₉₂Na_n(CO)_m where $n = 1$ and 2 and $m = 0, 1,$ and 2 . The equilibrium volume was obtained by constrained optimization of the all-silica form of MFI via periodic DFT (details in section 2.2.2) and Birch's equation of state.¹⁵ Optimized UC dimensions ($a = 20.241$ Å, $b = 20.001$ Å, $c = 13.514$ Å, $V = 5471.0$ Å³) are in good agreement with experimental data¹⁶ ($a = 20.092$ Å, $b = 19.952$ Å, $c = 13.414$ Å, $V = 5377.3$ Å³).

The following set of Na⁺ sites in Na-ZSM-5 was considered in the DFT investigation: (i) type II sites on the channel intersection, I2/T12, I2/T6, and I2/T10; (ii) type I sites on the main (M) or zigzag (Z) channel walls, M6/T11, Z8/T12, M6/T12, M5/T12, and Z6/T4; and (iii) the dual-cation site consisting of a pair of I2/T10 and Z8/T12 sites. The notation introduced originally in ref 17 and adopted also for alkali-metal-exchanged MFI¹⁴ is used: I2 denotes a site located on the intersection of two channels (the cation is coordinated to two framework O atoms of a single AlO₄ tetrahedron) and M_x and Z_x ($x = 5$ or 6) denotes sites located on top of the x -member ring on the wall of M and Z channels, respectively (see Figure 1). The site "Z8" was originally denoted "Z10" in ref 14; it is the same site as site "nest2" described in ref 18.

CO adsorption complexes were computationally investigated only for energetically favorable Na⁺ sites in the vicinity of a particular framework aluminum. Both C-down and O-down adsorption complexes were investigated and also the formation of dicarbonyl species was considered for several Na⁺ sites. Formation of bridged CO adsorption complex on the dual-cation site was also investigated. The following nomenclature, introduced in ref 6 for K-FER, is used: Na⁺ sites not having a nearby cation (within 7.5 Å distance) are termed "isolated sites". A site constituted by a pair of Na⁺ cations (at a distance smaller than 7.5 Å) is termed a "dual site". The term "monocarbonyl" is used for CO interacting with only a single Na⁺ ion, via either the carbon or the oxygen atom (carbonyl and isocarbonyl

TABLE 1: Parameters of the $\omega_{\text{CO}}/r_{\text{CO}}$ Correlation for the CO/Na⁺-ZSM-5 System^a

complex	method basis set ^a	a (Å ⁻¹ cm ⁻¹)	b (cm ⁻¹)	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)
C-down	PBE/400 eV	-6650.6	9780.0	-2.5
O-down	PBE/400 eV	-7099.1	10 284.0	-0.8

^a For details see Section 2.2.

complexes, respectively). The term “dicarbonyl” is used for complexes where two CO molecules interact with a single Na⁺ ion. The term “bridged CO complex” is used for CO interacting with a pair of Na⁺ ions constituting a dual site; in such a site, CO interacts via the C atom with one Na⁺ cation and via the O atom with the second Na⁺ cation.

2.2.2. Computational Methods. Periodic DFT calculations were performed by use of the VASP program;^{19–21} the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation functional,²² the projector augmented wave approximation (PAW) of Blöchl,^{23,24} and the plane wave basis set with a kinetic energy cutoff of 400 eV were used; Brillouin-zone sampling was restricted to the Γ -point. Zero-point energy (ZPE) corrections were calculated within the harmonic approximation by use of six degrees of freedom for every CO molecule in the model system; ZPE was calculated for each of the complexes reported here. The sum of the electronic interaction energy and ZPE gives the internal energy change at 0 K, $\Delta U^{\circ}(0)$. Experimental determination of standard adsorption enthalpy, ΔH° , was carried out at temperatures around 250 K; therefore, $\Delta H^{\circ}(250)$ was evaluated from the ideal gas model, $\Delta H^{\circ}(T) = \Delta U^{\circ}(0) + \frac{7}{2}RT$.

A recently introduced ω/r correlation method²⁵ was used for CO frequency calculations. By correlating the $r(\text{CO})$ bond lengths obtained at the DFT level with CO stretching frequencies calculated at the coupled cluster level, this method gives the CO stretching frequency with near spectroscopic accuracy for metal carbonyl species at various environments. Aside from the fact that the ω/r correlation method gives much more reliable results than the standard methodology for calculating frequencies (DFT and harmonic approximation), the ω/r correlation method does not require construction of the Hessian matrix of the CO/M⁺-zeolite system. Instead, only the $r(\text{CO})$ bond length needs to be determined at the DFT level.

Within the concept of the ω/r correlation method, the CO stretching frequencies ν_{CO} (in reciprocal centimeters) are calculated from

$$\nu_{\text{CO}} = ar_{\text{CO}} + b + \Delta\nu + \Delta\omega \quad (1)$$

where a and b were obtained from CCSD(T) calculations on the set of testing molecules, Na⁺CO, H₂O⋯Na⁺CO, (H₂O)₂⋯Na⁺CO, F⁻⋯Na⁺CO, and (F⁻)₂⋯Na⁺CO (for details see ref 7). A constant anharmonicity correction for C–O stretching, $\Delta\nu = -29$ cm⁻¹, was adopted.²⁶ A $\Delta\omega$ correction was obtained as the difference between the C–O stretching frequency calculated from eq 1 and those explicitly calculated at the CCSD(T) level for the Al(OH)₄Na–CO (1-T) cluster model, under the C_{2v} symmetry constraints. The same type of ω/r correlation was also obtained for O-down adducts. The results obtained for the MFI unit cell are shown in Table 1. More details about the method can be found in ref 7, where the same computational strategy was adopted for the CO/Na-FER system. It should be pointed out that using the parameters a and b previously obtained for the ferrierite UC in the CO/Na-ZSM-5 system leads to only very small changes in calculated vibrational frequencies (within 1 cm⁻¹). Since the plane-wave basis set depends on the UC size, we used the parameters a and b obtained for UC of MFI (Table 1).

Equation 1 derived for the monocarbonyl species can be also used for the dicarbonyl complexes. In the case of alkali metal cations there is only negligible coupling of CO stretching modes; calculations performed for dicarbonyl formed on 1-TNa (Al(OH)₄Na) cluster model showed that CO stretching frequencies differ only by 1.3 cm⁻¹. A similar conclusion has been drawn recently for CO interacting with the Li-ZSM-5 system.²⁷ Note, however, that this is not the case for the dicarbonyls formed on transition metal cations.^{28,29}

3. Results

3.1. Calculations. Calculated properties (summarized in Table 2) clearly depend on the structural details of Na⁺ adsorption sites; therefore, Na⁺ sites in Na-ZSM-5 are described first. Results obtained at the periodic DFT level are in good agreement with the previous theoretical investigation of alkali metal cation sites in MFI, where two site types¹⁴ of alkali metal cations were reported: type I sites (channel wall sites), located on top of six- or five-membered rings on the zeolite channel wall, and type II sites (intersection sites), located at the edge of two intersecting channels. For a detailed comparison of the previous results (calculations using a combined quantum mechanics/interatomic potential function, QM-pot, model³⁰ employing B3LYP exchange–correlation functional) with the results of the periodic DFT model (PBE functional), the Na⁺ sites in the vicinity of framework Al atom at T12 position were investigated in detail. The Z8/T12 and I2/T12 sites were found to be the most stable Na⁺ sites in the vicinity of Al at T12 at the QM-pot level, followed by the M6/T12 site, which was 8 kJ/mol less stable. Very similar results are found with the periodic DFT model, with the Z8/T12 site being the most stable one, followed by I2/T12 (9 kJ/mol above) and M6/T12 (15 kJ/mol above) sites; the Na⁺ site on top of the 5-membered ring (M5/T12 site) is 23 kJ/mol less stable than that at the Z8/T12 site.

In agreement with the results of a previous study,¹⁴ the Na⁺ cation at the intersection site is coordinated to only two framework oxygen atoms of a single AlO₄ tetrahedron; due to the fact that the optimized geometries are very similar for all three I2 sites investigated here, only the details of the I2/T6 site are reported in Figure 2a. At the M6/T11 and Z6/T4 channel wall sites, the Na⁺ cation is located on top of the six-membered ring (R6) on the wall of main and zigzag channels, respectively. In addition to coordination to two oxygen atoms of AlO₄ tetrahedron, the Na⁺ cation is close to another two framework oxygen atoms of the R6 ring (see Figure 2b,c for details). A similar Na⁺ coordination was found for the Z8/T12 site located on the wall of a zigzag channel (Figure 2d).

Calculated vibrational frequencies of adsorbed CO, structural parameters of adsorption complexes, electronic interaction energies (ΔE^{el}), and adsorption enthalpies at 250 K ($\Delta H^{\circ}(250)$) are summarized in Table 2. Calculations showed that several types of stable carbonyl complexes could be formed on Na-ZSM-5 zeolite. A monocarbonyl complex can be formed on any of the Na⁺ sites in Na-ZSM-5 investigated here. The calculated adsorption enthalpy ranges from -29 kJ/mol (Z6/T4 site) to -37 kJ/mol (I2/T6 site). The monocarbonyl complexes formed on the intersection sites are 4–8 kJ/mol more stable than those formed on the channel wall sites. The vibrational frequencies calculated for monocarbonyl complexes formed on intersection and channel wall sites are 2184 and 2177–2181 cm⁻¹, respectively. Formation of dicarbonyl complexes can be expected on the intersection Na⁺ sites. The calculated adsorption enthalpy for the second CO adsorption is -29 and -32 kJ/mol for I2/T6 and I2/T12 sites, respectively.

TABLE 2: CO Vibrational Frequencies, Electronic Interaction Energies, and Adsorption Enthalpies of Mono- and Dicarbonyl Complexes on Single and Dual Na⁺ Sites in Na-ZSM-5

Na ⁺ site ^a	CO complex ^b	$r(\text{NaC}),^c$ $r(\text{NaO})^c$	$r(\text{CO})$ (Å)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	ΔE^{el} (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}(250)$ (kJ/mol)
I2/T6	CO	2.61	1.1374	2184	-31.7	-36.6
I2/T6	2×CO	2.64	1.1381	2180	-24.0	-28.8
I2/T6		2.62	1.1382	2179		
I2/T12	CO	2.62	1.1374	2184	-30.3	-35.2
I2/T12	2×CO	2.65	1.1382	2179	-27.1	-32.0
I2/T12		2.65	1.1378	2182		
I2/T12	<i>OC</i>	2.42	<i>1.1482</i>	<i>2103</i>	-20.5	-26.4
I2/T10	CO	2.61	1.1376	2183	-31.4	-36.2
M6/T11	CO	2.64	1.1383	2178	-26.5	-31.5
Z8/T12	CO	2.65	1.1379	2181	-25.9	-30.7
Z8/T12	2×CO	2.70	1.1396	2169	-17.5	-22.5
Z8/T12		2.68	1.1385	2177		
Z8/T12	<i>OC</i>	2.45	<i>1.1479</i>	<i>2105</i>	-18.4	-24.3
Z6/T4	CO	2.63	1.1385	2177	-24.1	-28.9
Z8/T12-I2/T10	CO	2.75, 2.58	1.1422	2152	-30.6	-35.2
I2/T10-Z8/T12	CO	2.71, 2.71	1.1407	2162	-31.6	-36.2

^a Na⁺ site type and framework Al position. For details see Figure 1. ^b Results for O-bonded complexes are shown in italic type. ^c Distance (in angstroms) between Na⁺ and C or O atom of CO for C-down and O-down complexes, respectively.

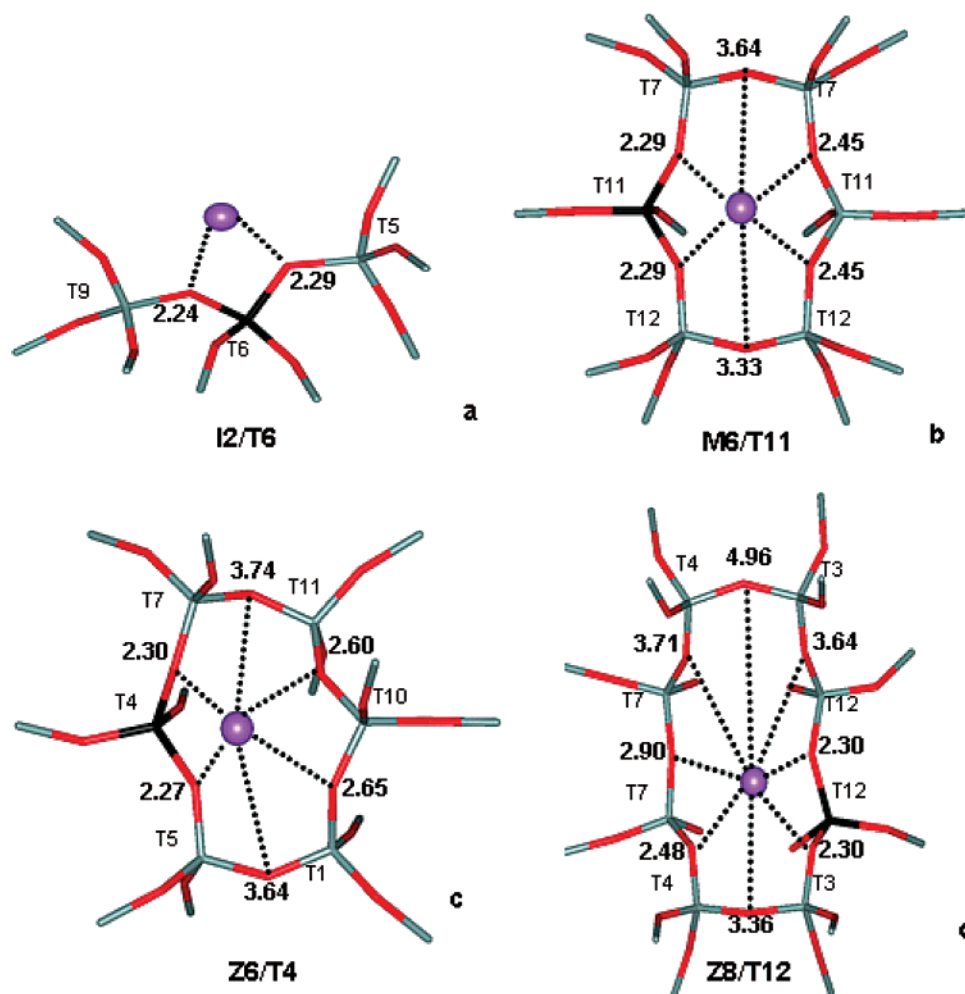


Figure 2. Structural details of several Na⁺ sites in ZSM-5: (a) I2/T6 site located on the intersection of main and zigzag channels in the vicinity of framework Al atom in T6 position, (b) M6/T11 site on the wall of main channel, (c) Z6/T4 site on the wall of zigzag channel, and (d) Z8/T12 site on the wall of zigzag channel. Framework O, Si, and Al atoms depicted in red, gray, and black, respectively, and Na⁺ is depicted as a violet ball. Distances between Na⁺ and close-framework oxygen atoms are given in angstroms; numbering of T-sites (assuming orthorhombic symmetry⁴¹) is also given.

Vibrational frequencies of dicarbonyl species are 2–5 cm⁻¹ lower compared to corresponding monocarbonyl complexes. Note that both adsorption enthalpy of the second CO and ν_{CO}

of dicarbonyls formed on the intersection sites are very close to those calculated for monocarbonyl complexes formed on the channel wall sites. On the contrary, formation of dicarbonyl

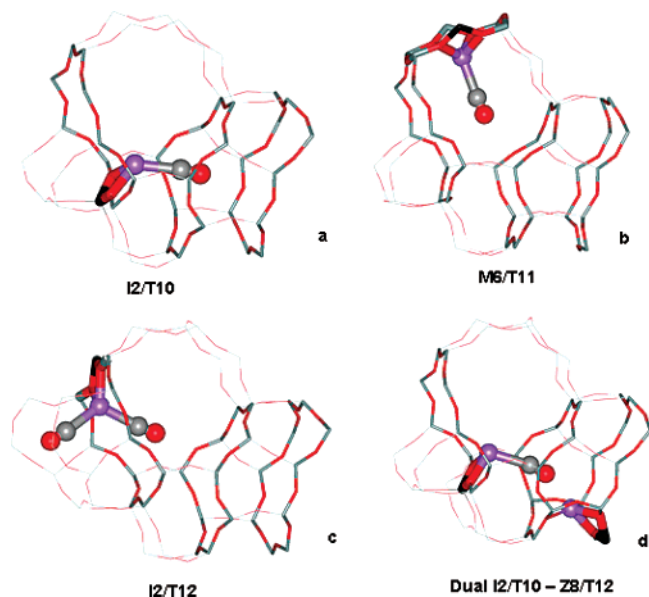


Figure 3. Carbonyl complexes formed in Na-ZSM-5: (a) monocarbonyl complex on I2/T10 Na⁺ site, (b) monocarbonyl complex on M6/T11 site, (c) dicarbonyl formed on I2/T12, and (d) linearly bridged carbonyl complex on a dual-cation site constituted by I2/T10 and Z8/T12 Na⁺ sites (I2/T10...CO...Z8/T12). Na, C, and O atoms are denoted as violet, gray, and red balls. Si, Al, and O framework atoms are depicted as gray, black, and red sticks, respectively. The view is along the main channel where 10-MR windows of zigzag channel are highlighted (thin tube mode).

species on the channel wall site is less favorable; the adsorption enthalpy of the second CO on the channel wall site (Z8/T12) is about 10 kJ/mol smaller than for the intersection sites (Table 2). Calculations on isocarbonyl complexes were performed for one intersection site (I2/T12) and one channel wall site (Z8/T12); calculated ν_{CO} is in the range 2103–2105 cm⁻¹ and calculated adsorption enthalpies are 9 and 6 kJ/mol smaller (I2/T12 and Z8/T12 sites, respectively) than those found for the corresponding carbonyl complexes. The structure of several mono- and dicarbonyl complexes is depicted in Figure 3.

The calculations performed previously for Na-FER zeolite show that stable and spectroscopically (IR) detectable bridged CO complexes can be found for dual-cation sites where two Na⁺ ions are about 6.5 Å apart from each other. The Na⁺ cations at I2/T10 and Z8/T12 sites (6.26 Å apart) thus constitute a dual-cation site suitable for formation of bridged CO complexes. Bridged CO complexes formed at this dual-cation site were investigated; both C-end to Z8/T12 and C-end to I2/T10 complexes were considered (Table 2). In the Z8/T12...CO...I2/T10 adsorption complex (CO interacts with Na⁺ at Z8/T12 via C-end), the calculated adsorption enthalpy (−35 kJ/mol) is 4 kJ/mol larger than that found for the corresponding monocarbonyl on isolated Z8/T12 site. The I2/T10...CO...Z8/T12 adsorption complex (CO interacts with Na⁺ at I2/T10 via C-end) is slightly more stable than the Z8/T12...CO...I2/T10 adsorption complex. However, the stability of the I2/T10...CO...Z8/T12 adsorption complex is only 0.2 kJ/mol larger than that found for the corresponding isolated monocarbonyl formed on Na⁺ at I2/T10 site. The reason for only a small stabilizing effect of the secondary cation is the too-close proximity of two Na⁺ ions (6.26 Å). As a result, the CO molecule is slightly displaced from its ideal position for the isolated I2/T10 site due to the presence of the secondary Na⁺ cation; this displacement is apparent from the Al–Na–C angle that goes from 86° on an isolated site to 108° on a dual site (Figure 3). Note that the optimum Na–Na distance found for the formation of linearly

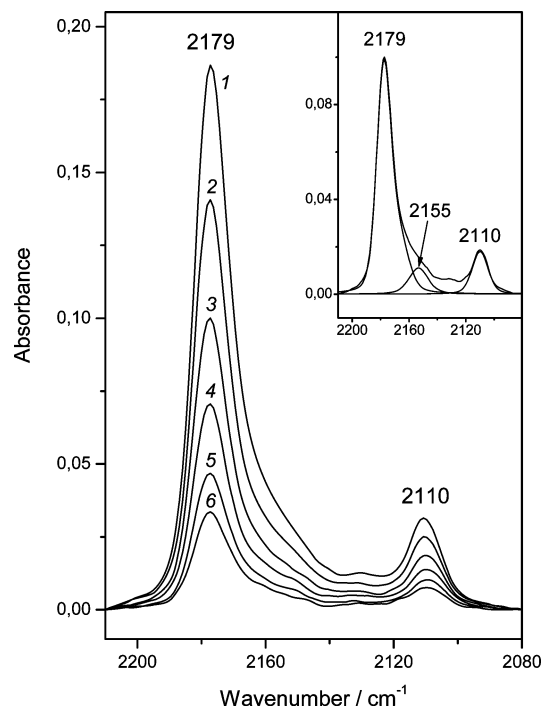


Figure 4. Variable-temperature FTIR spectra (zeolite blank subtracted) of CO adsorbed on Na-ZSM-5 (Si:Al = 13.5:1). Temperature (in kelvins) and equilibrium pressure (Torr, in parentheses) were as follows: 1, 233 (2.72); 2, 243 (3.24); 3, 253 (3.63); 4, 263 (3.92); 5, 272 (4.14); 6, 278 (4.26). (Inset) An example of band resolution; note that the very weak band seen at about 2130 cm⁻¹ is the ¹³CO counterpart of the main band at 2179 cm⁻¹.

bridged CO complex in Na-FER was found to be 6.5–6.75 Å. Vibrational frequencies of bridged CO complexes were calculated by use of $\omega_{\text{CO}}/r_{\text{CO}}$ correlation obtained for C-down species; using the correlation obtained for O-down species leads to 6 cm⁻¹ decrease of CO stretching frequencies.

3.2. Infrared Spectroscopy: 3.2.1. CO Adsorption on Na-ZSM-5. Variable-temperature FTIR spectra (in the C–O stretching region) of carbon monoxide adsorbed on Na-ZSM-5 are shown in Figure 4. Main IR absorption bands are seen at 2179 and 2110 cm⁻¹, together with a shoulder at about 2155 cm⁻¹. According to the foregoing calculation and also to previous reports^{3,31} on CO adsorbed on Na-ZSM-5, the band at 2179 cm⁻¹ should correspond to the C–O stretching mode of monocarbonyl species having the CO molecule interacting through the carbon atom with a single Na⁺ cation. For the same reasons, the band at 2110 cm⁻¹ is assigned to isocarbonyl species, in which the adsorbed CO molecule interacts through the oxygen atom with a single Na⁺ cation. Since all spectra shown in Figure 4 correspond to a low coverage (see below), both carbonyl and isocarbonyl species should be forming only (or at least mainly) on the most coordinatively unsaturated Na⁺ cations, that is, type II (intersection sites) located at the edge of two intersecting channels.

The shoulder at about 2155 cm⁻¹ is assigned to the C–O stretching mode of CO molecules bridging two Na⁺ ions (i.e., to CO molecules located in dual-cation sites). Two main reasons support this assignment. First, calculations described above have shown that dual-cation sites capable of bridging the CO molecule (forming a Na⁺...CO...Na⁺ complex) are likely to be present in Na-ZSM-5. Second, it is well-known^{32,33} that the blue shift of the C–O stretching frequency of CO interacting through the carbon atom with an alkali metal cation arises mainly from electrostatic polarization. A second cation facing the oxygen atom of CO partially cancels polarization;³⁴ hence,

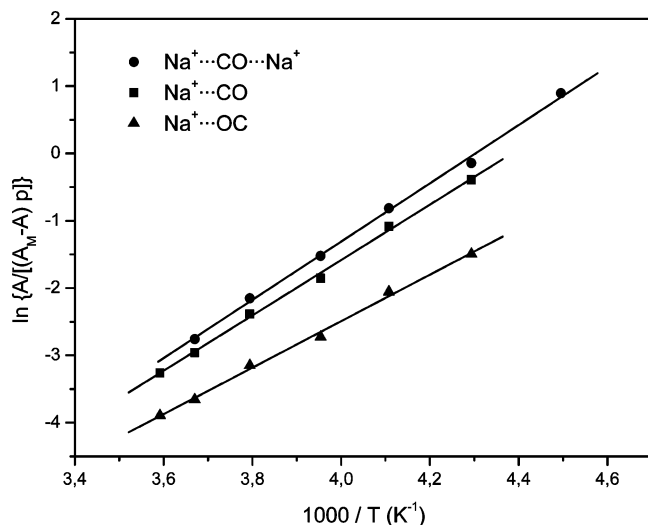


Figure 5. Plot of the left-hand side of eq 4 against the reciprocal of temperature for the IR absorption bands (Figure 4) at 2155 (●, $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$), 2179 (■, $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$), and 2110 cm^{-1} (▲, $\text{Na}^+\cdots\text{OC}$).

a smaller blue shift should be expected for CO in a dual-cation site, as experimentally observed.

As described in detail elsewhere,³⁵ a set of IR spectra recorded (for a fixed CO dose) over a temperature range can be used to determine the standard adsorption enthalpy corresponding to each adsorption complex. Briefly, under adsorption equilibrium at any given temperature, the integrated intensity of a characteristic IR absorption band should be proportional to the fractional coverage, θ , of the adsorbed CO species giving rise to that band. Hence, integrated band intensity A , temperature T , and CO equilibrium pressure p can be considered to be interrelated by the Langmuir-type equation:

$$\theta = A/A_M = K(T)p/[1 + K(T)p] \quad (2)$$

where A_M stands for the integrated band intensity corresponding to full coverage ($\theta = 1$) and K is the adsorption equilibrium constant. Combination of eq 2 with the well-known van't Hoff equation (eq 3) leads to eq 4:

$$K(T) = \exp(-\Delta H^\circ/RT) \exp(\Delta S^\circ/R) \quad (3)$$

$$\ln \{A/[A_M - A]p\} = (-\Delta H^\circ/RT) + (\Delta S^\circ/R) \quad (4)$$

When the left-hand side of eq 4 is plotted against the reciprocal of the temperature, the standard adsorption enthalpy, ΔH° , and entropy, ΔS° , can be derived.

Values of integrated band intensity obtained after computer resolution of the variable-temperature IR spectra depicted in Figure 4 were used to obtain the linear plots shown in Figure 5. Note that the needed values of A_M , for which only an approximation was experimentally known, were chosen as those giving the best linear fit of eq 4 for the whole set of experimental data, following the procedure described elsewhere.³⁵ From the linear plots in Figure 5, the standard adsorption enthalpy obtained for the monocarbonyl species giving rise to the IR absorption band at 2179 cm^{-1} was $\Delta H^\circ = -33.5$ kJ/mol, while for the isocarbonyl species (band at 2110 cm^{-1}) the value of $\Delta H^\circ = -28.5$ kJ/mol was obtained. The bridged $\text{Na}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{Na}^+$ species (formed on dual-cation sites) showed $\Delta H^\circ = -35.8$ kJ/mol. The estimated error limits in the experimentally determined ΔH° values are about ± 2 kJ/mol. The linear plots in Figure 5 were also used to obtain the corresponding values of standard adsorption entropy. ΔS° was found to be -154 and

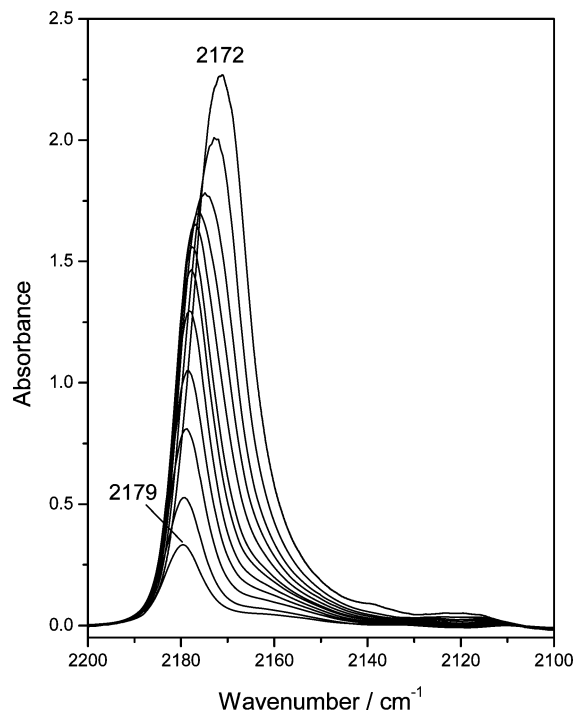


Figure 6. Red shift of the main IR absorption band, in the CO/Na-ZSM-5 system upon increasing CO dose at 77 K.

-136 J/(mol·K) for (C-down) monocarbonyls and (O-down) isocarbonyls, respectively, and -156 J/(mol·K) for the bridged CO complex. The estimated error limits for these ΔS° values are about ± 10 J/(mol·K).

To conclude this section, it should be added that (according to calculations) formation of dicarbonyls, and also monocarbonyls having a smaller interaction energy (and C–O stretching frequency) than those giving rise to the band at 2179 cm^{-1} , should be expected for increasing CO coverage. Figure 6 depicts a series of spectra obtained for successive CO doses at 77 K, clearly showing that the band initially appearing at 2179 cm^{-1} gradually shifts to lower wavenumbers (down to 2172 cm^{-1}) upon increasing CO dose. However, since this shift is likely to involve formation of both less stable monocarbonyls and dicarbonyls, it was not possible to make (from the experimental side) a quantitative assessment of the enthalpy change involved on each of those processes. In fact, for the variable-temperature IR spectra shown in Figure 4, surface coverage was deliberately kept small ($\theta < 0.35$) in order to avoid complications due to formation of dicarbonyl species.

3.2.2. CO Adsorption on K-ZSM-5. Figure 7 shows variable-temperature FTIR spectra of CO adsorbed (at a low coverage) on K-ZSM-5. Distinctive IR absorption bands are seen at 2164, 2150, and 2117 cm^{-1} . By analogy with the CO/Na-ZSM-5 system, and also following literature reports,³⁶ the band at 2164 cm^{-1} is assigned to the C–O stretching mode of (C-down) monocarbonyl species formed on single K^+ ions, while that at 2117 cm^{-1} corresponds to the same mode of (O-down) isocarbonyl species. The band at 2150 cm^{-1} should be assigned to the C–O stretching mode of bridged $\text{K}^+\cdots\text{CO}\cdots\text{K}^+$ complexes formed on dual-cation sites. When a large dose of CO was adsorbed on K-ZSM-5, a red shift (by about 3 cm^{-1}) of the band at 2164 cm^{-1} was observed (spectra not shown in Figure 7). Such a shift would be expected from formation of dicarbonyl species, as already pointed out for the CO/Na-ZSM-5 system.

After computer resolution of the variable-temperature spectra shown in Figure 7 and determination of the corresponding

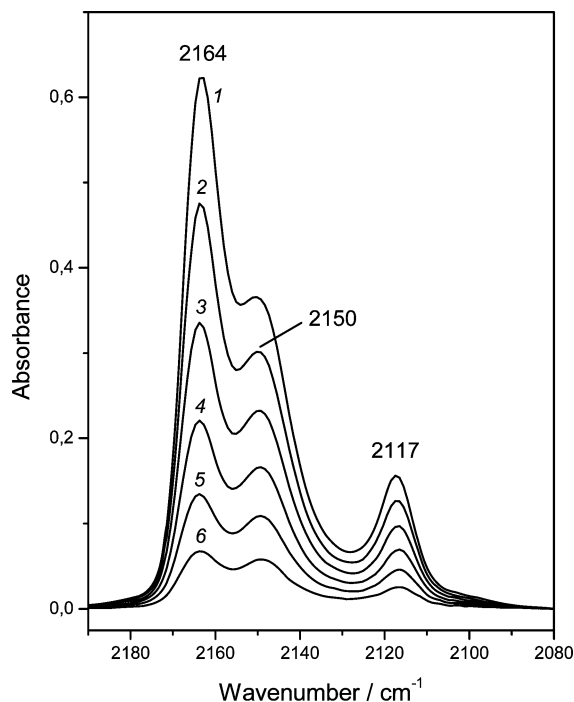


Figure 7. Variable-temperature FTIR spectra (zeolite blank subtracted) of CO adsorbed on K-ZSM-5 (Si/Al = 13.5:1). Temperature (in kelvins) and equilibrium pressure (Torr, in parentheses) were as follows: 1, 187 (3.46); 2, 197 (4.34); 3, 207 (5.18); 4, 217 (5.91); 5, 227 (6.51); 6, 242 (7.07).

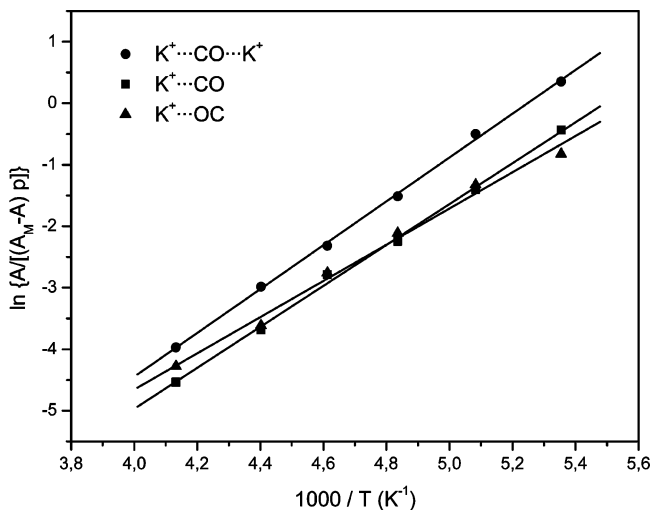


Figure 8. Plot of the left-hand side of eq 4 against the reciprocal of temperature for the IR absorption bands (Figure 7) at 2150 (●, K⁺...CO...K⁺), 2164 (■, K⁺...CO), and 2117 cm⁻¹ (▲, K⁺...OC).

integrated intensity for each band, the linear plots depicted in Figure 8 were obtained. It should be noted that (in this case) the ¹³CO counterpart of the band at 2163 cm⁻¹ (*A*₂₁₆₃) occurs in the same frequency region covered by the band at 2117 cm⁻¹. For this reason the integrated intensity of this latter band was corrected by subtracting 1% of the corresponding *A*₂₁₆₃ value.

From the linear plots in Figure 8, the standard adsorption enthalpy obtained for the monocarbonyl species (band at 2164 cm⁻¹) was $\Delta H^\circ = -28.2(\pm 2)$ kJ/mol, while for the isocarbonyl species (band at 2117 cm⁻¹) a value of $\Delta H^\circ = -24.5(\pm 2)$ kJ/mol was obtained. For the bridged CO species (dual-site band at 2150 cm⁻¹) the corresponding value is $\Delta H^\circ = -31.6(\pm 2)$ kJ/mol. Standard adsorption entropy, ΔS° , was found to be $-153(\pm 10)$ and $-137(\pm 10)$ J/(mol·K) for (C-down) monocarbonyls and (O-down) isocarbonyls, respectively, and $-162(\pm 10)$

J/(mol·K) for the bridged CO complex. It should be noted that, for each of the adsorbed CO species, adsorption enthalpy is significantly smaller for K-ZSM-5 as compared to Na-ZSM-5. This fact, which reflects the smaller polarizing power of the K⁺ ion, was also observed in previous studies of CO adsorption on Na-FER⁷ and K-FER.⁶

4. Discussion

Calculated and experimental results for CO on Na-ZSM-5 are in good agreement regarding both C–O stretching frequencies and adsorption enthalpies. For the monocarbonyl (at the low coverage range) the observed frequency (at the low coverage range) is 2179 cm⁻¹, to be compared with 2184 cm⁻¹ calculated for intersection sites and 2177–2181 cm⁻¹ calculated for channel-wall sites. Experimentally determined adsorption enthalpy for this species (-33.5 kJ/mol) falls in the range of calculated values (starting at -29 kJ/mol for channel wall sites and going up to -37 kJ/mol for intersection sites). For CO adsorption complexes on dual-cation sites, calculations give ν_{CO} in the range 2152–2162 cm⁻¹ and adsorption enthalpies -36 kJ/mol; these values are very close to the corresponding experimentally derived results of 2155 cm⁻¹ and -36 kJ/mol. Hence, this band can be confidently assigned to the bridged CO complex. Further support comes from the spectra shown in Figure 9A, which were obtained (at 77 K) for CO adsorbed on two Na-ZSM-5 samples having widely different Si/Al ratios. It is clearly seen that the sample having Si/Al = 13.5 shows a significantly more pronounced shoulder in the region of bridged CO complex than the sample having Si/Al = 30, as expected. For the isocarbonyl complexes, calculations give the adsorption enthalpies -26 and -24 kJ/mol for intersection and channel-wall sites, respectively, and ν_{CO} 2104 cm⁻¹. This is, again, in good agreement with the experimentally determined adsorption enthalpy of $-28.5(\pm 1)$ kJ/mol, and CO stretching frequency (for low coverage) of 2110 cm⁻¹.

In contrast to Na-ZSM-5, where the IR absorption band corresponding to the bridged CO complexes appears only as a shoulder at the low-frequency side of the main absorption band, in the case of K-ZSM-5 the band corresponding to the bridged CO complex (dual sites) is well developed and shows a distinct maximum at 2150 cm⁻¹, as seen in Figure 7. Corresponding frequency values for monocarbonyl and isocarbonyl species are 2164 and 2115 cm⁻¹, respectively. From variable-temperature IR spectra adsorption enthalpy was found to be -28 , -32 , and $-24(\pm 1)$ kJ/mol for the monocarbonyl, the bridged CO species, and the isocarbonyl, respectively. Note that, as observed for Na-ZSM-5, the intensity of the band at 2150 cm⁻¹ (bridged CO complexes) markedly increases with decreasing Si/Al ratio (Figure 9B).

For the three types of CO adsorption complexes (monocarbonyl, bridged CO, and isocarbonyl), the experimental adsorption enthalpies are found to be systematically smaller for K-ZSM-5 than for Na-ZSM-5, as expected. The same trend was also found for CO adsorbed on K-FER as compared to CO adsorbed on Na-FER.^{6,7} The results shown here for Na-ZSM-5 and K-ZSM-5, together with those obtained previously (using the same level of theory and experiments) for Na-FER⁷ and K-FER,⁶ can be understood in terms of the recently proposed concept of vibrational dynamics of adsorbed molecules in zeolites.³⁴ According to this concept, the observed vibrational frequency of adsorbed CO results from a combination of the effect from bottom and the effect from top.

“Effect from bottom” reflects the coordination environment of the metal cation (cation coordination with the framework

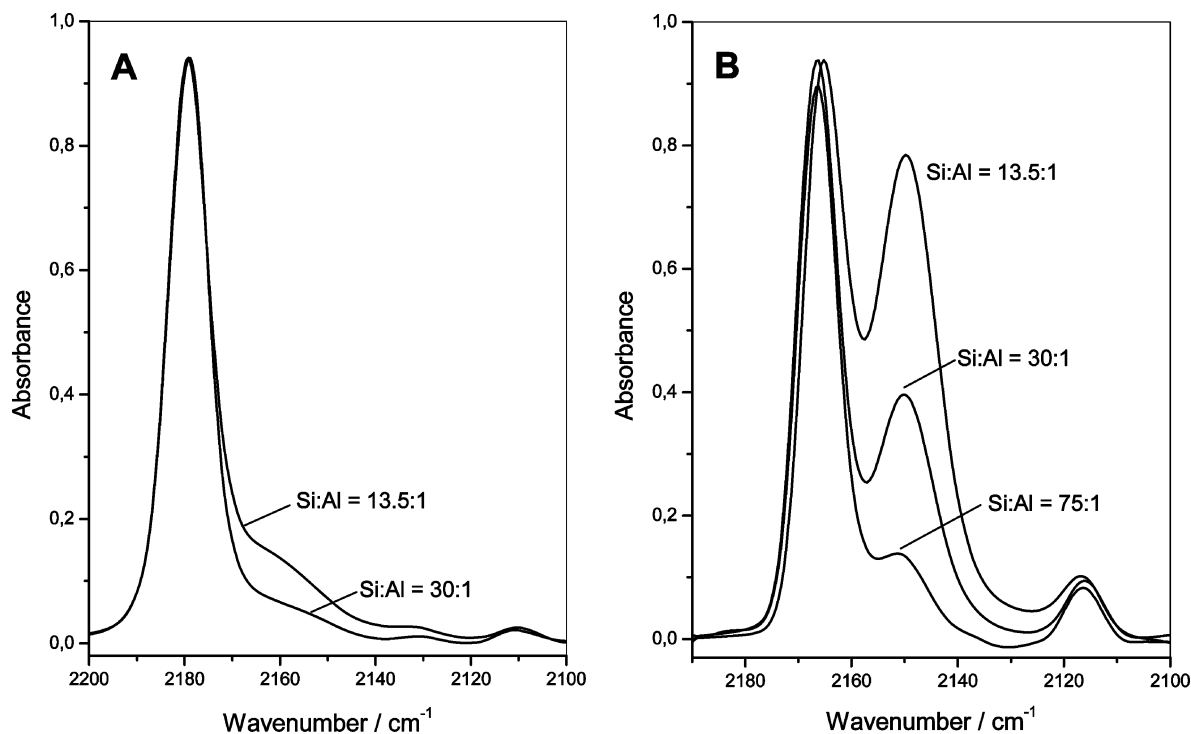


Figure 9. IR spectra of CO adsorbed, at 77 K, on (A) Na-ZSM-5 and (B) K-ZSM-5 samples having different Si:Al ratios.

and accessibility of the site). With increasing cation–framework coordination, the interaction with CO becomes weaker and ν_{CO} becomes lower; this effect is expected to be larger for smaller cations. The data reported in Table 2 for the CO/Na-ZSM-5 system show that carbonyl complexes formed on the intersection sites have up to 7 cm^{-1} higher frequency and they are up to 8 kJ/mol more stable than complexes formed on the channel wall sites. These computational results are consistent with the experimental spectra obtained for increasing CO coverage (Figure 6) showing a shift of the main CO stretching band from 2179 to 2172 cm^{-1} upon increasing CO dosis at 77 K; this band shift is due to the population of less stable sites on the channel wall and also due to the formation of dicarbonyl complexes. Note that such a large shift of main-band maximum upon increased CO coverage was not observed for other Na- and K-zeolites. The IR spectra of CO on K-ZSM-5 recorded at 77 K showed only $4\text{--}5\text{ cm}^{-1}$ shift upon increasing CO coverage; a shift smaller than 5 cm^{-1} was also observed for CO adsorbed on Na-FER and K-FER, in agreement with frequencies calculated for intersection and channel wall sites in these zeolites.^{6,7} All these effects can be consistently understood in terms of differences in M^+ coordination. The Na^+ cation at the intersection site is coordinated to only two oxygen atoms of the framework (Figure 2), while the cation at the channel wall site is coordinated to at least three framework oxygens. In addition, cations at the intersection sites are located at the open space of the channel crossing (and thus easily accessible), while cations on the channel wall sites are located closer to the zeolite channel wall; and these differences in coordination explain the difference in corresponding CO stretching frequencies and interaction energies. Note that in Na-FER⁷ the experimentally determined ν_{CO} was 2175 cm^{-1} , 4 cm^{-1} less than that found for Na-ZSM-5. Calculated frequencies for the monocarbonyl in Na-FER were found to be in the range of $2174\text{--}2178\text{ cm}^{-1}$, to be compared with the frequency range $2177\text{--}2184\text{ cm}^{-1}$ for monocarbonyls in Na-ZSM-5 (Table 2). Differences in ν_{CO} observed upon comparison of Na-ZSM-5 with Na-FER are also due to the different coordination of the Na^+ cation with framework oxygen

atoms; in Na-FER there are no cation sites where the Na^+ cation is coordinated to only two framework oxygen atoms.⁷ For the same reasons, the calculated and experimental adsorption enthalpies (for monocarbonyls) are lower in Na-FER than in Na-ZSM-5 (-30.5 and -33.5 kJ/mol , respectively, for the experimental values). Similar differences were found when Li-FER and Li-ZSM-5 zeolites were compared.³⁷ Calculations show that, for intersection sites in Na-ZSM-5, the adsorption enthalpy (-36 kJ/mol) is larger than that for the channel-wall sites (about -30 kJ/mol). The experimentally determined value (-33.5 kJ/mol) should correspond mainly to CO adsorption on the intersection sites, since it was derived from spectra corresponding to a coverage range up to 0.35 of a monolayer only. Similarly, for intersection sites, calculations predict higher ν_{CO} (2184 cm^{-1}) than for channel wall sites ($2177\text{--}2181\text{ cm}^{-1}$).

The differences between intersection and channel wall sites are less pronounced in K-zeolites than in Na-zeolites. This is due to the fact that site-specificity of the effect from bottom decreases with increasing cation size;³⁴ in addition, the larger K^+ cation is located further above the channel wall than Na^+ ,³⁸ which makes differences of accessibility to intersection and to channel wall sites smaller.

“Effect from top” reflects the interaction of CO either with the channel wall (resulting in a blue shift of ν_{CO} that usually is not site-specific; for details see refs 6 and 34) or with the secondary extraframework cation. Interaction with the secondary M^+ cation—resulting in a decrease of ν_{CO} —is behind the IR band centered at 2155 and 2150 in CO/Na-ZSM-5 and CO/K-ZSM-5, respectively. A remarkable difference between Na-ZSM-5 and K-ZSM-5 is that for the same Si/Al ratio the band due to bridged CO complexes is much more intense in the case of K-ZSM-5. One of the reasons for this difference is that the optimum cation–cation distance in a dual-cation site is larger in the case of potassium than for sodium (7.5 and 6.5 \AA , respectively).³⁴ This larger optimum distance for the K^+ dual site would (statistically) make available more dual sites in K-ZSM-5 than in Na-ZSM-5. In addition, due to their larger size, the K^+ cations are more exposed to the free space in the

channel system than Na⁺ cations;³⁹ also, K⁺ cations were shown to have a larger preference for intersection sites than Na⁺ cations.¹⁴ For these reasons, formation of the bridged CO complex would be expected to be more favorable in the case of K-ZSM-5.

5. Conclusions

Carbon monoxide adsorption on the zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5 was investigated by combining variable-temperature FTIR spectroscopy with calculations performed at the periodic DFT level. The IR spectra of CO adsorbed on both Na- and K-ZSM-5 show three distinct features: a high-frequency (HF) band (2179 and 2164 cm⁻¹ for Na- and K-ZSM-5, respectively), a low-frequency (LF) band (2110 and 2117 cm⁻¹ for Na- and K-ZSM-5, respectively), and a band or shoulder at an intermediate frequency range (MF, 2155 and 2150 cm⁻¹ for Na- and K-ZSM-5, respectively). While the first two bands (HF and LF) were already well understood for most alkali-metal-exchanged zeolites,² the origin of the band at intermediate frequency range (MF band) was not hitherto fully understood. On the basis of a combination of experimental and theoretical investigations, we assign this MF band to linearly bridged CO adsorption complexes (Figure 3d) formed on dual-cation sites. The following arguments support this assignment: (i) For linearly bridged CO adsorption complexes, calculations show lower ν_{CO} and slightly higher adsorption enthalpy than for carbonyl complexes on isolated sites, in agreement with experimental data (MF vs HF bands). (ii) Intensity of MF band increases with decreasing Si/Al ratio. (iii) Intensity of MF band is higher for K-ZSM-5 than for Na-ZSM-5 zeolite samples having the same Si/Al ratio.

Linearly bridged CO adsorption complexes were recently identified in Na-FER and K-FER zeolites,^{6,7} and it is shown here that such complexes also form when CO is adsorbed on Na-ZSM-5 and K-ZSM-5. Thus, it is likely that formation of such bridged complexes (where CO interacts with a metal cation via the C-end and with another metal cation via the O-end) could well be a rather general phenomenon in alkali-metal-exchanged zeolites. The probability of formation of the bridged CO adsorption complexes depends on the Si/Al ratio of the zeolite, on the cation radius, and on the zeolite topology. In the case of aluminum-rich zeolites, formation of bridged CO adsorption complexes on dual-cation sites (or even on multiple-cation sites) is expected to be more predominant than formation of carbonyl species on isolated cation sites. In fact, the predominant role of dual- and multiple-cation sites was recently shown for the (Al-rich) zeolite 4A.⁴⁰

Acknowledgment. The Spanish MEC and FEDER funds are gratefully acknowledged for supporting work done at the UIB (Project MAT2005-05350). Work in Prague was supported by grants of GACR (203/06/0324), ME CR LC512, and project Z4 055 0506. Work in Pardubice was supported by grant of ME CR0021627501. Calculations were performed, in part, on MareNostrum supercomputer; the authors acknowledge the computer resources, technical expertise, and assistance provided by the Barcelona Supercomputing Center—Centro Nacional de Supercomputación. We also thank META Center in Brno for continuous computational support.

References and Notes

- Zecchina, A.; Arean, C. O. *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 187.
- Hadjivvanov, K. I.; Vayssilov, G. N. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307.
- Tsyganenko, A. A.; Platero, E. E.; Arean, C. O.; Garrone, E.; Zecchina, A. *Catal. Lett.* **1999**, *61*, 187.
- Knozinger, H.; Huber, S. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2047.
- Arean, C. O.; Manoilova, O. V.; Delgado, M. R.; Tsyganenko, A. A.; Garrone, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4187.
- Garrone, E.; Bulanek, R.; Frolich, K.; Arean, C. O.; Delgado, M. R.; Palomino, G. T.; Nachtigallova, D.; Nachtigall, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22542.
- Nachtigall, P.; Rodriguez Delgado, M.; Frolich, K.; Bulanek, R.; Turnes Palomino, G.; Lopez Bauca, C.; Otero Arean, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *106*, 162.
- Salla, I.; Montanari, T.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Busca, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 915.
- Salla, I.; Montanari, T.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Busca, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2526.
- Montanari, T.; Kozyra, P.; Salla, I.; Datka, J.; Salagre, P.; Busca, G. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 995.
- Treacy, M. M. J.; Higgins, F. M. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*; Elsevier: Amsterdam, 2001.
- Tsyganenko, A. A.; Storozhev, P. Y.; Arean, C. O. *Kinet. Catal.* **2004**, *45*, 530.
- Arean, C. O.; Manoilova, O. V.; Tsyganenko, A. A.; Palomino, G. T.; Mentrui, M. P.; Geobaldo, F.; Garrone, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1739.
- Kucera, J.; Nachtigall, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3311.
- Birch, F. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 809.
- Lermer, H.; Draeger, M.; Steffen, J.; Unger, K. K. *Zeolites* **1985**, *5*, 131.
- Nachtigallova, D.; Nachtigall, P.; Sierka, M.; Sauer, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 2019.
- Puhler, P.; Holthausen, M. C.; Nachtigallova, D.; Nachtigall, D.; Sauer, J. *Chem.—Eur. J.* **2002**, *8*, 2099.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13115.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- Bloch, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- Bludsky, O.; Silhan, M.; Nachtigallova, D.; Nachtigall, P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10381.
- Bludsky, O.; Silhan, M.; Nachtigall, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9298.
- Nachtigallova, D.; Nachtigall, P.; Bludsky, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5580.
- Bulanek, R.; Drobná, H.; Nachtigall, P.; Rubes, M.; Bludsky, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5535.
- Loffreda, D.; Simon, D.; Sautet, P. *Surf. Sci.* **1999**, *425*, 68.
- Sauer, J.; Sierka, M. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1470.
- Arean, C. O.; Tsyganenko, A. A.; Platero, E. E.; Garrone, E.; Zecchina, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3161.
- Lupinetti, A. J.; Fau, S.; Frenking, G.; Strauss, S. H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9551.
- Goldman, A. S.; Krogh-Jespersen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12159.
- Nachtigallova, D.; Bludsky, O.; Arean, C. O.; Bulanek, R.; Nachtigall, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4849.
- Garrone, E.; Arean, C. O. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 846.
- Manoilova, O. V.; Mentrui, M. P.; Palomino, G. T.; Tsyganenko, A. A.; Arean, C. O. *Vibr. Spectrosc.* **2001**, *26*, 107.
- Nachtigall, P.; Frolich, K.; Drobná, H.; Bludsky, O.; Nachtigallova, D.; Bulanek, R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11353.
- Arean, C. O.; Nachtigallova, D.; Nachtigall, P.; Garrone, E.; Delgado, M. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1421.
- Kucera, P.; Nachtigall, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1848.
- Arean, C. O.; Delgado, M. R.; Bauca, C. L.; Vrbka, L.; Nachtigall, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4657.
- Koningsveld, H. v.; Jansen, J. C.; Bekkum, H. v. *Acta Crystallogr.* **1987**, *7*, 564.

Variable-Temperature IR Spectroscopic and Theoretical Studies on CO₂ Adsorbed in Zeolite K-FER

Carlos Otero Areán,^[b] Montserrat Rodríguez Delgado,^[b] Gabriel Fiol Bibiloni,^[b] Ota Bludský,^[c] and Petr Nachtigall^{*,[a]}

Adsorption of CO₂ in K-FER zeolite is investigated by a combination of variable-temperature IR spectroscopy and periodic DFT calculations augmented for description of dispersion interactions. Calculated adsorption enthalpies for CO₂ adsorption complexes on single extra-framework K⁺ sites and on dual-cation sites where CO₂ interacts simultaneously with two extra-framework K⁺ cations (−40 and −44 kJ mol^{−1}, respectively) are in excellent agreement with experimental values. The analysis of effects on the frequency of the asymmetric CO₂ stretching mode ν_3 shows that polarization of CO₂ by the K⁺ cation leads to an increase in ν_3 , while the interaction of CO₂ with the zeo-

lite framework leads to a decrease in ν_3 . In the case of K-FER, the latter effect is slightly larger than the former, and thus a small redshift in ν_3 results (−3 cm^{−1} with respect to free CO₂). For adsorption complexes on dual K⁺ sites, where CO₂ interacts with one K⁺ cation on each end of the molecule, the polarization of CO₂ molecules on both sides results in a blueshift of ν_3 . The origin of the redshift in ν_3 when CO₂ is adsorbed in purely siliceous FER is also investigated computationally. Calculations show that the dispersion interaction does not affect the vibrational frequency of adsorbed CO₂.

1. Introduction

Current concern about the increasing level of carbon dioxide in the atmosphere has prompted intensive research on cost-effective means for carbon dioxide capture and storage (CCS).^[1] At present, the technology available for removing CO₂ from the flue gases of power stations fueled by coal or natural gas involves the use of liquid amine-based chemical absorbents, but this technology is energy-intensive and expensive.^[2–4] Besides, currently used alkanolamines pose some corrosion problems and also environmental hazards derived from waste processing.^[5] To overcome the drawbacks of liquid amines, several types of porous adsorbents that can reversibly capture and release CO₂ (in temperature- or pressure-swing cycles) are currently under active investigation. Aside from CCS, improved CO₂ adsorbents could find several other practical applications, such as removal of CO₂ from natural gas to improve its energy density^[6] and purification of breathing air (e.g., in submarines and spacecraft for long-term space missions).^[7]

Among prospective porous solids for reversible CO₂ adsorption, metal–organic frameworks (MOFs) and related compounds,^[8–14] porous carbons,^[15–19] and zeolites^[20–32] are the main types receiving current attention. For several reasons, zeolites are particularly well suited for fundamental studies aimed at detailed understanding of the gas–solid interactions that dictate adsorption thermodynamics, which is a main factor determining adsorbent performance: 1) zeolites have well-defined (and known) crystal structures, 2) they can easily undergo cation exchange, and 3) zeolites display a wide topological variety. Taken together, this range of properties facilitates systematic studies aimed at understanding the role played by each of the several factors. On the applications side, the main merits of zeolites as potential CO₂ (reversible) adsorb-

ents are relatively high chemical and thermal stability, safety of use, and low price.

Carbon dioxide adsorption in protonic^[33] and alkali metal cation-exchanged ferrierites^[34,35] has been the subject of several recent reports, which dealt mainly with CO₂ adsorption capacity and with overall gas–solid interaction energy, frequently in relation to the Si:Al ratio of the zeolite framework. However, the structure of adsorption complexes, the specific interaction energy of CO₂ with (possible) different types of cation sites present in the zeolite, and the corresponding effect on characteristic vibrational frequencies were not treated in much detail so far. We report herein on a detailed investigation on the interaction of adsorbed CO₂ with a K-FER zeolite having an Si:Al ratio of 27.5:1. Variable-temperature infrared (VTIR) spectroscopy was used to obtain the spectroscopic signature of the adsorption complexes, as well as to determine the corresponding standard adsorption enthalpy and entropy that characterize

[a] Prof. Dr. P. Nachtigall
Department of Physical and Macromolecular Chemistry
Faculty of Science, Charles University in Prague
Hlavova 2030, 12840, Praha 2 (Czech Republic)
Fax: (+420) 224919752
E-mail: petr.nachtigall@molecular.cz

[b] Prof. Dr. C. Otero Areán, Dr. M. Rodríguez Delgado, G. Fiol Bibiloni
Departamento de Química
Universidad de las Islas Baleares
E-07122 Palma de Mallorca (Spain)

[c] Dr. O. Bludský
Center for Biomolecules and Complex Molecular Systems
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
Academy of Science of the Czech Republic
Flemingovo nám 2, 166 10 Praha 6 (Czech Republic)

the thermodynamics of the CO₂ adsorption process. Density functional calculations on a periodic model of the zeolite augmented for dispersion interactions (DFT/CC method^[36]) were performed in order to 1) determine the effect of dispersion forces on the geometry of the corresponding CO₂ adsorption complexes, their binding energy, and their vibrational dynamics and 2) compute the most characteristic stretching frequency of each type of adsorption complex, while taking into account detailed analysis of the effects of vibrational dynamics. Conclusions are based on a combined analysis of experimental results and theoretical calculations.

Experimental and Computational Section

Experimental Details: A sample of ferrierite in the ammonium form (NH₄-FER) having a nominal Si:Al ratio of 27.5:1 was obtained commercially. A potassium-exchanged sample with 100% degree of exchange was obtained by repeated ion exchange with a 0.5 M solution of potassium nitrate. Powder X-ray diffraction of the exchanged sample showed high crystallinity, and all diffraction lines could be assigned to the expected FER-type structure.^[37] Complete ion exchange was checked by the absence of IR absorption bands corresponding to the ammonium ion or the Brønsted acidic Si(OH)Al group after thermal treatment at 700 K for 3 h under dynamic vacuum.

For VTIR spectroscopy, a thin self-supported wafer of the K-FER sample was prepared and activated by heating at 700 K for 3 h under dynamic vacuum (residual pressure < 10⁻⁴ mbar) inside a home-made IR cell^[38,39] that allowed in situ thermal treatment, gas dosage, and VTIR spectroscopy to be carried out. After thermal activation of the zeolite wafer, the cell was dosed with 0.05 mbar of helium (to improve thermal contact between the cell body and the sample wafer) and cooled. After recording the sample background spectrum the cell was dosed with CO₂ and closed, and a series of IR spectra was recorded within the temperature range of 260–310 K, while simultaneously registering temperature and gas equilibrium pressure inside the cell. Pressure correction (for helium inside the cell) was determined from a calibration plot as described elsewhere.^[40] Transmission FTIR spectra were recorded at 3 cm⁻¹ resolution on a Bruker IFS66 spectrometer; 64 scans were accumulated for each spectrum.

Methods of Calculation: Calculations were carried out by using a periodic model of the orthorhombic unit cell (UC) of ferrierite having the composition Al_nSi_{36-n}O₇₂ (n = 1, 2). The cell volume optimized previously^[41] was used. Some calculations with double UC were also performed. The CO₂ adsorption complexes on the most stable K⁺ sites in the vicinity of each of four distinguishable framework Al positions (determined previously^[42]) were investigated. The following K⁺ sites were considered (Figure 1): I2/T2 and I2/T4 in the 8-R window on the intersection of perpendicular (P) and main (M) channels, M7/T3 in the M channel, and P8/T1 in the P cage (for details on site notation see ref. [41]).

Calculations were performed by using a periodic DFT model implemented in the VASP program suite;^[43,44] PBE exchange correlation functional,^[45] the projector augmented wave approximation (PAW) of Blöchl,^[46,47] and the plane-wave basis set with kinetic energy cutoff of 400 eV were used. The Brillouin-zone sampling was restricted to the Γ -point.

Geometry optimization and calculations of vibrational frequencies and adsorption enthalpies were carried out with the DFT/CC method recently developed by some of us.^[36,48] The method is

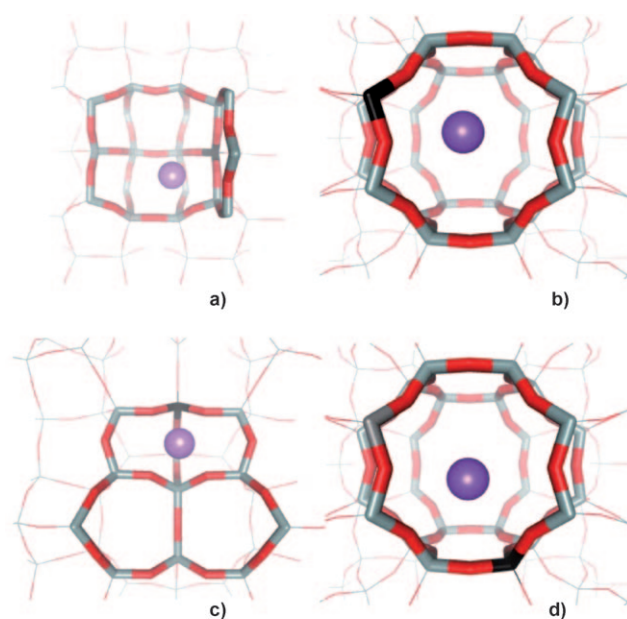


Figure 1. The most stable K⁺ sites in the vicinity of Al in T1–T4 framework positions in FER. a) P8/T1 site, where K⁺ is located in the FER cage. b) I2/T2 site, where K⁺ is in the 8-R window at the intersection of M and P channels. c) M7/T3 site, where K⁺ is located in the main channel. d) I2/T4 site, where K⁺ is located in the 8-R intersection window. Framework O, Si, and Al atoms are depicted in red, gray, and black, respectively, and the K⁺ cation is shown as a violet ball.

based on the pairwise representability of the DFT error $\Delta E_{\text{DFT/CC}}$, defined as the difference between the precise CCSD(T) and DFT interaction energies. The correction functions for CO₂ interaction with zeolites can be found in the ESI of ref. [33] together with more details about application of this method to adsorption on zeolites. The zero-point vibrational energy corrections ($\Delta ZPVE$) were evaluated within the harmonic approximation considering nine degrees of freedom for the CO₂ molecule; the second derivatives were calculated numerically by using ± 0.005 Å displacements.

The reliability of PBE for the description of vibrational dynamics of CO₂ was investigated on a set of small systems including K⁺CO₂, F⁻K⁺CO₂, K⁺CO₂...OH₂, F⁻K⁺CO₂...OH₂, and H₂O...CO₂...OH₂. Vibrational frequencies were calculated at the coupled cluster level, explicitly accounting for single and double excitations and treating triple excitation at the level of perturbation theory [CCSD(T)] and at the PBE level. A combination of CVQZ and cc-pVQZ basis sets (denoted as VQZ basis set) for K and other atoms was used.^[49,50] The counterpoise correction method was used for the basis set superposition error elimination. Calculations on small cluster models were performed with Molpro09.^[51]

2. Results

2.1. VTIR Spectroscopy

Representative VTIR spectra in the ν_3 region (asymmetric stretching) of CO₂ adsorbed on the K-FER sample are depicted in Figure 2. The two distinct IR absorption bands at 2346 and 2355 cm⁻¹ clearly correspond to two different types of CO₂ adsorption complexes: a major species at 2346 cm⁻¹ and a less abundant one at 2355 cm⁻¹. To facilitate understanding, an isothermal (room temperature) series of IR spectra at increasing

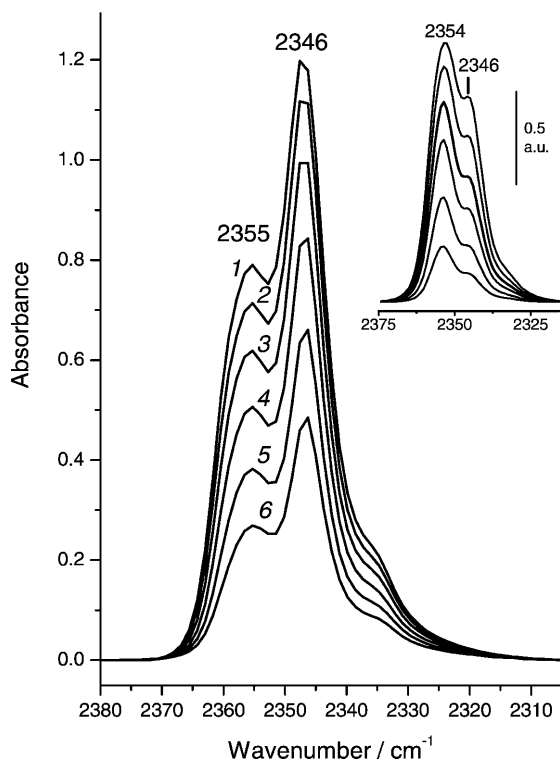


Figure 2. Representative VTIR spectra (ν_3 region) of CO₂ adsorbed on K-FER (Si:Al = 27.5:1). Temperature [K] and equilibrium pressure [mbar] (in parentheses) as follows: 1, 268 (0.21); 2, 274 (0.28); 3, 279 (0.34); 4, 285 (0.41); 5, 292 (0.49); 6, 301 (0.50). The zeolite blank spectrum was subtracted. The inset shows IR spectra of increasing doses of CO₂ adsorbed on K-FER (Si:Al = 8.6:1) at room temperature.

CO₂ dosage was also recorded on a K-FER zeolite sample having a nominal Si:Al ratio of 8.6:1 (inset in Figure 2). The lower Si:Al ratio, which results in a higher concentration of K⁺ ions, increases the relative population of the adsorbed species giving rise to the IR absorption band at 2355 cm⁻¹. This provides strong support for assigning the band at 2355 cm⁻¹ to CO₂ adsorption complexes formed on dual K⁺ sites, which have the CO₂ molecule bridging two K⁺ sites. Consequently, the band at 2346 cm⁻¹ should correspond to adsorption complexes formed on single sites (which are expected to have a larger population, compared to that of dual sites, in the high-silica zeolite). Further discussion is given below. Compared to the corresponding gas-phase value of CO₂ ($\nu_3 = 2349.3$ cm⁻¹), one of the IR absorption bands in Figure 2 is redshifted (by -3 cm⁻¹) and the other blueshifted. However, carbon dioxide confined in the pores of silicalite (a purely siliceous MFI-type zeolite) is known to show the ν_3 mode at a frequency 8 cm⁻¹ lower than that of free CO₂, that is, $\nu_3 = 2341$ cm⁻¹.^[52] Taking this value as reference, the two adsorbed CO₂ species in K-FER (Figure 2) are blueshifted, by 5 and 14 cm⁻¹, respectively.

As discussed in detail elsewhere,^[53,54] a series of IR spectra obtained over a sufficiently large temperature range, while simultaneously recording temperature and equilibrium pressure of a physisorbed gas, enables calculation of the standard adsorption enthalpy ΔH^0 and entropy ΔS^0 by the VTIR method.^[53,55] Here, the integrated absorbance A of a character-

istic IR absorption band of the gas adsorption complex, temperature T , and equilibrium pressure p are taken to be interrelated by a Langmuir-type equation that, when combined with the van't Hoff equation relating equilibrium constant to enthalpy and entropy, leads to Equation (1):

$$\ln \left[\frac{A}{(A_M - A)p} \right] = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1)$$

where A_M is the absorbance corresponding to maximum coverage. Following determination of relative band intensity (from integrated IR absorbance) as a function of temperature and equilibrium pressure, Equation (1) gives direct access to the standard adsorption enthalpy and entropy.

After computer resolution and determination of the integrated intensity of each of the two bands shown in Figure 2, the (van't Hoff) plots of the left-hand side of Equation (1) against the reciprocal of the temperature were obtained (Figure 3). From these linear plots, $-\Delta H^0$ values of 40 and 43 kJ mol⁻¹

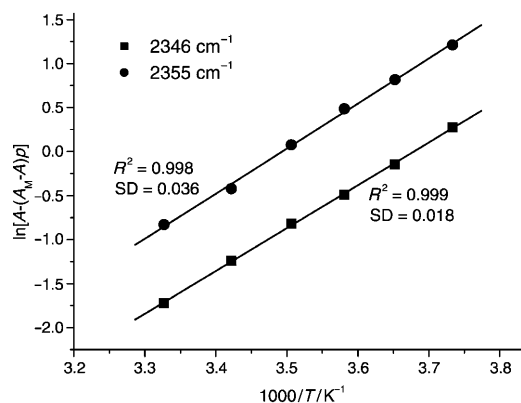


Figure 3. Van't Hoff plots obtained for the adsorption complexes giving the IR absorption bands at 2346 and 2355 cm⁻¹. R : linear regression coefficient; SD: standard deviation.

were obtained for the adsorbed species giving rise to the bands at 2346 and 2355 cm⁻¹, respectively. The corresponding ΔS^0 values are -148 (band at 2346 cm⁻¹) and -152 J mol⁻¹ K⁻¹ (band at 2355 cm⁻¹). Estimated error limits are ± 2 kJ mol⁻¹ for enthalpy and ± 10 J mol⁻¹ K⁻¹ for entropy. The fact that neither ΔH^0 nor ΔS^0 values for CO₂ adsorption on single and on dual K⁺ sites differ much among themselves would favor potential use of the zeolite in CCS, since the temperature (or pressure) swing for adsorption/desorption cycles would not need to cover a large range.

2.2. Calculations of Adsorption Enthalpies

The geometry of CO₂ adsorption complexes was optimized at the DFT/CC level for the most stable K⁺ sites in the vicinity of each of four distinguishable framework Al positions (Table 1). The most stable adsorption complex is formed on K⁺ in P8/T1 site; note that the increased stability of this complex is due to

Table 1. Calculated characteristics of CO ₂ adsorption complexes in K-FER.								
K ⁺ site ^[a]	CO ₂ Location ^[b]	r(K...O) ^[c]	E _{DFT} ^[d]	E _{DFT/CC} ^[d]	ΔE _{DFT/CC} ^[d]	ω ₃ ^[e]	Δω ₃ ^[e]	−ΔH ⁰ ^[d]
P8/T1	8-R	2.90	−13.9	−44.2	−30.3	2376	10	40.9
I2/T2	M	2.85	−22.0	−41.5	−19.5	2376	9	40.0
	P	2.82	−20.9	−41.7	−20.9	2379	12	40.6
M7/T3 ^[f]	M	2.76	−16.6	−42.6	−26.0	2377	11	39.8
I2/T4	M	2.83	−20.4	−40.0	−19.6	2376	9	38.1
	P	2.84	−18.4	−36.9	−18.5	2374	8	35.9
I2/T2–I2/T2 (R _{K...K} =7.77 Å)	M	2.82, 2.82	−25.4	−45.2	−19.8	2393	26	43.7

[a] For cation-site notation, see Methods of Calculation and Figure 1. [b] CO₂ in main channel, FER cage, and 8-R intersection window is denoted M, P, and 8-R, respectively. [c] Distance [Å] between K⁺ and O atom of CO₂. [d] In kJ mol^{−1}. [e] In cm^{−1}. [f] Calculated with double UC.

the large DFT/CC contribution, while the DFT interaction energy is rather small (−14 kJ mol^{−1}, that is, only one-third of the overall interaction energy). The large dispersion stabilization observed for this adsorption complex (about 10 kJ mol^{−1} larger than for other CO₂ adsorption complexes, Table 1) is due to the fact that the carbon atom of the CO₂ molecule is located in the center of the 8-R intersection window, and thus both electrostatic and dispersion interactions with the surrounding framework oxygen atoms are maximized. The other CO₂ adsorption complexes in K-FER have ΔH⁰ values very similar to those of the P8/T1 complex (most of them within 1 kJ mol^{−1}), but the dispersion interaction accounts for about half of the overall interaction energy. An example of a CO₂ adsorption complex on the I2/T2 site is depicted in Figure 4 for CO₂ attached to K⁺ in the M channel. The geometry of the K⁺OCO complex is linear in order to maximize the electrostatic interaction between CO₂ and K⁺ and to minimize the repulsion between the O_{CO₂} atom and framework oxygen atoms of the 8-R ring.

The −ΔH⁰ values reported in Table 1 are up to 3 kJ mol^{−1} larger than corresponding values reported before,^[35] because previously the DFT/CC correction was applied only at the DFT optimized geometries. The DFT/CC correction, which accounts mostly for the dispersion interactions, is rather large for all complexes investigated here; it accounts for about 50% of the overall interaction energy and it reverses the relative stability of CO₂ adsorption complexes formed on different K⁺ sites. Nevertheless, the effect of dispersion interaction on the structure of adsorption complexes is rather minor. Taken on average, the calculated value of ΔH⁰ for CO₂ adsorption complexes formed on single sites practically coincides with that of −ΔH⁰=40 kJ mol^{−1} determined experimentally for the adsorbed species giving rise to the IR absorption band at 2346 cm^{−1}.

To understand the effect of the secondary K⁺ cation on the stability and vibrational dynamics of CO₂ in K-FER, the adsorption complex on the dual-cation site formed by two K⁺ cations in I2/T2 sites separated by 7.8 Å was investigated (Table 1). The structure of the CO₂ adsorption complex on the I2/T2–I2/T2 dual-cation site is very similar to that found for the CO₂ adsorption complex on the isolated I2/T2 site (Figure 4). The only

difference between adsorption complexes on I2/T2–I2/T2 dual site and on I2/T2 single site (where CO₂ is in the M channel) is the presence of a secondary K⁺ cation in I2/T2–I2/T2, which results in an increase in −ΔH⁰ of 4 kJ mol^{−1} and in an increase in Δω₃ (see below). Table 1 lists a value of −ΔH⁰=43.7 kJ mol^{−1} for the CO₂ complex on the dual site, which is very close to that of 43 kJ mol^{−1} experimentally determined for the species giving rise to the IR absorption band at 2355 cm^{−1}.

2.3. Calculated Frequency Shifts of Adsorbed CO₂

Calculated frequency shifts of the CO₂ asymmetric stretching mode are rather constant for all CO₂ adsorption complexes formed on the isolated K⁺ sites (8–12 cm^{−1}, Table 1). These frequency shifts are slightly different to those found at the DFT level (without considering the dispersion interaction) previously.^[35] Note, however, that part of this difference is due to the fact that in the present study a larger grid was used for evalua-

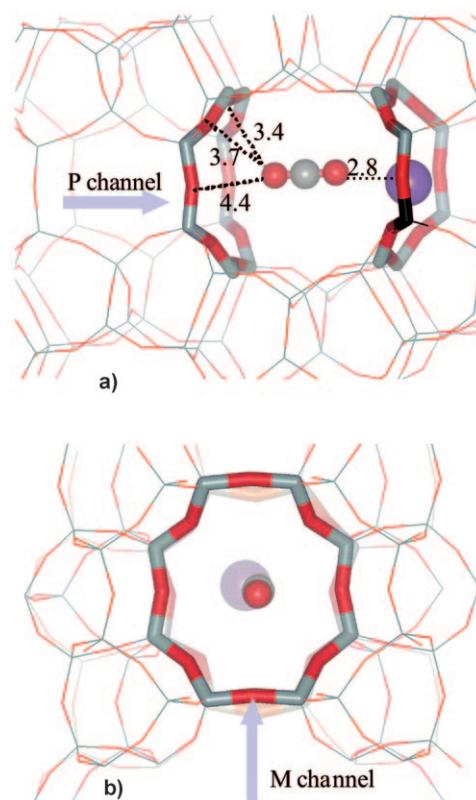


Figure 4. The I2/T2 CO₂ adsorption complexes in M channel viewed along the M and P channels (a and b, respectively). The distances between O_{CO₂} and K⁺ and between O_{CO₂} and framework O atoms are shown in angstrom. The coloring scheme of Figure 1 is adopted.

tion of numerical second derivatives; dispersion interactions accounted for herein result in a change in ω_3 frequency of only about 2 cm⁻¹. A significantly larger value of $\Delta\omega_3 = 26$ cm⁻¹ is reported here for the CO₂ adsorption complex formed on the dual site. While experimental and calculated adsorption enthalpies are in very good agreement, the calculated $\Delta\omega_3$ values are about 13 cm⁻¹ larger than experimental shifts. It is not expected that CO₂ stretching frequencies ω_3 calculated at the DFT level within the harmonic approximation closely match the corresponding experimental ν_3 values; however, the calculated frequency shifts due to CO₂ adsorption $\Delta\omega_3$ should not be too different from the corresponding experimentally observed $\Delta\nu_3$ values. However, while calculated $\Delta\omega_3$ values are at least +8 cm⁻¹, the maximum of the low-frequency band in IR spectra is redshifted by -3 cm⁻¹. Such a qualitative discrepancy between calculated and experimental shifts in CO₂ asymmetric stretching was also noted previously,^[55] but its origin has not yet been clarified. There are two possible reasons for such a discrepancy: 1) inaccuracy of the electronic structure calculations in the description of differences between the potential-energy surface (PES) of free CO₂ and the PES of CO₂ adsorption complexes, and 2) incorrect assumptions in the description of vibrational dynamics of adsorbed CO₂ (e.g., harmonic approximation). The reliability of the DFT method for precise description of the PES is analyzed in detail below.

2.3.1. Effect of CO₂ Polarization by the Metal Cation

The accuracy of DFT for calculating $\Delta\omega_3$ frequency shifts for CO₂ in interaction with extra-framework metal cations was investigated for a set of small model systems (Figure 5) for which both PBE and reliable CCSD(T) calculations were carried out with large VQZ basis set. For the free CO₂ molecule, the ω_1 , ω_2 , and ω_3 , harmonic CO₂ vibrational frequencies calculated at the CCSD(T)/VQZ level (1352, 671, and 2396 cm⁻¹, respectively) are in excellent agreement with the corresponding experimental values: 1354, 673, and 2397 cm⁻¹, respectively.^[56] Therefore, it is assumed that the CCSD(T)/VQZ level is adequate for reliable description of effects on CO₂ vibrational dynamics.

The effect on ω_3 due to the interaction with an extra-framework cation (represented by K⁺ CO₂ and F⁻K⁺CO₂) and with zeolite framework oxygen atoms (represented by H₂O molecules) are characterized by the corresponding $\Delta\omega_3$ values (Table 2). The $\Delta\omega_3$ value is defined as the difference between ω_3 calculated for a particular complex and ω_3 calculated (at the same level of theory) for free CO₂. Interaction of CO₂ with K⁺ and F⁻K⁺ leads to a blueshift in ω_3 of 15 and 12 cm⁻¹, respectively, at the CCSD(T)/VQZ level. This blueshift is perfectly reproduced at the

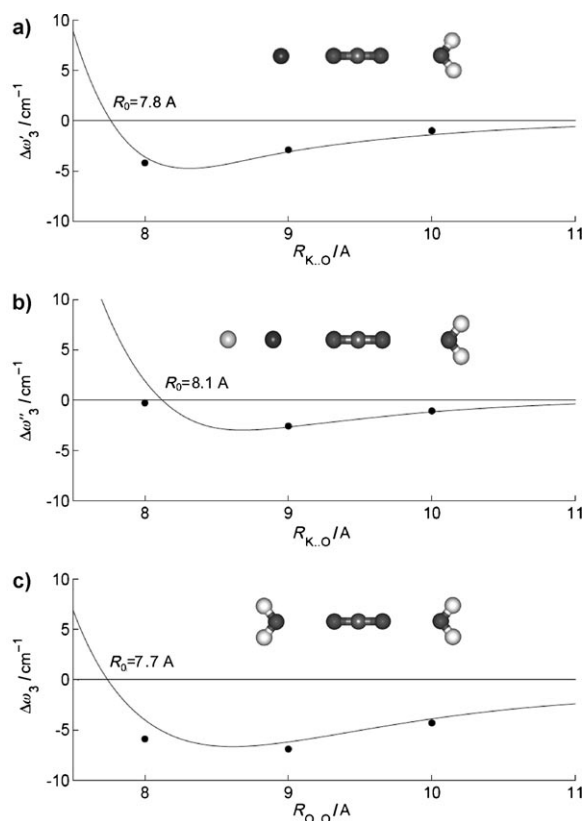


Figure 5. Changes in ω_3 frequency due to O···O interaction (modeled by CO₂ interacting with H₂O) at the PBE (solid line) and CCSD(T) (filled circles) levels. a) $\Delta\omega_3'$ as a function of K⁺ distance to the oxygen atom of the water molecule R_{K-O} , calculated as the difference between ω_3 values obtained for K⁺CO₂ and K⁺CO₂···OH₂ systems. b) $\Delta\omega_3''$ as a function of R_{K-O} , calculated as the difference between ω_3 values obtained for F⁻K⁺CO₂ and F⁻K⁺CO₂···OH₂ systems. c) $\Delta\omega_3$ as a function of the distance between two oxygen atoms of two H₂O molecules R_{O-O} , calculated as the difference between ω_3 values obtained for H₂O···CO₂···H₂O and free CO₂. R_0 is the distance at which the ω_3 shifts are exactly zero.

PBE/VQZ level (Table 2). The blueshift in ω_3 due to the interaction with K⁺ can be considered as a primary effect on the asymmetric stretching vibration of CO₂. In zeolites the CO₂ molecule interacts with an extra-framework cation (primary effect or effect from bottom, in the notation of ref. [57]), but

Table 2. Geometry of CO₂ (distances [Å]) and harmonic asymmetric stretching frequencies [cm⁻¹] calculated at the CCSD(T) and PBE levels for various model systems.^[a]

System	CCSD(T)			PBE		
	$r(\text{CO})$	ω_3	$\Delta\omega_3^{[b]}$	$r(\text{CO})$	ω_3	$\Delta\omega_3^{[b]}$
CO ₂	1.163	2396.1 ^[c]		1.170	2358.6	
K ⁺ CO ₂	1.175, 1.150	2410.7	14.6	1.181, 1.158	2373.6	15.0
K ⁺ CO ₂ ···H ₂ O (9 Å) ^[d]	1.176, 1.149	2407.8	11.7	1.183, 1.158	2370.5	11.9
FK CO ₂	1.167, 1.157	2402.8	6.7	1.174, 1.166	2363.6	5.0
FK CO ₂ ···H ₂ O (9 Å) ^[d]	1.169, 1.156	2400.2	4.1	1.176, 1.165	2360.9	2.3
H ₂ O···CO ₂ ···H ₂ O (9 Å) ^[e]	1.163	2389.2	-6.9	1.171	2352.4	-6.2

[a] All calculations performed with VQZ basis set (see Methods of Calculation for details). [b] Frequency shift with respect to free CO₂ frequency calculated at the corresponding level of theory. [c] Corresponding experimental value is 2397 cm⁻¹.^[56] [d] Distance between the K atom and the O atom of H₂O. [e] Distance between O atoms of two H₂O molecules.

due to the size of zeolite micropores the adsorbed CO₂ also interacts with the framework atoms at the opposite end of the CO₂ molecule (Figure 4); the interaction between the framework oxygen atoms and the O atom of CO₂ (O_{CO₂}) is of major importance. This interaction also affects the vibrational dynamics of CO₂ and it can be regarded as a secondary effect (effect from top). To verify that PBE can adequately describe this secondary effect, calculations for K⁺CO₂⋯H₂O and F⁻K⁺CO₂⋯H₂O models were performed (at both CCSD(T) and PBE levels) for different $r(\text{K}\cdots\text{O}_{\text{water}})$ distances (Figure 5 a and b). The secondary effect due to the repulsive interaction between the water molecule and CO₂ leads to negative values of $\Delta\omega_3$ for $r(\text{K}\cdots\text{O}_{\text{water}}) > R_0$, and to positive values of $\Delta\omega_3$ for $r(\text{K}\cdots\text{O}_{\text{water}}) < R_0$ (confinement effect). The secondary effect is exactly zero at $r(\text{K}\cdots\text{O}_{\text{water}}) = R_0$. The secondary effect on $\Delta\omega_3$ calculated at the PBE level is in good agreement with reference CCSD(T) results for $r(\text{K}\cdots\text{O}_{\text{water}}) > R_0$. For $r(\text{K}\cdots\text{O}_{\text{water}}) < R_0$ the discrepancy between PBE and CCSD(T) increases, but at $R_0 \approx 8 \text{ \AA}$ the distance between oxygen atoms is 2.9 \AA , while in K-FER the $r(\text{O}_F\cdots\text{O}_{\text{CO}_2})$ distances are larger than 3.4 \AA (see Figure 4). Thus, a small discrepancy between CCSD(T) and PBE $\Delta\omega_3$ values for $r(\text{K}\cdots\text{O}) < R_0$ is not relevant for CO₂ adsorption complexes in K-FER, and it should not influence the results reported for K-FER in Table 1.

In summary, all of the investigated effects on ω_3 calculated at the PBE level are in very good agreement with corresponding CCSD(T) results; small discrepancies found cannot explain the difference between calculated $\Delta\omega_3$ for K-FER and experimentally observed $\Delta\nu_3$. The accuracy of PAW and plane-wave basis set size was investigated in a similar manner (not reported), and the results are in very good agreement with PBE/VQZ results reported in Table 2 and Figure 5.

2.3.2. Effect of CO₂ Interaction with the Framework of Siliceous FER

It is well known^[52] that, on adsorption of CO₂ in a purely siliceous zeolite (silicalite), a redshift occurs in the asymmetric stretching frequency ($\Delta\nu_3 = -8 \text{ cm}^{-1}$), the mechanism of which has not been fully understood so far. Therefore, the interaction of CO₂ with purely siliceous FER (FER_{sil}) was investigated at the DFT and DFT/CC levels. Several local minima for the CO₂/FER_{sil} system were found; characteristics of the most stable structures found in the main channel (M), in the FER cage (P), and on the intersection of the main and the perpendicular channel (inside 8-R) are reported in Table 3 (for details see Figure 6). The calculated $\Delta\omega_3$ values for M and P adsorption complexes are in excellent agreement with the experimental results, but the interaction energy calculated at the DFT level is small ($-E_{\text{DFT}} < 5 \text{ kJ mol}^{-1}$), in contrast to available experimental data ($q_{\text{st}} = 27 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[58] The dispersion forces accounted for at the DFT/CC level turn out to be essential for the correct description of the interaction of CO₂ with siliceous zeolites. Adsorption enthalpies calculated at the DFT/CC level ($-\Delta H^0 \approx 25 \text{ kJ mol}^{-1}$) are in excellent agreement with experimental data,^[58] and calculated $\Delta\omega_3$ values (-6 and -9 cm^{-1} for M and P complexes, respectively) are also in very good agreement with experimentally observed frequency shifts. Note that, simi-

Method		CO ₂ location		
		M	P	8-R
DFT	$\Delta\omega_3$ ^[a]	-8	-8	-1
	E_{DFT} ^[b]	-4.5	-3.7	0.6
DFT/CC	$\Delta\omega_3$ ^[a]	-6	-9	0
	$E_{\text{DFT/CC}}$ ^[c]	-25.5	-24.1	-30.0
	$-\Delta H^0$ ^[c]	-24.8	-22.7	-26.2

[a] In cm^{-1} . [b] Interaction energies [kJ mol^{-1}] at DFT level calculated in DFT optimized geometry. [c] Calculated at the DFT/CC level in DFT/CC optimized geometry, in kJ mol^{-1} .

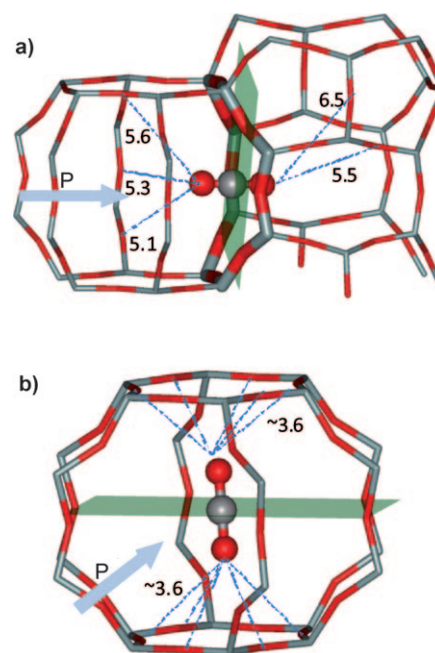


Figure 6. CO₂ adsorption complex in purely siliceous FER. The carbon atom is located symmetrically in the plane formed by framework oxygen atoms (depicted in green). Distances to selected framework oxygen atoms are shown in angstrom. The direction of the P channel is shown by an arrow. Coloring scheme of Figure 1 is adopted. a) CO₂ in the 8-R window at the channel intersection. b) CO₂ in the FER cage.

lar to CO₂ adsorption complexes in K-FER described above, the dispersion interactions do not affect ω_3 values by more than 2 cm^{-1} .

For all local minima on the CO₂/FER_{sil} PES, the stability is driven by optimum distance between the C atom of CO₂ and surrounding framework oxygen atoms (Figure 6). The 8-R adsorption complex is about $1\text{--}3 \text{ kJ mol}^{-1}$ more stable than M and P complexes, and it does not show any shift in ω_3 frequency compared to gas-phase CO₂. A rather peculiar structure of the 8-R adsorption complex is apparent from Figure 6a: CO₂ is perpendicular to 8-R (along the [010] crystallographic direction), with the C atom in the center of this eight-ring on the intersection of M and P channels. The stability of this complex is entirely due to the largest dispersion energy contribution ($\Delta E_{\text{DFT/CC}} = -31 \text{ kJ mol}^{-1}$). Note that the interaction energy obtained at the DFT level is positive; however, even at the DFT

level this complex is represented by a local minimum on the PES.

The mechanism of the redshift of the ω_3 frequency on adsorption in siliceous zeolites, and the fact that this redshift is observed for P and M complexes but not for the 8-R complex, can be understood on the basis of calculations carried out for the H₂O...OCO...OH₂ model (Figure 5c). Both PBE and CCSD(T) calculations predict a redshift of about -7 cm^{-1} , and thus justify the use of PBE for calculations on zeolites. The CO₂ adsorption complexes in the P cage of FER_{sil} have five framework oxygen atoms at about 3.6 Å apart from each of the CO₂ oxygen atoms (Figure 6b); these framework oxygen atoms affect the vibrational dynamics of this adsorption complex (and similarly for the M adsorption complex). On the contrary, both oxygen atoms of the CO₂ molecule in the 8-R complex (Figure 6a) point into the void volume in the center of the FER cage and at the intersection of main and perpendicular channels; hence, the vibrational dynamic of CO₂ in the 8-R complex is not influenced by the framework oxygen atoms. The 8-R complex found in FER_{sil} can only exist in siliceous zeolites having eight-membered rings. Since silicalite has the MFI structure type, in which no 8-R occurs, only CO₂ adsorption complexes characterized by negative $\Delta\omega_3$ shifts can be experimentally observed.

3. Discussion

Calculated and experimentally determined values of CO₂ adsorption enthalpy were found to coincide within the limits of experimental error for both the single-site and the dual-site adsorption complexes. In the former case, a value of $-\Delta H^0 = 40\text{ kJ mol}^{-1}$ was obtained from both theory and experiment; while in the latter the calculated $-\Delta H^0$ value of 44 kJ mol^{-1} compares with that of $43(\pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$ experimentally determined. For both types of adsorption complexes, nearly half of the interaction energy comes from weak interactions between the adsorbed CO₂ molecule and zeolite framework atoms, as determined by DFT/CC calculations.

Comparison with recently reported results for carbon dioxide adsorption on other cation-exchanged ferrierites seems also pertinent. To that end, the relevant data are summarized in Table 4. The $-\Delta H^0$ values experimentally determined herein, by using the VTIR method, for CO₂ adsorption on K-FER (Si:Al = 27.5:1) are close to those previously obtained from CO₂ adsorption isotherms ($q_{st} = 41\text{--}39\text{ kJ mol}^{-1}$ for a K-FER sample having Si:Al = 26.6:1), and also to the calorimetrically determined value of 45 kJ mol^{-1} (for a K-FER sample having Si:Al = 27.5:1). The main advantage of the VTIR method, however, is that it gives precise information on the adsorption enthalpy corresponding to each type of adsorption complex, whereas the other two techniques do not provide that discrimination. Comparison of K-FER with the other ferrierites listed in Table 4 shows that, for approximately the same Si:Al ratio, CO₂ adsorption complexes on Na-FER have slightly higher interaction energy, a fact that can be rationalized in terms of the greater polarizing power of Na⁺ (compared to K⁺). On the other hand, complexes formed on Li-FER do not follow the same trend. Fi-

Table 4. ΔH^0 values for CO₂ adsorption on ferrierites.

Zeolite	Si:Al ratio	$-\Delta H^0$ ^[a]	Method ^[b]	Ref.
H-FER	8:1	30	VTIR	[33]
Li-FER	26.6:1	41–37 ^[c]	q_{st}	[35]
Na-FER	26.6:1	44–42 ^[c]	q_{st}	[35]
K-FER	26.6:1	41–39 ^[c]	q_{st}	[35]
K-FER	8.6:1	52 ^[c]	cal	[59]
K-FER	27.5:1	45	cal	[59]
K-FER single site	27.5:1	40	VTIR	this work
K-FER dual site	27.5:1	43	VTIR	this work

[a] In kJ mol^{-1} . [b] VTIR: variable-temperature IR spectroscopy, q_{st} : isosteric heat of adsorption, cal: calorimetry. [c] Decreasing with increasing coverage.

nally, CO₂ complexes in H-FER show the lowest interaction energy.

While the calculated and experimental adsorption enthalpies are in very good agreement, calculated frequency shifts $\Delta\omega_3$ ($+10$ and $+26\text{ cm}^{-1}$ for isolated and dual-cation sites, respectively) are far from the experimentally observed frequency shifts $\Delta\nu_3$ (-3 and $+6\text{ cm}^{-1}$, Figure 2). Assignment of bands centered at 2346 and 2355 cm^{-1} to CO₂ adsorption complexes on isolated K⁺ sites and on dual-cation sites, respectively, is thus based on differences in IR spectra observed for K-FER samples having different Si:Al ratios (Figure 2) and on qualitative agreement with calculated frequencies. The source of discrepancy between calculated and experimental shifts of the asymmetric CO₂ stretching vibration remains unclear.

The extensive analysis of the performance of DFT presented in Section 2.3.1 reveals that, within the harmonic approximation, PBE describes the effects on ω_3 in quantitative agreement with the reference CCSD(T) level (Tables 2 and 3 show that the discrepancies are no larger than 2 cm^{-1}). Thus, the discrepancy between experimental $\Delta\nu_3$ and calculated $\Delta\omega_3$ values should not be due to the electronic-structure part of the model; instead, it is likely to arise from description of the vibrational dynamics of adsorbed CO₂. The changes in the vibrational dynamics of CO₂ on adsorption in K-FER were analyzed within the harmonic approximation, assuming that the anharmonicity $\Delta(\nu_3 - \omega_3)$, which has a value of -48 cm^{-1} for free CO₂,^[56] does not change upon CO₂ adsorption on cationic sites. Note that the $\Delta\omega_3$ value calculated for CO₂ adsorbed in siliceous FER within the harmonic approximation agrees with the experimental $\Delta\nu_3$ value. Based on these arguments we suggest that the discrepancy between calculated and experimental $\Delta\omega_3$ shifts in K-FER are due to the change in anharmonicity upon CO₂ adsorption on the polarizing site, which leads to symmetry lowering and to changes in vibrational–rotational couplings.

4. Conclusions

The details of CO₂ adsorption complexes in K-FER were investigated by a combination of experimental VTIR spectroscopy and calculations on a periodic DFT model. Very good agreement between calculated and experimental adsorption enthalpies was found. Two types of adsorption complexes were ex-

perimentally found, with characteristic ν_3 infrared absorption bands at 2346 and 2355 cm^{-1} . The IR absorption band centered at 2346 cm^{-1} is assigned to CO_2 adsorption complexes formed on the single extra-framework K^+ cations, and it is characterized by an experimental $-\Delta H^0$ value of 40 kJ mol^{-1} , which compares with $-\Delta H^0$ in the range of 38–41 kJ mol^{-1} obtained at the DFT/CC level for various K^+ sites in K-FER. The band centered at 2355 cm^{-1} is assigned to CO_2 adsorption complexes on dual-cation sites, where CO_2 bridges two K^+ cations; this band is characterized by $-\Delta H^0 = 43$ and 44 kJ mol^{-1} , obtained by VTIR and DFT/CC methods, respectively.

Interaction between CO_2 and K-FER is rather poorly described at the DFT level due to the inability of common exchange-correlation functionals to account for dispersion interactions; interaction energies calculated at the PBE level are underestimated by about 50%. A recently developed DFT/CC method, which was applied here, provides adsorption enthalpies in very good agreement with experiment. Good agreement between theoretical and experimental values of adsorption enthalpy justifies the use of the DFT/CC method for a rather reliable description of adsorption in microporous materials. While the adsorption enthalpy is greatly influenced by dispersion interactions, the geometry of adsorption complexes (and vibrational dynamics) does not change much on accounting for dispersion interactions (as deduced from comparison of DFT and DFT/CC optimized geometries).

The interaction of CO_2 with siliceous FER was also investigated computationally. The adsorption enthalpy calculated at the DFT/CC level is in very good agreement with available experimental data, while at the DFT level the interaction is about five times too small. The calculated redshift of the asymmetric CO_2 stretching frequency is in excellent agreement with experimental results. This observed redshift is due to interaction between the oxygen atoms of CO_2 and framework oxygen atoms.

On adsorption in K-FER the ω_3 frequency (asymmetric stretching mode) is slightly redshifted (by 3 cm^{-1}) with respect to free CO_2 . This frequency shift can be qualitatively understood on the basis of the calculations performed: polarization of CO_2 by interaction with K^+ leads to a blueshift in ω_3 , and interaction of the other O atom of CO_2 with framework oxygen atoms leads to a redshift in ω_3 ; partial cancellation of these two effects results in a rather small shift of ω_3 (-3 cm^{-1}). When CO_2 interacts with two K^+ cations simultaneously (one K^+ with each oxygen atom of CO_2), that is, for adsorption on dual-cation sites, the frequency of CO_2 is blueshifted.

Acknowledgements

Support from the ME CR (grants ME10032 and LC512) is acknowledged. P.N. acknowledges the support of ME CR (grant MSM0021620857); O.B. thanks Research Project No. Z4 055 0506. Support from GA ĀR No. 203/09/0143 is also acknowledged. G.F.B. acknowledges the support from the Conselleria d'Economia, Hisenda i Innovació del Govern de les Illes Balears (pre-doctoral fellowship).

Keywords: adsorption · carbon dioxide · density functional calculations · IR spectroscopy · zeolites

- [1] F. M. Orr, Jr., *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 449.
- [2] E. J. Stone, J. A. Lowe, K. P. Shine, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 81.
- [3] J. Davison, *Energy* **2007**, 32, 1163.
- [4] K. Z. House, C. F. Harvey, M. J. Aziz, D. P. Schrag, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 193.
- [5] B. Thitakamol, A. Veawab, A. Aroonwilas, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2007**, 1, 318.
- [6] R. W. Baker, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1393; *Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1393.
- [7] K. P. Brooks, J. L. Hu, H. Y. Zhu, R. J. Kee, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 1161.
- [8] K. S. Walton, A. R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J. J. Low, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 406.
- [9] F. Salles, H. Jobic, A. Ghoufi, P. L. Llewellyn, C. Serre, S. Bourrelly, G. Ferey, G. Maurin, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8485; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8335.
- [10] L. Hamon, P. L. Llewellyn, T. Devic, A. Ghoufi, G. Clet, V. Guillerme, G. D. Pirngruber, G. Maurin, C. Serre, G. Driver, W. van Beek, E. Jolimaite, A. Vimont, M. Daturi, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17490.
- [11] R. Babarao, J. Jiang, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 139.
- [12] B. Mu, P. M. Schoenecker, K. S. Walton, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 6464.
- [13] Y. F. Chen, J. Y. Lee, R. Babarao, J. Li, J. W. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 6602.
- [14] K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9604.
- [15] M. Radosz, X. D. Hu, K. Krutkramelis, Y. Q. Shen, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 3783; *Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 3783.
- [16] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2009**, 2, 796.
- [17] R. P. Ribeiro, T. P. Sauer, F. V. Lopes, R. F. Moreira, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 2311.
- [18] J. D. N. Pone, P. M. Halleck, J. P. Mathews, *Energy Fuels* **2009**, 23, 4688.
- [19] R. Pini, S. Ottiger, L. Burlini, G. Storti, M. Mazzotti, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2010**, 4, 90.
- [20] B. Bonelli, B. Onida, B. Fubini, C. O. Arean, E. Garrone, *Langmuir* **2000**, 16, 4976.
- [21] R. V. Siritwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher, J. A. Poston, *Energy Fuels* **2001**, 15, 279.
- [22] T. Montanari, G. Busca, *Vib. Spectrosc.* **2008**, 46, 45.
- [23] G. Maurin, P. L. Llewellyn, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16084.
- [24] C. O. Areán, M. R. Delgado, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 5259.
- [25] P. J. E. Harlick, A. Sayari, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3248; *Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3248.
- [26] M. Armandi, E. Garrone, C. O. Arean, B. Bonelli, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 3316.
- [27] J. van den Bergh, M. Mittelmeijer-Hazeleger, F. Kapteijn, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 9379.
- [28] P. Galhotra, J. G. Navea, S. C. Larsen, V. H. Grassian, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 401.
- [29] I. Déroche, G. Maurin, B. J. Borah, S. Yashonath, H. Jobic, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 5027.
- [30] G. Maurin, Y. Belmabkhout, G. Pirngruber, L. Gaberova, P. Llewellyn, *Adsorption* **2007**, 13, 453.
- [31] A. Zukal, I. Dominguez, J. Mayerova, J. Cejka, *Langmuir* **2009**, 25, 10314.
- [32] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, *Langmuir* **2010**, 26, 1910.
- [33] A. Pulido, M. R. Delgado, O. Bludsky, M. Rubes, P. Nachtigall, C. O. Arean, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1187.
- [34] A. Pulido, P. Nachtigall, A. Zukal, I. Dominguez, J. Cejka, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2928.
- [35] A. Zukal, A. Pulido, B. Gil, P. Nachtigall, O. Bludsky, M. Rubes, J. Cejka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 6413.
- [36] O. Bludsky, M. Rubes, P. Soldan, P. Nachtigall, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 114102.
- [37] M. M. J. Treacy, F. M. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [38] C. Otero Areán, O. V. Manoilova, M. R. Delgado, A. A. Tsyganenko, E. Garrone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4187.
- [39] A. A. Tsyganenko, P. Y. Storozhev, C. O. Arean, *Kinet. Catal.* **2004**, 45, 530.

- [40] C. O. Areán, O. V. Manoilova, A. A. Tsyganenko, G. T. Palomino, M. P. Mentruit, F. Geobaldo, E. Garrone, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1739.
- [41] O. Bludsky, M. Silhan, P. Nachtigall, T. Bucko, L. Benco, J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9631.
- [42] E. Garrone, R. Bulanek, K. Frolich, C. O. Arean, M. R. Delgado, G. T. Palomino, D. Nachtigallova, P. Nachtigall, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22542.
- [43] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- [44] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [46] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [47] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [48] M. Rubeš, J. Kysilka, P. Nachtigall, O. Bludsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6438.
- [49] M. A. Iron, M. Oren, J. M. L. Martin, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1345.
- [50] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [51] H.-J. Werner, P. K. Knowles, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, G. Knizia, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Koppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, *MOLPRO, version 2009.1: A Package of Ab Initio Programs*, University College Cardiff Consultants Limited, Wales, **2009**.
- [52] B. Bonelli, B. Civalleri, B. Fubini, P. Ugliengo, C. O. Arean, E. Garrone, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10978.
- [53] E. Garrone, C. O. Arean, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 846.
- [54] C. O. Areán, D. Nachtigallova, P. Nachtigall, E. Garrone, M. R. Delgado, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1421.
- [55] C. O. Areán, O. V. Manoilova, G. T. Palomino, M. R. Delgado, A. A. Tsyganenko, B. Bonelli, E. Garrone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5713.
- [56] A. Chedin, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *76*, 430.
- [57] D. Nachtigallova, O. Bludsky, C. O. Arean, R. Bulanek, P. Nachtigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4849.
- [58] J. A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myers, *Langmuir* **1996**, *12*, 5888.
- [59] R. Bulánek, K. Frolich, E. Frydova, P. Cicmanec, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1349.

Received: December 1, 2010

Published online on February 23, 2011

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



FT-IR spectroscopic and thermodynamic study on the adsorption of carbon dioxide and dinitrogen in the alkaline zeolite K-L

C.O. Arean, G.F. Bibiloni, M.R. Delgado*

Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, E-07122 Palma de Mallorca, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2012

Received in revised form 9 July 2012

Accepted 11 July 2012

Available online 20 July 2012

Keywords:

Carbon dioxide adsorption

CCS

IR spectroscopy

Nitrogen adsorption

Thermodynamics

Zeolites

ABSTRACT

The thermodynamics of carbon dioxide and dinitrogen adsorption on the zeolite K-L was investigated by means of variable temperature IR spectroscopy, a technique that affords determination of standard adsorption enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) from analysis of IR spectra recorded over a temperature range while simultaneously measuring equilibrium pressure inside a closed IR cell. ΔH° resulted to be -42.5 and $-20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ for CO_2 and N_2 , respectively. Corresponding values of ΔS° were found to be -182 and $-151 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The obtained adsorption enthalpy values are discussed in the context of carbon dioxide capture and sequestration.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Oil, natural gas and coal, taken together, account for about 80% of present-day primary energy supply [1], and carbon dioxide vented to the atmosphere when burning these fossil fuels in power stations significantly increases greenhouse effect, which is causing world-wide concern because of potential adverse effects on climate. Replacing fossil fuels with cleaner (and renewable) energy sources would be a solution in the long term. However, the current high cost of implementing new technologies for energy production, added to increasing world energy demands, calls for a mid-term solution that would allow the humanity to continue using fossil fuels until those technologies become cost-effective and can be implanted in large scale. Reduction of CO_2 emission of fossil fuel fired power plants, by CO_2 capture from the flue gas and subsequent geological storage (CCS), is currently being considered as a mid-term solution for mitigating greenhouse effects [2–6]. Current technology for CCS related to energy production uses mainly alkanolamine solutions [7–10] that chemisorb CO_2 by forming carbamates [11] but, besides the high energy consumption for solvent regeneration, that technology poses problems regarding equipment corrosion and toxicity of potential spills [12–14], hence the convenience to search for cheaper and safer CO_2 sorbents. Among

them, porous solids capable of separating CO_2 from flue gas by (reversible) physical adsorption constitute a main line of current research in this field.

Besides separating CO_2 from N_2 in the post-combustion flue gas of power stations, porous adsorbents can also be used to separate CO_2 from methane in natural gas [15]. In both cases, pressure swing adsorption (PSA) processes can be used [16,17], which have the potential to be less energy-intensive than regeneration of chemical CO_2 sorbents. Main types of porous materials under current research for CO_2 separation are metal-organic frameworks [18–22], zeolites [23–26] and porous carbons [26–29]. Zeolites have the advantage of low cost, high stability and easy ion exchange, which facilitates tuning of the gas–solid interaction energy.

We report herein on variable temperature IR (VTIR) studies on CO_2 and N_2 adsorption on the alkaline zeolite K-L. Zeolite L, structure type LTL, is a low-silica zeolite (Si/Al ratio 3–5) featuring hexagonal symmetry and one-dimensional large-pore channels (about 0.75 nm wide) running parallel the *c*-axis of the crystal [30]. The VTIR method is ideally suited to study the thermodynamics of reversible gas adsorption processes, since it gives simultaneously the IR spectroscopic signature of the adsorption complexes formed and the corresponding values of standard adsorption enthalpy and entropy [31,32], which rule differential gas adsorption and separation. The results obtained are discussed in the broader context of corresponding data for the adsorption of the same gases on other alkali-metal exchanged zeolites.

* Corresponding author. Fax: +34 971 173426.

E-mail address: montserrat.rodriiguez@uib.es (M.R. Delgado).

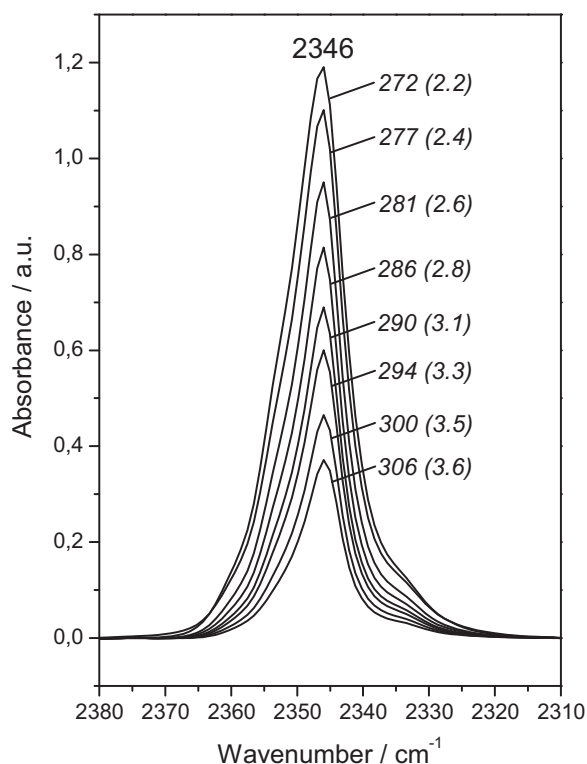


Fig. 1. Variable temperature FT-IR spectra (zeolite blank subtracted) in the asymmetric (ν_3) stretching region of CO_2 adsorbed on K-L. Temperature, in K, and pressure (mbar, in brackets) as shown.

2. Materials and methods

The sample of K-L zeolite used (surface area about $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) was kindly donated by Clariant, and checked by powder X-ray diffraction. For VTIR spectroscopy, a thin self-supported wafer of the zeolite was prepared and outgassed by heating at 700 K for 3 h under a dynamic vacuum (residual pressure $<10^{-4}$ mbar) inside a home made IR cell [33,34] which allowed on-line thermal treatment of the zeolite wafer, gas dosage and variable temperature IR spectroscopy to be carried out. After thermal treatment the cell was dosed with 0.2 mbar of helium, to improve thermal contact between the cell body and the sample wafer. After recording the sample background spectrum the cell was dosed with the gas under study (N_2 or CO_2) and closed, and IR spectra were recorded within a relatively large temperature range (see below) while simultaneously registering the temperature and the gas equilibrium pressure inside the cell. A platinum resistance thermometer (Tinsley) placed close to the sample wafer and a capacitance pressure gauge (MKS, Baratron) were used for that purpose. Precision of measurements was better than $\pm 10^{-2}$ mbar for pressure and ± 2 K for temperature. Pressure correction (for helium inside the cell) was determined from a calibration plot as described elsewhere [35]. FT-IR spectra were recorded, at 3 cm^{-1} resolution, on a Bruker IFS66 spectrometer; 64 scans were accumulated for each spectrum.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows variable temperature FT-IR spectra of CO_2 adsorbed on the K-L zeolite; they all show a single IR absorption band centered at 2346 cm^{-1} . According to previous reports [32,36] this band corresponds to the CO_2 asymmetric stretching vibration (ν_3 mode) perturbed by interaction with the (extra framework) K^+ ions of the zeolite; a similar IR absorption band, at 2348 cm^{-1} , was reported [37] for CO_2 adsorbed on the zeolite K-ZSM-5. Note also that the free

CO_2 molecule shows the ν_3 mode at 2349.3 cm^{-1} [38]. Inspection of Fig. 1 clearly shows that the intensity of the IR absorption band is a function of temperature and corresponding CO_2 equilibrium pressure inside the (closed) IR cell.

A series of IR absorption spectra recorded over a relatively large temperature range, while simultaneously recording temperature and equilibrium pressure of a reversibly adsorbed (physisorbed) gas, can be used to determine standard adsorption enthalpy, ΔH° , and entropy, ΔS° , by using the VTIR method described in detail elsewhere [39,40]. For the sake of rendering reading of this article easier, an abridged account is given below.

Let the adsorption equilibrium of a molecule, M, on the adsorption site, S, be described by Eq. (1) below, where S-M stands for the adsorption complex:



when M shows an IR active mode that becomes altered by interaction with the adsorption site, the integrated intensity of the corresponding IR absorption band should be proportional to surface coverage, θ ; hence, that IR absorption band gives information on the activity (in the thermodynamic sense) of both, the adsorbed species and the empty sites, $1 - \theta$. Simultaneously, the gas equilibrium pressure, p , monitors the activity of molecules in the gas phase. Therefore, simultaneous measurement of IR absorbance and equilibrium pressure, at any given temperature, allows the adsorption equilibrium constant, K , at that temperature to be determined. Assuming that changes in specific heat of the system are negligible, the variation of K with temperature, T , is correlated to standard adsorption enthalpy and entropy through the well known van't Hoff equation:

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (2)$$

On the other hand, the integrated absorbance, A , of the characteristic IR absorption band can be related to the corresponding surface coverage through the Langmuir-type equation:

$$\theta = \left(\frac{A}{A_M}\right) = \frac{K(T)p}{[1 + K(T)p]} \quad (3)$$

where A_M stands for the integrated IR absorbance corresponding to full coverage ($\theta = 1$). Combination of Eqs. (2) and (3) leads to Eq. (4) below:

$$\ln\left[\frac{A}{(A_M - A)p}\right] = \left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (4)$$

Following determination of relative IR absorbance as a function of T and p over a sufficiently large temperature range, Eq. (4) above gives direct access (through the corresponding van't Hoff plot) to the thermodynamic quantities, ΔH° and ΔS° , which characterize the gas adsorption equilibrium process.

Fig. 2 shows the van't Hoff plot (left-hand side of Eq. (4) versus the reciprocal of the temperature) obtained from the integrated intensity of the spectra depicted in Fig. 1. From this linear plot the values of $\Delta H^\circ = -42.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\circ = -182 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ were obtained for the standard adsorption enthalpy and entropy (respectively) of CO_2 adsorption on K-L. The estimated error limits are $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ for ΔH° and $\pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for ΔS° . Joshi and Shiralkar [41], who investigated CO_2 adsorption isotherms of CO_2 on K-L over the temperature range 273–393 K, reported an approximate isosteric heat of adsorption of 35 kJ mol^{-1} , which is not too far from our ΔH° value. To our knowledge, no corresponding value of ΔS° was previously reported in the literature.

Variable temperature FT-IR spectra of N_2 adsorbed on K-L are depicted in Fig. 3, they all show a single IR absorption band that peaks at 2330 cm^{-1} ; its intensity is a function of temperature and corresponding equilibrium pressure. Following previous reports on

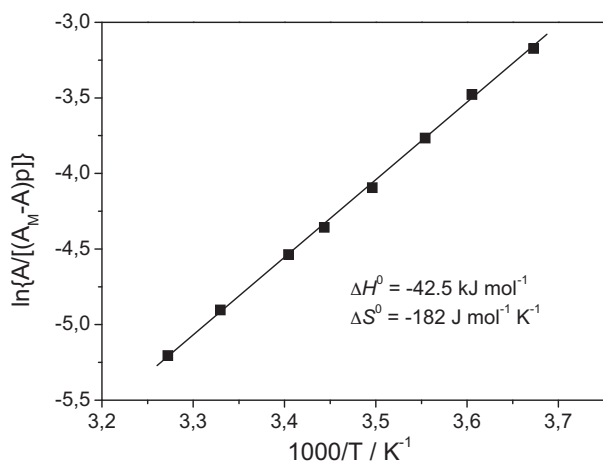


Fig. 2. Plot of the left-hand side of Eq. (4) against reciprocal temperature for the CO₂ adsorption complex (IR spectra in Fig. 1).

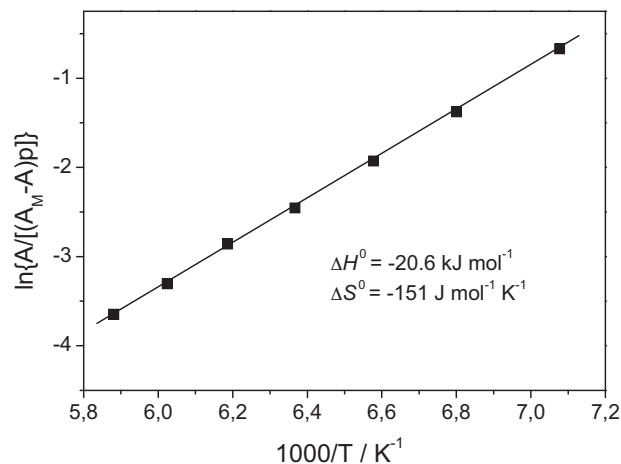


Fig. 4. Plot of the left-hand side of Eq. (4) against reciprocal temperature for the N₂ adsorption complex (IR spectra in Fig. 3).

N₂ adsorbed on other alkaline zeolites [42–44], this band is assigned to the fundamental N–N stretching mode, which is rendered IR active by the perturbation caused by interaction of the dinitrogen molecule with the K⁺ cation. From the integrated intensity of the spectra shown in Fig. 3, the van't Hoff plot shown in Fig. 4 was obtained. This linear plot yielded the values $\Delta H^\circ = -20.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S^\circ = -151 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for the standard adsorption enthalpy and entropy, respectively, of dinitrogen adsorption on K-L. No data for the N₂/K-L system seem to be available in the literature.

In order to have a broader perspective, the ΔH° values reported herein for the adsorption of N₂ and CO₂ on K-L can be compared with corresponding values for other alkali-metal cation exchanged zeolites. For that purpose, Table 1 summarizes corresponding data previously reported by several authors [45–52]. Main points worth

of note are as follows. Where enough data are available for meaningful analysis, the absolute value of standard adsorption enthalpy of both N₂ and CO₂ seems to follow a trend that mirrors the polarizing power (charge/radius ratio) of the zeolite extra framework cation, as expected. This is exemplified by the series of M⁺-ZSM-5 zeolites (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Regarding CO₂, the zeolite structure type appears to have a significant influence on adsorption enthalpy; as clearly seen for the case of the Na⁺-exchanged zeolites Na-ZSM-5, Na-FER, Na-Y and Na-A. However, general trends would be difficult (if at all possible) to establish. Recently reported periodic DFT calculations for a number of zeolites [32] have shown that the interaction energy between adsorbed CO₂ molecules and the cationic adsorption sites of zeolites depends on such factors as zeolite topology, Si/Al ratio, nature of the cation and cation coordination to the zeolite framework. To follow, long-range (non-localized) van der Waals interactions can contribute (in some cases) as much as 50% of the total interaction energy between the zeolite and the adsorbed CO₂ molecule [24,32]. Hence the difficulty to establish general trends. ΔH° data for dinitrogen adsorption in zeolites are more scarce than for the case of CO₂; those available (Table 1) show that for ZSM-5 the absolute value of ΔH° increases in parallel with the increasing polarizing power of the cation.

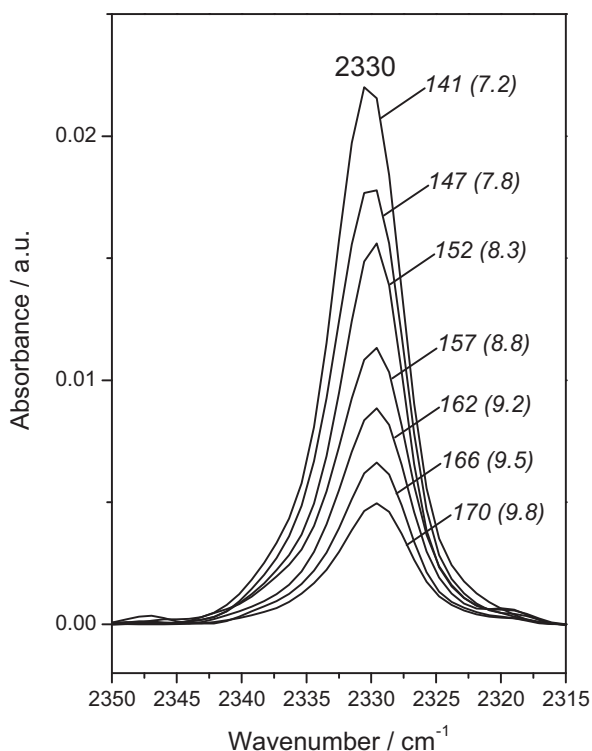


Fig. 3. Variable temperature FT-IR spectra (zeolite blank subtracted) in the N–N stretching region of N₂ adsorbed on K-L. Temperature, in K, and pressure (mbar, in brackets) as shown.

Table 1
Adsorption enthalpy (kJ mol⁻¹) of N₂ and CO₂ in alkaline zeolites.

Adsorbed gas	Zeolite	– ΔH°	Method ^a	Reference
N ₂	K-L	20.6	VTIR	This work
	Li-ZSM-5	27	Cal	[45]
	Na-ZSM-5	25	Cal	[45]
	K-ZSM-5	23	Cal	[45]
CO ₂	K-L	42.5	VTIR	This work
	Li-ZSM-5	58.9	Q _{st}	[46]
	Na-ZSM-5	50	Q _{st}	[47]
	Na-ZSM-5	49	Cal	[48]
	K-ZSM-5	44	Cal	[37]
	Rb-ZSM-5	34.9	Q _{st}	[46]
	Cs-ZSM-5	33	Q _{st}	[46]
	Na-FER	44	Q _{st}	[49]
	K-FER	45–50 ^b	Cal	[50]
	K-FER	40–43 ^c	VTIR	[51]
	Na-Y	36	CP	[23]
	Na-A	42–44 ^c	VTIR	[52]

^a VTIR, variable temperature IR spectroscopy; Cal, calorimetry; Q_{st}, isosteric heat of adsorption; CP, chromatography pulse technique.

^b Depending on Si/Al ratio.

^c Depending on adsorption site.

Regarding separation of CO₂ from N₂ in flue gases of power stations, the data reported herein for K-L, as well as those summarized in Table 1 for other zeolites, clearly show that the adsorption enthalpy of carbon dioxide is about twice as much as that of dinitrogen. This large difference in ΔH° should certainly facilitate thermodynamic (adsorption equilibrium) separation of these two gases. Being that the case, the choice of the particular zeolite to be used will depend (among other factors, such as adsorption capacity and facility of gas diffusion) on the most convenient temperature at which the separation process is engineered, which would determine the optimum value of ΔH° for CO₂ capture and subsequent regeneration of the adsorbent by a small change of pressure (or temperature). Precise knowledge of ΔH° values for CO₂ adsorption on a large range of zeolites will facilitate that choice. Note, in this context, that the value of $-\Delta H^\circ$ for the CO₂/K-L system (42.5 kJ mol⁻¹) is intermediate between those of the systems CO₂/Na-ZSM-5 (49–50 kJ mol⁻¹) and CO₂/Na-Y (26–27 kJ mol⁻¹). It is also worthwhile noting that the ΔH° value for the CO₂/K-L system is very close to that reported for CO₂/Na-A (Table 1); however, it should be taken into account that all of the CO₂ adsorption sites in Na-A were found to involve more than one cation [52], which complicates direct comparison between the CO₂/K-L and the CO₂/Na-A systems.

4. Conclusions

Adsorption of carbon dioxide in the zeolite K-L involves an enthalpy change of $\Delta H^\circ = -42.5 (\pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$, while the corresponding value for dinitrogen adsorption is $\Delta H^\circ = -20.6 (\pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$, as determined by variable temperature IR spectroscopy. Corresponding values of ΔS° were found to be -182 and $-151 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for CO₂ and N₂ adsorption, respectively. The large difference between the corresponding ΔH° values should facilitate thermodynamic separation of CO₂ from N₂ in the flue gases of coal-fired power stations by pressure-swing adsorption under equilibrium conditions. Comparison with corresponding data for CO₂ adsorption on other alkali-metal cation exchanged zeolites showed that the (absolute) value of ΔH° found for CO₂ adsorption in K-L is significantly smaller than that of CO₂ adsorption in Na-ZSM-5, but higher than for Na-Y, thus showing that the CO₂ adsorption enthalpy is highly dependent on the zeolite (and not only on the cation) being considered.

Acknowledgment

GFB acknowledges the support from the Conselleria d'Economia, Hisenda i Innovació del Govern de les Illes Balears (predoctoral fellowship).

References

- [1] A.W.C. van den Berg, C.O. Arean, *Chemical Communications* (2008) 668–681.
- [2] R.K. Pachauri, A. Reisinger, IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change, 2007.
- [3] S.A. Rackley, *Carbon Capture and Storage*, Elsevier Science, Amsterdam, 2010.
- [4] G.P. Hammond, S.S.O. Akwe, S. Williams, *Energy* 36 (2011) 975–984.
- [5] J.M. Klara, J.E. Plunkett, *J. Int. Greenhouse Gas Control* 4 (2010) 112–118.
- [6] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, I. Wright, *Journal of Environmental Science* 20 (2008) 14–27.
- [7] G.T. Rochelle, *Science* 325 (2009) 1652–1654.
- [8] R. Strube, G. Pellegrini, G. Manfrida, *Energy* 36 (2011) 3763–3770.
- [9] D. Aaron, C. Tsouris, *Separation Science and Technology* 40 (2005) 321–348.
- [10] G. Pellegrini, R. Strube, G. Manfrida, *Energy* 35 (2010) 851–857.
- [11] B. Arstad, R. Blom, O. Swang, *Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 1222–1228.
- [12] K.Z. House, C.F. Harvey, M.J. Aziz, D.P. Schrag, *Energy and Environmental Science* 2 (2009) 193–205.
- [13] B. Thitakamol, A. Veawab, A. Aroonwilas, *J. Int. Greenhouse Gas Control* 1 (2007) 318–342.
- [14] J.N. Knudsen, J.N. Jensen, P.-J. Vilhelmsen, O. Biede, *Energy Procedia* 1 (2009) 783–790.
- [15] F. Dong, H.M. Lou, A. Kodama, M. Goto, T. Hirose, *Separation and Purification Technology* 16 (1999) 159–166.
- [16] R.T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, Boston, 1987.
- [17] A.L. Chaffee, G.P. Knowles, Z. Liang, J. Zhany, P. Xiao, P.A. Webley, *J. Int. Greenhouse Gas Control* 1 (2007) 11–18.
- [18] A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr, T.H. Park, K. Koh, J. Liu, M.D. LeVan, A.I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D.B. Galloway, J.J. Low, R.R. Willis, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 18198–18199.
- [19] A.O. Yazaydin, A.I. Benin, S.A. Faheem, P. Jakubczak, J.J. Low, R.R. Willis, R.Q. Snurr, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 1425–1430.
- [20] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y.K. Hwang, S.H. Jhung, G. Férey, *Langmuir* 24 (2008) 7245–7250.
- [21] L. Valenzano, B. Civalieri, S. Chavan, G.T. Palomino, C.O. Arean, S. Bordiga, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 11185.
- [22] A. Martín-Calvo, F.D. Lahoz-Martín, S. Calero, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 6655–6663.
- [23] P.J.E. Harlick, F.H. Tezel, *Microporous and Mesoporous Materials* 76 (2004) 71–79.
- [24] A. Pulido, M.R. Delgado, O. Bludsky, M. Rubes, P. Nachtigall, C.O. Arean, *Energy and Environmental Science* 2 (2009) 1187–1195.
- [25] C.O. Arean, M.R. Delgado, *Applied Surface Science* 256 (2010) 5259.
- [26] D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 6058–6082.
- [27] L. Zhou, X.W. Liu, J.W. Li, N. Wang, Z. Wang, Y.P. Zhou, *Chemical Physics Letters* 413 (2005) 6–9.
- [28] R.P. Ribeiro, T.P. Sauer, F.V. Lopes, R.F. Moreira, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Journal of Chemical and Engineering Data* 53 (2008) 2311–2317.
- [29] M.C. Gutierrez, D. Carriazo, C.O. Ania, J.B. Parra, M.L. Ferrer, F. del Monte, *Energy and Environmental Science* 4 (2011) 3535.
- [30] W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth, London, 1987.
- [31] C.O. Arean, D. Nachtigallova, P. Nachtigall, E. Garrone, M.R. Delgado, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 1421–1436.
- [32] P. Nachtigall, M.R. Delgado, D. Nachtigallova, C.O. Arean, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 1552–1569.
- [33] C.O. Arean, O.V. Manoilova, M.R. Delgado, A.A. Tsyganenko, E. Garrone, *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 4187–4188.
- [34] A.A. Tsyganenko, P.Y. Storozhev, C.O. Arean, *Kinetics and Catalysis* 45 (2004) 530–540.
- [35] C.O. Arean, O.V. Manoilova, A.A. Tsyganenko, G.T. Palomino, M.P. Mentruit, F. Geobaldo, E. Garrone, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2001) 1739–1743.
- [36] E. Garrone, B. Fubini, B. Bonelli, B. Onida, C.O. Arean, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 513–518.
- [37] B. Bonelli, B. Civalieri, B. Fubini, P. Ugliengo, C.O. Arean, E. Garrone, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 10978–10988.
- [38] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1950.
- [39] C.O. Arean, O.V. Manoilova, G.T. Palomino, M.R. Delgado, A.A. Tsyganenko, B. Bonelli, E. Garrone, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 5713–5715.
- [40] E. Garrone, C.O. Arean, *Chemical Society Reviews* 34 (2005) 846–857.
- [41] P.N. Joshi, V.P. Shiralkar, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 619–624.
- [42] E. Cohendelara, Y. Delaval, *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions II* 74 (1978) 790–797.
- [43] F. Geobaldo, C. Lamberti, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, G.T. Palomino, C.O. Arean, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 11167–11177.
- [44] K.M. Bulanin, R.F. Lobo, M.O. Bulanin, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 1269–1276.
- [45] S. Savitz, A.L. Myers, R.J. Gorte, *Microporous and Mesoporous Materials* 37 (2000) 33–40.
- [46] T. Yamazaki, M. Katoh, S. Ozawa, Y. Ogino, *Molecular Physics* 80 (1993) 313–324.
- [47] J.A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, *Langmuir* 12 (1996) 5896–5904.
- [48] B. Bonelli, B. Onida, B. Fubini, C.O. Arean, E. Garrone, *Langmuir* 16 (2000) 4976–4983.
- [49] A. Zukal, A. Pulido, B. Gil, P. Nachtigall, O. Bludsky, M. Rubes, J. Cejka, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 6413–6422.
- [50] R. Bulanek, K. Frolich, E. Frydova, P. Cicmanec, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 1349–1360.
- [51] C.O. Arean, M.R. Delgado, G.F. Bibiloni, O. Bludsky, P. Nachtigall, *ChemPhysChem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 12 (2011) 1435–1443.
- [52] A. Zukal, C.O. Arean, M.R. Delgado, P. Nachtigall, A. Pulido, J. Mayerova, J. Cejka, *Microporous and Mesoporous Materials* 146 (2011) 97–105.