

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA  
QUÍMICA (UPV-CSIC)

MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

MEMORIA DEL TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

---

**Estudios de difusión de mezclas de  
propano y propeno en zeolita Si-LTA  
(ITQ-29) empleando dispersión  
cuasielástica de neutrones**

---

*Autor:*

Eduardo Pérez Botella

*Dirigido por:*

Fernando Rey García

Pablo J. Bereciartua Pérez

18 de julio de 2016

Curso 2015-2016





# Índice general

<b>Índice general</b>	<b>1</b>
<b>Resumen / Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Lista de abreviaturas y magnitudes físicas y químicas de importancia</b>	<b>5</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. Separación de propeno y propano . . . . .	7
1.2. Adsorción y difusión de gases en sólidos . . . . .	8
1.3. Zeolitas . . . . .	11
1.4. Estudio de la difusión por dispersión cuasielástica de neutrones (QENS)	13
1.4.1. Funciones de dispersión . . . . .	18
1.4.2. Difusividad y movimientos moleculares . . . . .	19
<b>2. Objetivos</b>	<b>25</b>
<b>3. Método experimental</b>	<b>27</b>
3.1. Medidas . . . . .	28
3.2. Tratamiento de los datos . . . . .	29
3.2.1. Esquema conceptual del tratamiento . . . . .	30
3.2.2. Resolución Instrumental . . . . .	31
3.2.3. Ajuste de $S(\mathbf{Q}, \omega)$ a las demás temperaturas . . . . .	34
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>39</b>
4.1. Análisis del EISF . . . . .	41
<b>5. Conclusiones</b>	<b>47</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>49</b>



## Resumen / Abstract

El proceso de separación propano-propeno es de una gran importancia en la industria petroquímica y actualmente sigue buscándose un método que no emplee técnicas criogénicas para llevarlo a cabo. El desarrollo de una vía alternativa para este proceso supondría un gran ahorro energético y económico.

Entre las opciones que se barajan para ello está la separación por medio de técnicas de adsorción empleando zeolitas como adsorbentes. En este trabajo se ha estudiado la difusión competitiva del propeno en presencia de d8-propano y del propano en presencia de d6-propeno en la zeolita ITQ-29 por medio de dispersión cuasielástica de neutrones (QENS, por sus siglas en inglés: quasielastic neutron scattering), con el fin de caracterizar los movimientos de las moléculas de propeno y propano a nivel microscópico y calcular su coeficiente de difusión a distintas temperaturas.

Se ha encontrado que el movimiento de ambas moléculas no es simplemente de traslación libre a las temperaturas estudiadas, sino que guarda similitud con el de difusión en un espacio esférico cerrado, que en este caso serían las cavidades de la zeolita. La movilidad del propano parece ser mayor que la del propeno en las condiciones del estudio.

*The separation process of propane-propene mixtures is very important in the petrochemical industry and the development of a non-cryogenic alternative method still remains a challenge. Such alternative process would mean great both energetic and economic savings.*

*One of the possible candidates is adsorptive separation using zeolite adsorbents. In the present work the competitive diffusion of propene in the presence of d8-propane and of propane in the presence of d6-propene in the zeolite ITQ-29 has been studied, in order to characterize the molecular motions of propene and propane at a*

*microscopic scale and calculate its diffusion coefficient at different temperatures. It has been found that the motion can't be fully explained by free translational diffusion and that it might be similar to diffusion inside a closed spherical volume, which would correspond to the zeolite cavities. Under the studied conditions propane seems to diffuse faster than propene.*

# Lista de abreviaturas y magnitudes físicas y químicas de importancia

$\hbar Q$ : transferencia de momento

$Q$ : transferencia de vector de onda

$Q$ : módulo de la transferencia de vector de onda

$\hbar\omega$ : energía intercambiada

$\omega$ : frecuencia asociada a la energía intercambiada

$E_0$ : energía incidente

$\sigma$ : sección eficaz de dispersión

$b$ : longitud de dispersión

$\Omega$ : ángulo sólido

$S(Q, \omega)$ : función de dispersión

**EISF**: *Elastic incoherent structure factor*, factor de estructura elástico incoherente, proporciona información sobre la geometría del movimiento molecular. Se calcula como la fracción de señal elástica frente a la señal total.

$A_0(Q)$ : Tiene un significado equivalente a EISF.

**HWHM**: *Half width at half maximum*, media anchura a media altura de pico. En QENS está relacionada con la difusividad.

$\Delta\omega(Q)$ : Tiene un significado equivalente a HWHM.



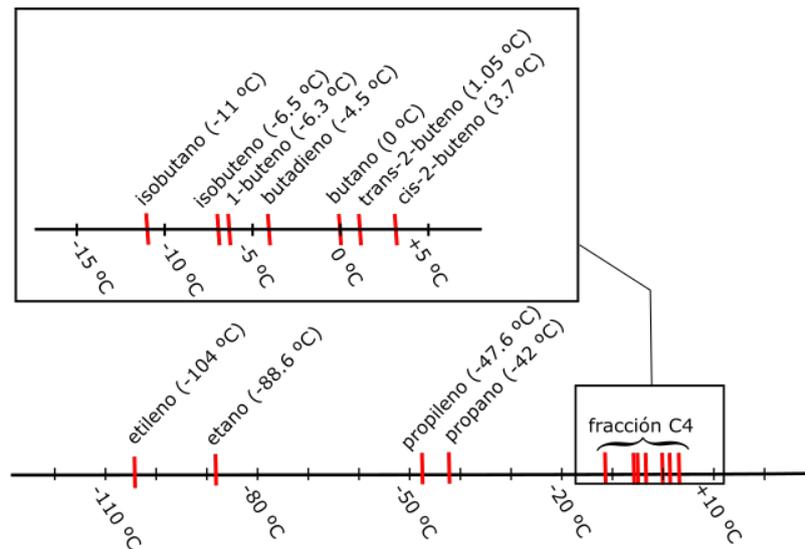
# Apartado 1

## Introducción

### 1.1. Separación de propeno y propano

Los procesos de separación de gases son de gran importancia en la industria y su mejora y desarrollo sigue siendo un objetivo principal de la industria química actualmente [1]. Concretamente, los procesos de separación de los componentes de las fracciones de hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> producidas en distintos procesos de craqueo e hidro craqueo del petróleo son cruciales, puesto que es frecuente que las olefinas de estas fracciones sean de alto valor debido a sus aplicaciones en petroquímica y síntesis. Ejemplo de ello son el propeno y el eteno, empleados para la producción de polímeros, mientras que el propano y etano son empleados como combustibles [2]. Esta separación se hace mediante destilación criogénica [2, 3]. Los procesos de este tipo requieren un gran aporte energético, que aumenta cuanto más similares son los puntos de ebullición de los compuestos a separar, pues es necesario un mayor número de platos teóricos. Así pues, las fracciones C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> pueden separarse con relativa facilidad entre sí por destilación, pero los distintos componentes de cada fracción presentan puntos de ebullición muy próximos (ver figura 1.1) y su separación por destilación se complica notablemente, aumentando de esta forma los costes del proceso.

Se han planteado vías alternativas para la separación de los componentes de estas fracciones. En el caso de C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>, procesos de adsorción química, física, procesos de membrana o destilación extractiva son vías factibles. No obstante, las industrias petroquímica y refinería llevan años aplicando los métodos destilativos,



**Figura 1.1:** Puntos de fusión de las fracciones C2-C4. Datos tomados del Libro Web del NIST [4].

ya optimizados, y las alternativas mencionadas no llegan a ser económicamente competitivas en muchos casos [5, 6]. En el caso de la fracción C4, en primer lugar se separa el butadieno, generalmente por destilación extractiva, y para la fracción restante se selecciona el proceso (químico y/o físico) dirigido a obtener específicamente uno de los componentes [7].

Por ello, sigue siendo objeto de estudio el desarrollo y la optimización de procesos de adsorción que puedan emplearse para llevar a cabo la separación entre olefinas y parafinas ligeras con el mismo número de carbonos en su cadena. Nuestro estudio está orientado a la separación de los componentes de la fracción C3, es decir, la separación de propeno y propano por medio de técnicas de adsorción. Para una correcta evaluación de estos procesos es fundamental la comprensión y racionalización de los fenómenos de interacción de las moléculas de los compuestos a separar (adsorbatos) con el sólido adsorbente.

## 1.2. Adsorción y difusión de gases en sólidos

La adsorción se define como un aumento de la concentración de una sustancia en una interfase debido a fuerzas superficiales (IUPAC). Se trata de un proceso espontáneo y exotérmico por definición (ya que la entropía disminuye). El parámetro termodinámico que describe la intensidad de la interacción entre adsorbato y adsorbente es el calor de adsorción, que se calcula a partir de las isothermas de

adsorción (medidas de equilibrio). El adsorbato suele ser una especie en fase fluida, aunque también puede ser un sólido, mientras que el adsorbente es un sólido o un líquido. Desde un punto de vista práctico, se consideran mayormente sistemas en los que el adsorbente es un sólido y el adsorbato está en fase líquida o gaseosa. Una molécula en fase fluida puede adsorberse sobre un sólido de dos formas distintas:

- **Quimisorción:** Se trata de un proceso irreversible y específico (formación de enlaces químicos), en que adsorbato y adsorbente se ven modificados químicamente debido a la interacción. Los calores de adsorción de estos procesos suelen ser altos, del orden de los enlaces químicos. Sus energías de activación también son elevadas.
- **Fisisorción:** Se trata de un proceso reversible y no específico (fuerzas de Van der Waals y electrostáticas). La interacción es débil y la naturaleza química de adsorbato y adsorbente no se ve modificada, siendo asimismo los calores de adsorción más bajos que en el caso de la quimisorción y la energía de activación del proceso muy baja.

En general, la fisisorción es la que suele aplicarse industrialmente, debido a que es reversible como consecuencia de su bajo calor de adsorción

Otro parámetro de gran importancia en procesos de adsorción es el coeficiente de difusión [8], que determina la velocidad con la que un adsorbato se desplaza en el interior y/o sobre la superficie de un sólido. La difusión está relacionada con el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio en un proceso de adsorción. Cuanto mayor es el coeficiente de difusión, más rápido se llega al equilibrio.

Si se pretende emplear un proceso de adsorción sobre una mezcla de especies químicas a separar, puede hacerse uso tanto de diferencias entre sus calores de adsorción como entre sus coeficientes de difusión, todo dependerá de los valores relativos de estos parámetros y la escala de tiempo en que se quiera trabajar. Así pues, en términos generales, la separación puede darse de dos formas:

- **Separación termodinámica:** Los dos adsorbatos presentan calores de adsorción sobre el sólido adsorbente suficientemente distintos, produciéndose la adsorción preferencial de uno de ellos. Una vez se alcance el equilibrio podría darse una separación basada en propiedades termodinámicas. Aumentando

la temperatura o disminuyendo la presión, el gas que menos interaccione con el sólido se desorberá en mayor proporción. Para que una separación termodinámica sea aplicable industrialmente, el equilibrio debe alcanzarse rápidamente, es decir, la difusión de los adsorbatos en el sólido ha de ser rápida.

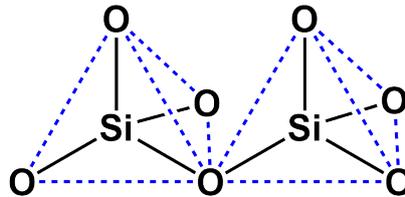
- **Separación cinética:** Las dos especies presentan coeficientes de difusión en el adsorbente suficientemente distintos, siendo la difusión de una de ellas muy rápida en comparación con la de la otra. De esta forma, la especie que tenga problemas de difusión no se habrá adsorbido considerablemente en el tiempo que dura el proceso y podrá separarse.

Dependiendo de la aplicación concreta y los adsorbatos a emplear, cada adsorbente tendrá una serie de ventajas e inconvenientes concretos. En nuestro estudio, los adsorbatos son propano y propeno, moléculas ligeras hidrofóbicas, que posiblemente tiendan a adsorberse preferencialmente sobre sólidos también hidrófobos, de los que por otro lado será más fácil excluir moléculas polares como el agua. Además de la polaridad del adsorbente, son también muy importantes factores como el área superficial, la cristalinidad, la estructura de los poros o el tamaño de partícula. Existen casos, en los que la estructura y las propiedades texturales del adsorbente son determinantes para la aplicación. Ejemplo de ello serían materiales con porosidad regular, en los cuales el tamaño de los poros es del orden del tamaño de ciertas moléculas. Así, las especies que tengan un volumen estérico menor que la apertura del poro podrán ser adsorbidas, mientras que las que la superen quedarán fuera (efecto tamiz molecular). Esto supone en la práctica, una tercera forma por la que puede darse separación, que es la **separación estérica**.

Adsorbentes comunes en la industria son carbón activo, sílices y alúminas amorfas, arcillas y zeolitas, de los cuales sólo las arcillas y las zeolitas son cristalinas. Las zeolitas son adsorbentes muy versátiles y con unas propiedades bien definidas y controlables. Su cristalinidad las hace homogéneas en su estructura y porosidad, y sus tamaños de poro de dimensiones moleculares ocasionan que presenten efecto de tamiz molecular frente a adsorbatos concretos. [9]

### 1.3. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, cuya estructura está basada en tetraedros  $TO_4$  ( $T=Si, Al$ ), en los que cada átomo de oxígeno está compartido por dos tetraedros (ver figura 1.2).



**Figura 1.2:** Dos tetraedros  $SiO_4$  unidos por un vértice.

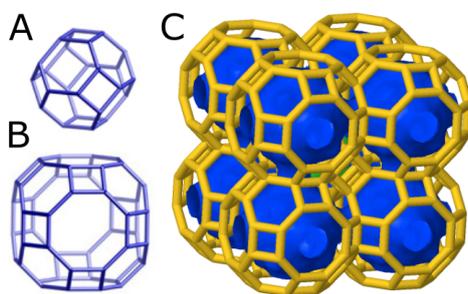
La forma en la que estos tetraedros se unen da lugar a cavidades y/o canales en la estructura del material de dimensiones comprendidas generalmente entre 3 y 10 Å [10]. Al estar el aluminio (carga  $3^+$ ) de la red en coordinación tetraédrica con el oxígeno (carga  $2^+$ ), se genera una carga negativa que ha de ser compensada por cationes extrarreticulares situados en las cavidades y canales del material. Estos cationes pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos y pueden aportar funcionalidad al material. Si se trata de  $H^+$ , por ejemplo, da lugar a centros ácidos de Brønsted. Por otro lado, además de aluminio y silicio, podemos encontrar otros átomos en los centros de los tetraedros, como Ge, B, Ga, Ti, etc..

La composición de las zeolitas es, por lo tanto, muy variable, y existen métodos de síntesis que permiten, para distintas estructuras, obtener materiales de la composición deseada dentro de unos rangos. Además, debido a la flexibilidad de los enlaces T-O-T, es posible la existencia de un gran número de estructuras, de las cuales hasta la fecha se han caracterizado 231 [11].

De muchas de estas estructuras se ha podido, asimismo, sintetizar el material puramente silíceo. Las zeolitas pura sílice tienen mayor estabilidad térmica que las que contienen aluminio u otros átomos de red, son prácticamente inertes químicamente, pues presentan un número de defectos muy reducido, no tienen centros ácidos y, además, son muy hidrofóbicas. Por ello son especialmente adecuadas para aplicaciones de adsorción de olefinas, que en presencia de centros ácidos pueden polimerizar [12]. La hidrofobicidad del material contribuye a minimizar la adsorción

competitiva de moléculas polares, como el agua, en aplicaciones industriales [13].

Para este trabajo se ha escogido la zeolita A pura sílice, también llamada ITQ-29 [14]. Esta zeolita de poro pequeño tiene estructura LTA, con un sistema de canales tridireccional, estando las aperturas de poro formadas por anillos de 8 miembros, y teniendo unas dimensiones de  $4,1 \text{ \AA} \times 4,1 \text{ \AA}$  (Figura 1.3). Esto podría permitir diferenciar entre propano y propeno por factores cinéticos en su adsorción, puesto que estas moléculas presentan diámetros cinéticos de  $4,5 \text{ \AA}$  y  $4,3 \text{ \AA}$  [15],<sup>1</sup> respectivamente, lo que podría suponer una difusión impedida para el propano, mientras que el propeno tendría mayor facilidad. Experimentalmente, se ha observado la mayor difusividad de las olefinas frente a las parafinas con el mismo número de carbonos en soportes zeolíticos en muchos casos [16, 17, 12]. Por ello, se puede pensar en una potencial aplicabilidad de este material al proceso de separación propano-propeno.



**Figura 1.3:** Estructura LTA. A) Cavidad sodalita, que no participaría en procesos de adsorción ni difusión de especies. B) Cavidad propia de la LTA, de forma aproximadamente esférica y  $11 \text{ \AA}$  de diámetro. C) Representación de los espacios esféricos incluidos en cada cavidad, nótese que las cavidades B están directamente unidas entre sí por anillos de 8 miembros con una apertura de  $4,1 \text{ \AA} \times 4,1 \text{ \AA}$ .

<sup>1</sup>Nótese que considerar diámetros cinéticos de adsorbatos mayores que la apertura de poro no implica exclusión estérica.

## 1.4. Estudio de la difusión por dispersión cuasielástica de neutrones (QENS)

Existe una gran variedad de técnicas que se han empleado para estudiar y caracterizar zeolitas en su aplicación como adsorbentes y determinar coeficientes de difusión, sin embargo, existen grandes discrepancias (varios órdenes de magnitud) entre los valores de coeficientes de difusión que se obtienen de cada una [18, 19, 8]. La difusión en estos materiales puede estudiarse desde dos enfoques diferentes, el macroscópico y el microscópico. Cuando se pretende realizar un estudio macroscópico se mide la transferencia de materia entre la fase gaseosa y el adsorbente, o entre distintos puntos del mismo, obteniendo finalmente el coeficiente de difusión por resolución de la segunda ley de Fick (ecuación 1.1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \quad (1.1)$$

donde  $C$  es la concentración,  $t$  es el tiempo y  $D$  es el coeficiente de difusión. Por otro lado, en los estudios microscópicos, se mide el movimiento de las moléculas y se relaciona su desplazamiento cuadrático medio con el coeficiente de difusión por medio de la ecuación de Einstein aplicada a sistemas tridimensionales (ecuación 1.2):

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (1.2)$$

donde  $\langle r^2(t) \rangle$  es el recorrido cuadrático medio. Los estudios microscópicos en materiales cristalinos con porosidad ordenada como las zeolitas permiten dilucidar los mecanismos concretos de difusión de las moléculas en los poros [18]. Asimismo, se puede distinguir entre distintos tipos medibles de difusividad, siendo éstos autodifusividad y difusividad de transporte. La autodifusividad se mide principalmente en sistemas en equilibrio, con concentración constante de adsorbato dentro del adsorbente. Los estudios microscópicos suelen efectuarse midiendo autodifusividad, aunque también pueden realizarse de esta forma estudios macroscópicos, si se emplean moléculas de un mismo tipo, pero con marcadores isotópicos. Por otro lado, la difusividad de transporte es la que se da en sistemas en los que no se ha alcanzado el equilibrio y en los que existe un gradiente de concentración, de forma que hay un gradiente de potencial químico y la medida de difusividad está afectada

por factores termodinámicos. La difusividad de transporte suele ser la que se mide en experimentos macroscópicos.

La dispersión o *scattering* cuasielástico de neutrones (QENS) es una técnica experimental de caracterización que permite, por medio de medidas de dispersión de neutrones en un sistema adsorbente-adsorbato(s), realizar estudios microscópicos de difusión [20, 21]. Los neutrones son partículas eléctricamente neutras con una masa  $m = 1,675 \times 10^{-27}$  kg y con spin 1/2. Los neutrones, al igual que todas las partículas cuánticas, presentan un comportamiento dual onda-partícula y tienen una longitud de onda asociada  $\lambda = h/mv$ , viniendo su onda descrita por un vector de onda  $\mathbf{k}$  de magnitud  $k = 2\pi/\lambda$ . Debido a su electroneutralidad penetran fácilmente en la materia sólida (pues interactúan con ella con menor probabilidad que partículas cargadas) y resultan útiles para estudios en su interior, algo impensable, por ejemplo, para técnicas electrónicas, que suelen restringirse al estudio de superficies [22].

Los neutrones se hacen incidir en la muestra desde una fuente que puede ser estacionaria (reactor nuclear) o pulsada (espalación). En el reactor nuclear se aprovechan los neutrones liberados en procesos de fisión de distintos isótopos, mientras que en las fuentes de espalación se emiten neutrones de forma pulsada por medio de bombardeo de tungsteno con aniones hidruro acelerados a velocidades cercanas a la velocidad de la luz. En experimentos que usan como sonda los neutrones, al alcanzar éstos la muestra, pueden ocurrir diversos procesos:

- Dispersión: Los neutrones del haz pueden ser dispersados por los núcleos de los átomos por medio de la interacción nuclear fuerte, que es el proceso en el que se basa el presente estudio, o por interacción con los momentos magnéticos de spin de los electrones desapareados de la muestra.
- Absorción: Es el proceso por el cual el neutrón incidente pasa a formar parte del núcleo, llevando a la formación de un isótopo diferente. Para la mayor parte de los isótopos suele ser menos probable que la dispersión.
- No interacción: Tal y como se ha dicho, también es posible que no haya interacción entre el neutrón incidente y la muestra, puesto que los neutrones interactúan débilmente con la materia, principalmente por no estar carga-

dos eléctricamente.

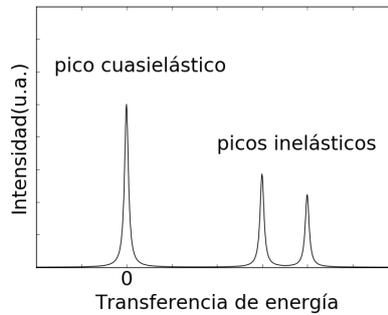
Cuando un neutrón es dispersado por un núcleo, se produce entre ambos una transferencia de momento:

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}') \quad (1.3)$$

donde  $\mathbf{Q}$  es la transferencia de vector de onda,  $\mathbf{k}_0$  es el vector de onda del neutrón incidente y  $\mathbf{k}'$  es el vector de onda del neutrón dispersado. Además, puede producirse un intercambio energético entre el neutrón y la muestra:

$$\hbar\omega = E_0 - E' = \frac{\hbar^2}{2m}(k_0^2 - k'^2) \quad (1.4)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia asociada a la energía intercambiada,  $E_0$  es la energía del neutrón incidente y  $E'$  la del electrón dispersado. Las  $k_0$  y  $k'$  son en este caso los módulos de los respectivos vectores. Si no se da intercambio de energía ( $E_0 = E'$ ), se habla de dispersión elástica. Si se da intercambio de energía, dependiendo de la cantidad intercambiada, se habla de dispersión inelástica (del orden de las diferencias energéticas entre niveles vibracionales) o cuasielástica (traslación y rotación). En la figura 1.4 se muestran estas regiones del espectro [22].



**Figura 1.4:** Regiones del espectro de neutrones [22].

La magnitud que da la probabilidad de interacción de un neutrón con un núcleo es la sección eficaz de dispersión  $\sigma$ . Esta magnitud tiene dimensiones de área y se mide en barns ( $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$ ). Cuanto mayor es la sección eficaz, mayor la probabilidad de que se produzca interacción. Esta "probabilidad" de interacción viene dada por:

$$\sigma = 4\pi\langle b^2 \rangle \quad (1.5)$$

La longitud de dispersión, representada por  $b$ , es la magnitud más básica que da información acerca de la capacidad y forma de interaccionar de un neutrón con un núcleo concreto. Este parámetro puede ser complejo y su parte real positiva o negativa, dependiendo de la naturaleza atractiva o repulsiva de la interacción. La parte imaginaria representa la absorción. La longitud de dispersión depende de la estructura nuclear (única para cada isótopo) y del spin asociado al sistema núcleo-neutrón.

La sección eficaz de dispersión se compone de dos términos, el coherente y el incoherente. La sección eficaz de dispersión coherente proporciona información sobre el proceso de dispersión de neutrones entre los cuales existe una relación de fase, y que, por lo tanto, interaccionan entre sí, mientras que la sección eficaz incoherente da información acerca de neutrones dispersados no interaccionantes, es decir, que no presentan una coherencia de fase. A partir de  $b$  pueden calcularse las secciones eficaces coherente e incoherente:

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi\langle b \rangle^2 \quad (1.6)$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (1.7)$$

donde  $\langle b \rangle$  es una longitud de dispersión promedio sobre todos los isótopos y todos los estados de spin asociados a la interacción y  $\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$  representa una desviación cuadrática media respecto a la sección eficaz total. Como puede observarse, la suma de ambas secciones eficaces es la sección eficaz total de cada elemento dispersante.

La señal que se mide en el caso del QENS es la doble diferencial de la sección eficaz con respecto al ángulo sólido  $\Omega$  y a la energía  $E$ , que representa el número de neutrones dispersados en un elemento de ángulo sólido  $d\Omega$  que han intercambiado energía en el intervalo  $dE$  (ecuación 1.8). Como es lógico, el conjunto de datos obtenidos en las medidas consiste en intensidad frente a  $\Omega$  y  $E$ .

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \quad (1.8)$$

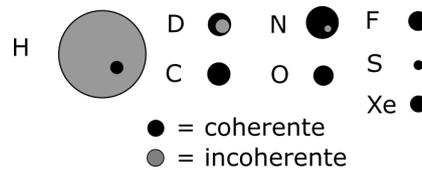
Para un único elemento dispersante, la integración de esta última expresión a todo el espacio y todos los valores de energía transferida daría la sección eficaz total (ecuación 1.5).

Tras tratar los datos adecuadamente, lo que se obtiene, como se verá más adelante,

es un conjunto de datos de intensidad frente a  $Q$  (intercambio de momento) y frente a  $\hbar\omega$  (intercambio de energía).

Por el hecho de que la longitud de dispersión promedio varía de un núcleo a otro (y entre isótopos) de una forma irregular, la sección eficaz de dispersión es distinta para cada isótopo, y también lo son sus contribuciones coherente e incoherente (figura 1.5)[23].<sup>1</sup>

Puede discriminarse en cierta medida entre ambas contribuciones en el tratamiento de datos, como se verá más adelante. Además de esto, la mayoría de estudios de QENS hasta la fecha se han realizado sobre moléculas que contienen hidrógeno. El  $^1\text{H}$  tiene, con diferencia, la mayor sección eficaz incoherente de los isótopos más abundantes (ver figura 1.5). De esta forma, la señal registrada en dichos experimentos pertenece de forma casi exclusiva, al H, y es, en gran parte, incoherente. Así, pueden realizarse experimentos en presencia de moléculas deuteradas midiendo la dispersión de las que contienen hidrógeno principalmente.



**Figura 1.5:** Representación gráfica de las secciones eficaces coherente e incoherente para distintos núcleos. Cuanto mayor el área del círculo, mayor la sección eficaz correspondiente [23].

Como ya se ha indicado, la dispersión cuasielástica de neutrones es una técnica que se centra en la zona del conjunto de datos para la que  $\hbar\omega \approx 0$ , en la que se aprecia un ensanchamiento del pico elástico. Este ensanchamiento del pico elástico aparece porque los neutrones intercambian cantidades de energía con la muestra del orden de transiciones translacionales y/o rotacionales. Su magnitud dependerá principalmente de la distribución de velocidades de las partículas de la muestra. Las partículas pueden moverse a distinta velocidad y en distintas direcciones. La probabilidad y naturaleza de la interacción y, con ello, el intercambio de energía

<sup>1</sup>Nótese que ésto difiere de las técnicas de rayos X, por ejemplo, en las que la interacción se da entre fotones y electrones, y debido a ello, la señal medida es mayor a mayor número atómico.

dependerán de la velocidad y la orientación relativa de los núcleos en movimiento con respecto a los neutrones incidentes. El ensanchamiento derivado de este fenómeno dependerá de la temperatura (aumentará a mayor temperatura) y podrá emplearse para el cálculo de difusividades y para la deducción de un modelo que explique el movimiento de las moléculas a nivel microscópico.

### 1.4.1. Funciones de dispersión

Como se ha anticipado al comienzo de esta sección, el QENS se emplea para estudiar la difusión de moléculas en sistemas en equilibrio. Los fenómenos susceptibles de estudio son tanto de autodifusión, a partir de dispersión incoherente, como de difusión de transporte, a partir de dispersión coherente [24, 20].

La señal medida en un experimento de dispersión es la doble diferencial de la sección eficaz total respecto de la energía  $E$  y el ángulo sólido  $\Omega$  (ecuación 1.9), que puede expresarse como una suma de dos términos, uno correspondiente a la dispersión coherente, y el otro a la incoherente:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k_0} \frac{N}{4\pi\hbar} [\sigma_{coh} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (1.9)$$

donde  $N$  es el número de neutrones dispersados en la diferencial de ángulo sólido y energía y las  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  son las funciones de dispersión (coherente o incoherente), también llamadas factores dinámicos de estructura. Para el tratamiento de datos es mucho más fácil trabajar con las funciones de dispersión que con la doble diferencial de la sección eficaz. Los datos se tratan de forma que puedan separarse las contribuciones de dispersión coherente e incoherente, es decir, principalmente evitando los picos de Bragg de la zeolita [25, 26]. Así se obtendrán las respectivas funciones de dispersión, en nuestro caso, la función de dispersión incoherente. Estas funciones son las transformadas de Fourier en el espacio y tiempo ( $\mathbf{r} \Leftrightarrow \mathbf{Q}, t \Leftrightarrow E$ ) de las funciones de correlación de van Hove,  $G(\mathbf{r}, t)$ , que dan la probabilidad de localización de los elementos dispersantes en las dimensiones de espacio y tiempo [20]. Nótese que sucesos que se den a “grandes” escalas espacio-temporales se observarán a bajos valores de  $\mathbf{Q}$  y/o  $\omega$ , según corresponda. Así, las funciones de

dispersión se pueden calcular a partir de la ecuación 1.10:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt \exp(-i\omega t) I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{2\pi} \int dt \exp(-i\omega t) \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, t) \quad (1.10)$$

donde  $I(\mathbf{Q}, t)$ , llamada función de dispersión intermedia, es la transformada de Fourier espacial de la función de correlación. En algunas técnicas de caracterización de QENS, como NSE (neutron spin echo), es esta función intermedia la que se mide, en función de  $\mathbf{Q}$  y del tiempo.

#### 1.4.1.1. Dispersión Incoherente

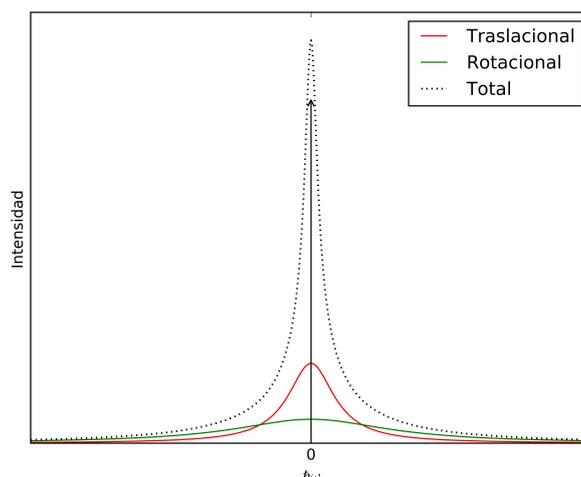
La función  $G_s(r, t)$ , llamada función de autocorrelación representa la probabilidad de encontrar un átomo en la posición  $\mathbf{r}$  a tiempo  $t$  si a tiempo  $0$  ese átomo estaba en el origen. De la anterior se derivan la función de autodispersión intermedia  $I_s(\mathbf{Q}, t)$  y la función de dispersión incoherente  $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$ .

#### 1.4.1.2. Dispersión coherente

La función  $G_p(r, t)$ , llamada función de correlación de pares representa la probabilidad de encontrar un átomo cualquiera en la posición  $\mathbf{r}$  a tiempo  $t$  si a tiempo  $0$  un átomo cualquiera estaba en el origen. De la anterior se derivan la función de dispersión de pares intermedia  $I_p(\mathbf{Q}, t)$  y la función de dispersión coherente  $S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)$ .

### 1.4.2. Difusividad y movimientos moleculares

La función de dispersión contiene información acerca del movimiento de la molécula. En la región cuasielástica del espectro, los movimientos que dan lugar al ensanchamiento de  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  son de traslación y rotación. Usualmente, estos movimientos pueden considerarse independientes, aunque simultáneos, y se pueden diferenciar con un tratamiento de datos adecuado. La combinación de sus contribuciones con la señal elástica da lugar a la señal total (figura 1.6). De la contribución de traslación usualmente se puede deducir el coeficiente de autodifusión  $D_s$  y el mecanismo de difusión. De las contribuciones de rotación y/o de traslación (si esta está limitada espacialmente) se puede deducir la geometría



**Figura 1.6:** Representación esquemática de las contribuciones a la señal cuasielástica. Se han representado las contribuciones traslacional y rotacional como funciones lorentzianas, y la elástica como una función delta de Dirac.

del movimiento. En estudios de difusión de gases en sólidos estas componentes nos pueden proporcionar información útil. Los resultados que se obtengan de las distintas contribuciones estarán relacionados y deberán ser compatibles entre sí.

#### 1.4.2.1. Modelos microscópicos de difusión traslacional

Usualmente, la difusión en muchos sistemas puede explicarse por medio de la ley de Fick, cuando es isotrópica, continua y en ausencia de limitaciones espaciales o barreras. En tales casos, a partir de medidas de dispersión incoherente, se puede relacionar el ensanchamiento del pico cuasielástico de traslación a distintos  $Q$  (expresado mediante  $\Delta\omega(Q)$ , media anchura a media altura de pico, HWHM por sus siglas en inglés), con el coeficiente de difusión  $D$  mediante la expresión simple:

$$\Delta\omega(Q) = DQ^2 \quad (1.11)$$

En las zeolitas es común que se dé difusión anisotrópica (sistemas de canales mono-, bi- y tridireccionales) y que puede estar afectada por barreras de potencial (cavidades, canales, estrechamientos). Así, a distancias y tiempos largos ( $Q$  bajo), también se observa un comportamiento fickiano [20], pero mediante el estudio de los movimientos a distancias y tiempos más cortos ( $Q$  mayor) pueden deducirse los mecanismos de difusión. Los modelos de **difusión de salto** han sido deducidos

para diversos casos de difusión sin barreras. No obstante, se ha observado que describen correctamente el comportamiento difusivo de las moléculas en sólidos en los cuales existen barreras de potencial. Hay diversos modelos propuestos que se han podido aplicar a estudios de difusión en zeolitas, que se detallan a continuación y se muestran en la figura 1.7.

**Chudley y Elliot (1961):** Este modelo se dedujo inicialmente para difusión en líquidos cerca del punto de fusión, suponiendo una estructura cristalina a corto alcance y que la difusión se daba por medio de saltos grandes y diferenciados de un movimiento oscilatorio constante, como puede encontrarse en sólidos [27]. Este modelo se ha podido aplicar a la difusión de moléculas en sólidos cristalinos como las zeolitas, puesto que las suposiciones de partida son válidas para dichos sistemas. La ecuación a la que se llega relaciona la HWHM con el tiempo de residencia (entre salto y salto),  $\tau$ , y la distancia de salto,  $d$ .

$$\Delta\omega(Q) = \frac{1}{\tau} \left( 1 - \frac{\sin(Qd)}{Qd} \right) \quad (1.12)$$

Donde los parámetros a ajustar son  $\tau$  y  $d$  y son constantes. El coeficiente de autodifusión se obtendría a partir de  $D = \frac{d^2}{\tau}$ .

**Hall y Ross (1981):** Hall y Ross dedujeron las expresiones matemáticas correspondientes a mecanismos de difusión para sistemas de diversa geometría. Concretamente, en 1981 publicaron un artículo sobre difusión isotrópica de salto en sistemas sin barreras [28]. En lugar de una longitud de salto fija, este modelo emplea una distribución de longitudes de salto, que a su vez procede de la integración a las tres dimensiones del espacio de una distribución gaussiana.

$$\rho(r) = \frac{2r^2}{r_0^3\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_0^2}\right) \quad (1.13)$$

Donde  $r_0$  sería la desviación estándar de la distribución gaussiana inicial. La ecuación para la HWHM que se obtiene es la siguiente:

$$\Delta\omega(Q) = \frac{1}{\tau} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-Q^2 r_0^2}{2}\right) \right] = \frac{1}{\tau} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-Q^2 \langle r^2 \rangle}{6}\right) \right] \quad (1.14)$$

Donde los parámetros a ajustar serían  $r_0$  y  $\tau$  y el coeficiente de difusión se obtendría a partir de  $D = \frac{\langle r^2 \rangle}{6\tau}$ .

**Singwi y Sjölander (1960):** Este modelo se dedujo para difusión sin barreras en agua líquida, suponiendo que la molécula está un tiempo  $\tau_0$  realizando movimientos oscilatorios y tras esto difunde de forma continua durante un tiempo  $\tau_1$  [29]. Suele tomarse el caso en que  $\tau_1 \ll \tau_0$ , y la difusión pasa a ser de salto, siendo de esta forma el modelo semejante al de Chudley y Elliot. En este caso, la variación de la HWHM con  $Q$  viene dada por la expresión 1.15.

$$\Delta\omega(Q) = \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{\exp\left(-Q^2 D \tau_0 \frac{R^2}{l^2}\right)}{1 + Q^2 D \tau_0} \right] \quad (1.15)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $R$  es el radio medio de la esfera definida por el movimiento oscilatorio (deslocalización de la molécula en su sitio) y  $l$  es la distancia de salto (asumiendo que  $\tau_1 \ll \tau_0$  y esta distancia se recorre “instantáneamente”). En este caso,  $\hbar$  aparece explícitamente, aunque en todos los modelos debe emplearse para convertir de unidades de frecuencia a unidades de energía. El coeficiente de difusión es un parámetro de ajuste en este caso.

**Jobic (2002):** Este modelo, a semejanza del de Hall y Ross, incluye una distribución de longitudes de salto. No obstante, es diferente en cuanto a que tiene en cuenta como parámetros la distancia de salto  $d_0$  y la deslocalización de la molécula  $r_0$  en dicho sitio. Matemáticamente es una combinación de los modelos de Chudley y Elliot y el de Hall y Ross [30].

$$\rho(r) = \frac{r}{d_0 r_0 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - d_0)^2}{2r_0^2}\right) \quad (1.16)$$

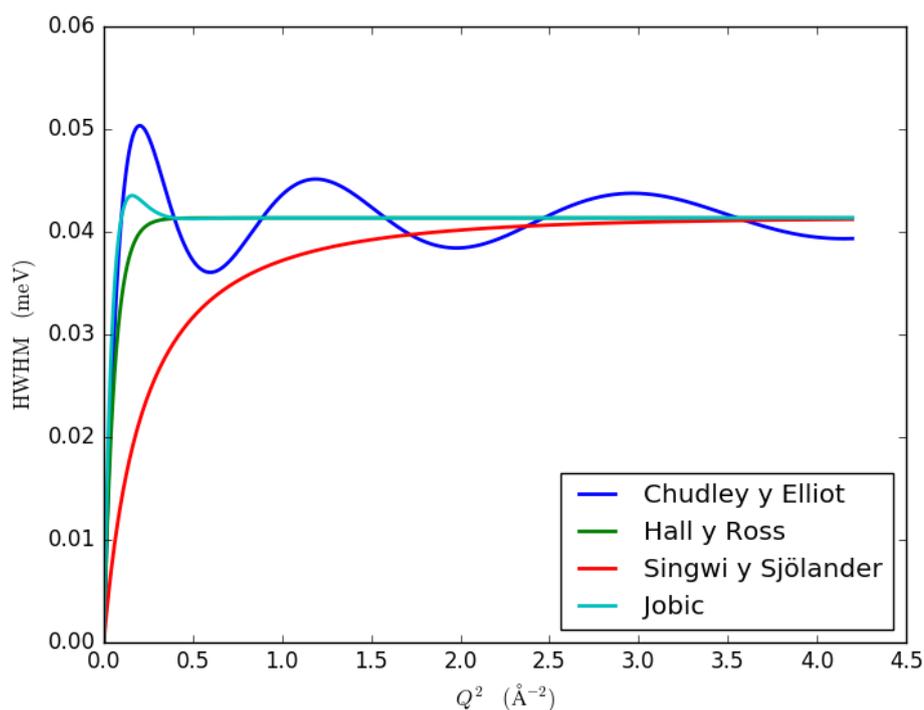
Donde  $r_0$  sería la desviación estándar de la distribución gaussiana inicial. La ecuación para la HWHM que se obtiene es la siguiente:

$$\Delta\omega(Q) = \frac{1}{\tau} \left[ 1 - \frac{\sin(Qd_0)}{Qd_0} \exp\left(\frac{-Q^2 r_0^2}{2}\right) \right] \quad (1.17)$$

Donde los parámetros a ajustar serían  $d_0$ ,  $r_0$  y  $\tau$  y el coeficiente de difusión se obtendría a partir de  $D = \frac{\langle r^2 \rangle}{6\tau}$ , donde  $\langle r^2 \rangle = d_0^2 + 3r_0^2$ .

#### 1.4.2.2. Modelos microscópicos para otros tipos de movimiento

El movimiento de las moléculas puede ser complejo e incluir distintos tipos además del de traslación sin barreras. Entre otros, pueden darse saltos oscilatorios



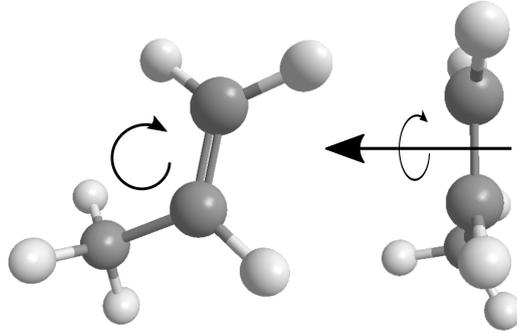
**Figura 1.7:** Representación esquemática de las tendencias esperadas según los distintos modelos de salto, con una distancia de salto de unos 10 Å y un tiempo característico de  $10^{-10}$  s.

entre posiciones concretas en el material, rotaciones (difusión rotacional, rotación uniaxial a ángulos concretos) o difusión en espacios limitados con geometrías bien definidas (cavidades, canales). Para estos movimientos, los modelos se deducen según el caso concreto de estudio. Normalmente incluyen un término elástico y uno o más términos cuasielásticos en su  $S(Q, \omega)$ .

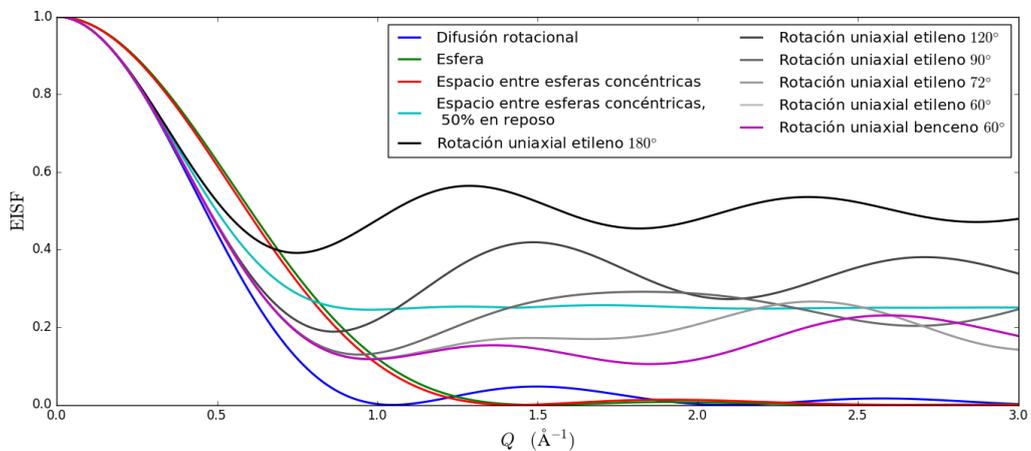
A parte de la anchura de pico, HWHM, en estos modelos existe otro parámetro de gran importancia, el factor de estructura elástico incoherente, o EISF, por sus siglas en inglés: *elastic incoherent structure factor*, que es la fracción de señal elástica frente a la señal total (ecuación 3.3). El EISF contiene información sobre la geometría del movimiento y es el parámetro que va a emplearse para comparar los distintos modelos con los datos experimentales.

La estructura de nuestro sólido (LTA) está formada por cavidades aproximadamente esféricas (ver figura 1.3), por lo que podrían darse movimientos que impliquen difusión en un espacio cerrado con geometría esférica. Además, por analogía con

otras moléculas insaturadas, movimientos de rotación uniaxial podrían observarse para el propeno, por su geometría molecular y de adsorción (ver figura 1.8). Por supuesto, los distintos modos de rotación del propeno y del propano en la zeolita pueden contribuir a la señal. Los modelos correspondientes a estos movimientos y algunos más se muestran en la figura 1.9.



**Figura 1.8:** Molécula de propeno. Debido a su doble enlace y a la disposición del grupo metilo, podemos suponer que preferencialmente va a adsorberse sobre el sólido de forma paralela al doble enlace, maximizando así la superficie de contacto y quedando su rotación limitada al eje mostrado.



**Figura 1.9:** Representación esquemática de las tendencias del EISF según los distintos modelos [31, 32, 33, 34, 26]. El primer modelo muestra la tendencia según difusión rotacional libre.

## Apartado 2

### Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

- Determinar el modelo que mejor explica la difusión a nivel microscópico en nuestro sistema para caracterizar el movimiento de las moléculas de propano y propeno a partir de datos de QENS.
- Calcular los coeficientes de difusión de propeno en presencia de propano y propano en presencia de propeno en zeolita ITQ-29 a distintas temperaturas.

Actualmente no existe *software* que permita tratar de forma rápida y práctica los datos obtenidos en el instrumento de medida que se ha empleado para el presente estudio. Se trata de un volumen de datos muy grande (como se explica en el siguiente apartado). Con el fin de extraer, reducir y tratar los datos de las medidas de QENS, se desarrolló un *script* en *Python* empleando algoritmos de tratamiento de datos implementados en *Mantid* [35].



## Apartado 3

### Método experimental

Las medidas experimentales de QENS se efectuaron en la fuente de neutrones de espalación ISIS, del Science & Technology Facilities Council Rutherford Appleton Laboratory en Oxfordshire, Reino Unido, durante mayo de 2013 y junio de 2014. La línea empleada fue LET, siendo ésta por primera vez empleada para un estudio de difusión. El instrumento de medida en esta línea es un espectrómetro de TOF de geometría directa que trabaja en un rango de energías incidentes de 0 - 80 eV, lo que permite abarcar grandes intervalos de  $Q$  sin la necesidad de cambiar de estación de medida [36]. Éste es uno de los motivos por los cuales se eligió trabajar con este instrumento, viendo su potencial aplicación en la selección de la energía incidente adecuada para la realización de experimentos en otras fuentes con mayor intensidad y/o cuyos instrumentos estén más optimizados en su rango de medida concreto. En este trabajo se tratan los datos de QENS de propano y propeno empleando zeolita ITQ-29 como adsorbente. En la tabla 3.1 se muestran las distintas composiciones de los recubrimientos. Se midió a distintas energías incidentes de los neutrones (0.77, 1.1, 1.71, 2.97 y 6.45 meV), con el fin de abarcar distintas regiones de  $Q$  (ver figura 3.1) [37] y a distintas temperaturas (5, 50, 80, 110, 150 y 180 K).

Tabla 3.1: Composiciones de adsorbato empleadas en las medidas. Las mezclas con el fondo de color se corresponden con aquellas, cuyos datos se han tratado en este trabajo.

Mezcla Nº	Composición del adsorbato (mmol/g)			
	Propeno	Propano	D8-Propeno	D8-Propano
1	0	0.33	0	0
2	0	1.24	0	0
3	0.66	0	0	0.66
4	0	0.66	0.66	0
5	1.33	0	0	0

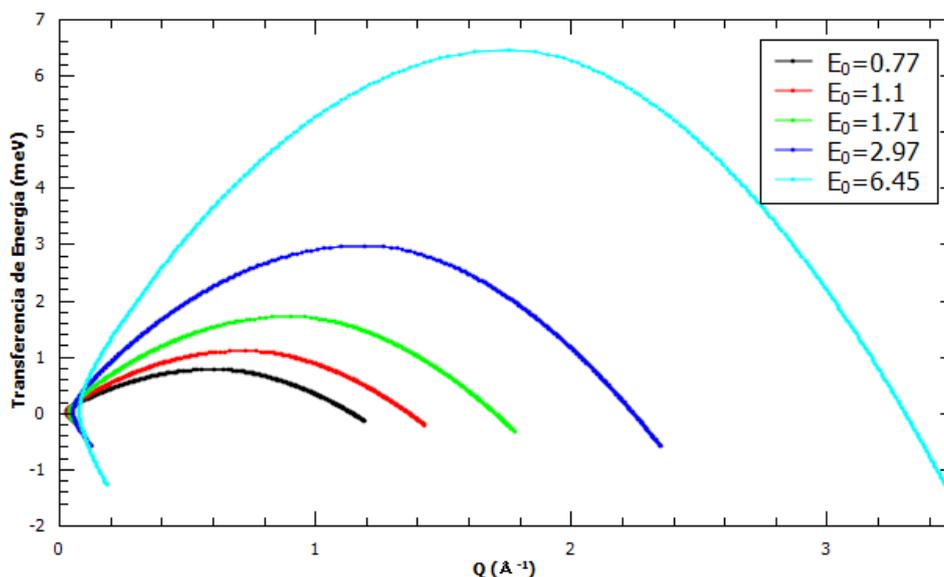


Figura 3.1: Regiones de  $Q$  y  $\hbar\omega$  abarcadas a cada energía incidente. Las líneas de color delimitan las regiones observables.

### 3.1. Medidas

Las medidas en la línea LET de mayo de 2013 y junio de 2014 se realizaron sobre muestras de zeolita ITQ-29 y a distintos recubrimientos y composiciones de adsorbatos (propano y propeno puros y mezclas de propano/d6-propeno o propeno/d8-propano). El procedimiento general de medida se presenta a continuación:

- Se pesa la muestra, se introduce en un portamuestras de aluminio y se calienta

a 100 °C y a vacío durante una noche, con el fin de desgasificar la zeolita y eliminar cualquier posible especie adsorbida.

- Se introduce la muestra en el instrumento de medida evitando su exposición al ambiente. Se mide a las distintas temperaturas la zeolita a vacío.
- Tras calibrar el equipo de dosificación de gases, se procede a realizar las medidas en las distintas condiciones experimentales.
- A 300 K se dosifican los adsorbatos y se monitoriza la adsorción de los mismos mediante diferencias de presión (dosificación volumétrica). Para cada recubrimiento, se mide a las distintas temperaturas y energías incidentes. Se supone que el recubrimiento va a ser constante puesto que la temperatura de experimento es inferior a la de dosificación y el fenómeno de adsorción se ve termodinámicamente favorecido a bajas temperaturas por ser exotérmico. Entre medidas a distinto recubrimiento, se vuelve a desgasificar la muestra. Los datos obtenidos se registran y almacenan para su posterior tratamiento.

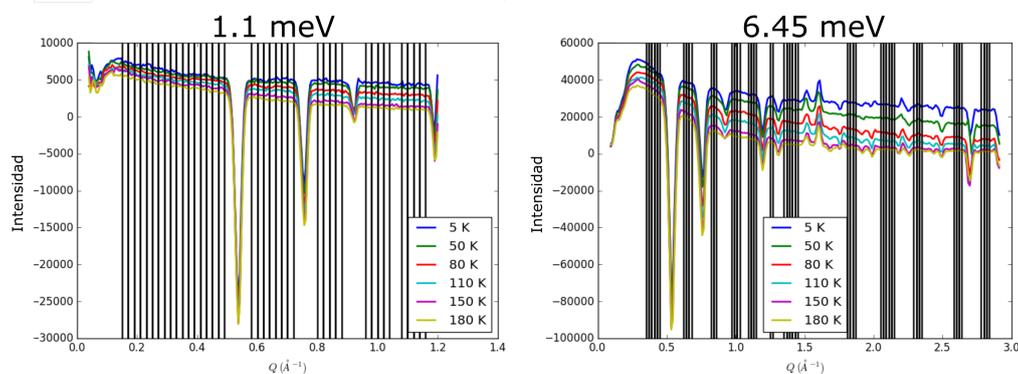
### 3.2. Tratamiento de los datos

Se comenzó a tratar los datos correspondientes a un recubrimiento de 0.66 mmol/g de d8-propano y la misma cantidad de propeno, y tras esto, se hizo lo mismo con los datos de recubrimiento de 0.66 mmol/g de d6-propeno y propano. Cada uno de estos conjuntos de datos consta de  $6 \times 5$  (6 temperaturas, 5 energías incidentes) espectros de intensidad frente a  $Q$  y  $\hbar\omega$ . Los datos deben ser tratados para extraer la  $S(Q, \omega)$  y seguidamente extraer secciones a distintos  $Q$  para realizar los ajustes del pico cuasielástico y obtener las HWHM (media anchura a media altura de pico) y los EISF (factor de estructura elástico incoherente) para evaluar los distintos modelos. Para ello usualmente se emplea el *software MantidPlot*, una interfaz gráfica de usuario que incorpora una biblioteca de algoritmos y comandos específicos (*Mantid Framework*) además de herramientas gráficas (*QtiPlot*) para su uso en tratamiento de datos de técnicas de protones y muones. Este programa está escrito en lenguaje de programación *Python*, desde el cual la biblioteca *Mantid Framework* resulta accesible.

Puesto que el volumen de datos a tratar es muy grande (especialmente tras considerar las secciones a distinto  $Q$ ) y para cada conjuntos de datos hay que realizar un tratamiento similar y más o menos rutinario, se decidió abordar el problema automatizando el tratamiento desde un intérprete de *Python* directamente.

### 3.2.1. Esquema conceptual del tratamiento

El esquema se detalla en la figura 3.3. En primer lugar, se resta a la señal de todos los espectros la de la zeolita vacía medida a las correspondientes temperaturas (5, 50, 80, 110, 150 y 180 K). De esta forma, la señal se corresponderá con la asociada al adsorbato. A continuación se transforma la intensidad medida a  $S(Q, \omega)$ . Tras esto, se seleccionan los intervalos en los cuales no hay picos de Bragg, para estudiar la señal correspondiente a dispersión incoherente [26, 25, 33]. En estos intervalos se realizan cortes a valores de  $Q$  regularmente espaciados (ver figura 3.2, de forma que obtenemos gráficos de  $S(Q, \omega)$ ). Estos cortes comprenden la región cuasielástica del espectro. Finalmente, se ajustan los cortes obtenidos empleando el modelo matemático detallado más adelante y se extraen las anchuras de pico (HWHM) y los EISF.



**Figura 3.2:** Cortes de  $Q$  evitando los picos de Bragg.

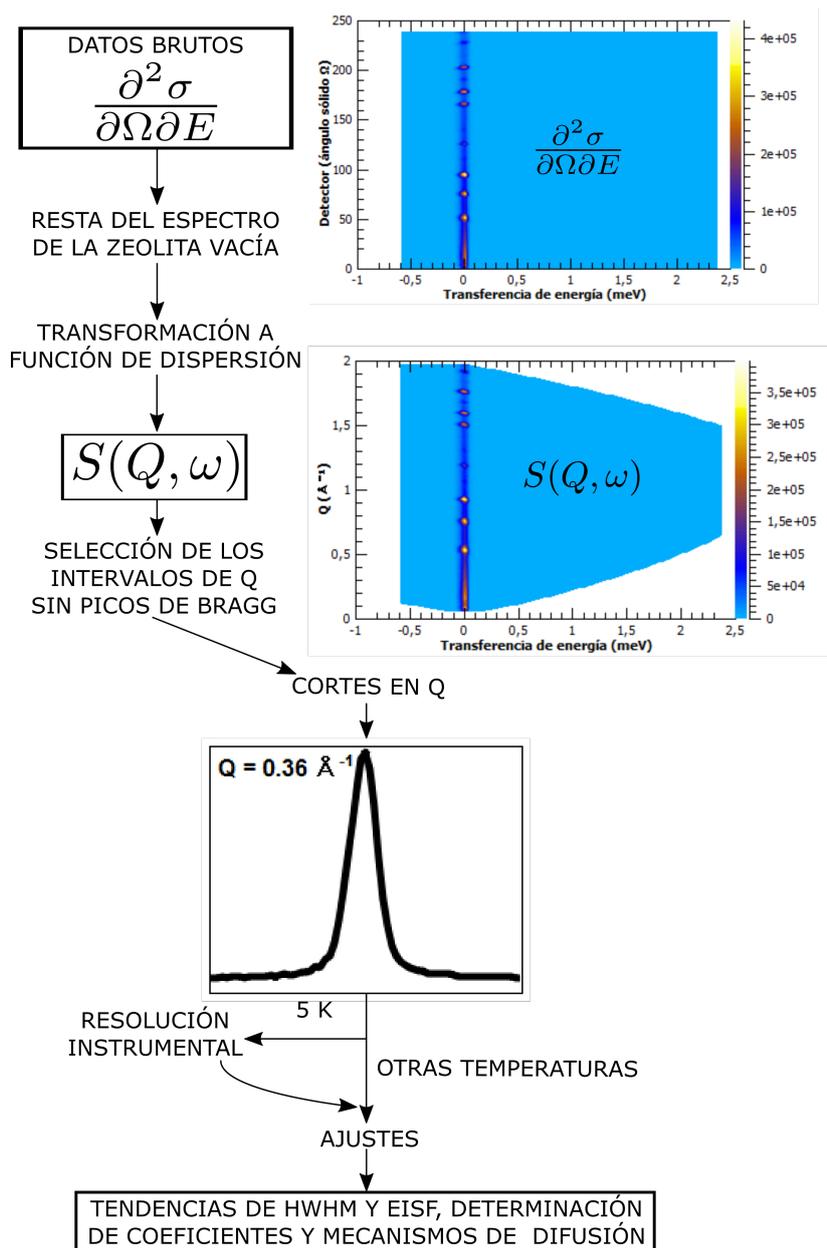


Figura 3.3: Esquema del tratamiento de los datos.

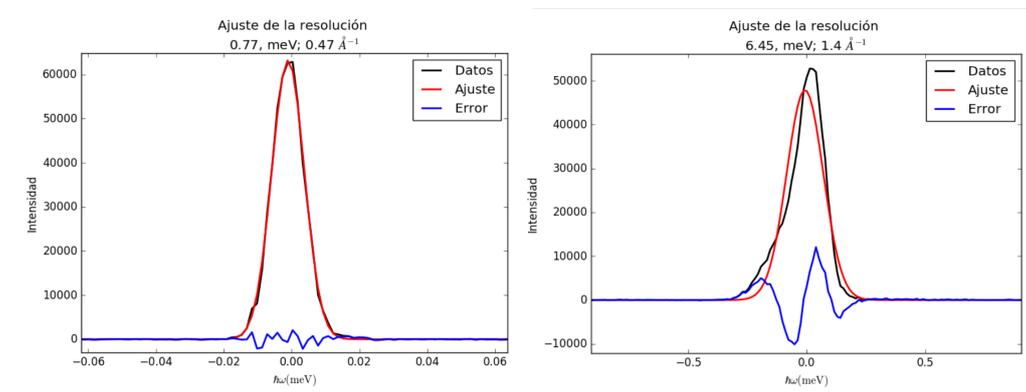
### 3.2.2. Resolución Instrumental

La resolución instrumental se toma como la medida a 5 K, puesto que a tan baja temperatura puede asumirse como aproximación que las moléculas están en reposo (estados vibracionales, rotacionales y traslacionales fundamentales o poco excitados) [38]. En tal caso, los intercambios de energía que se dan son suficientemente pequeños como para que la señal que generen sea despreciable frente a la resolución instrumental, en parte también debida a la distribución de

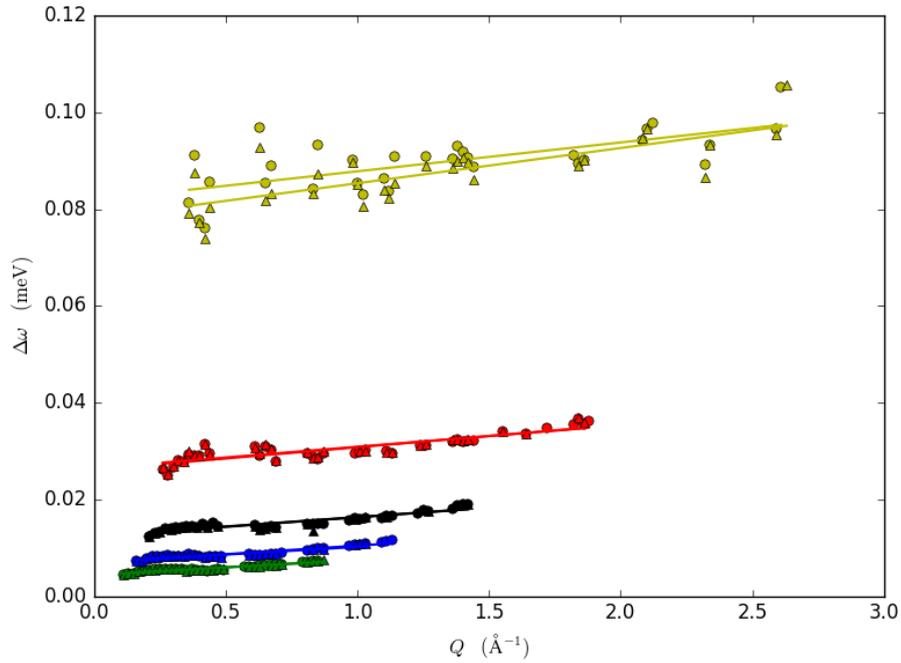
energía de los neutrones incidentes [22, 37]. Tomando la anterior aproximación como correcta, se realiza un estudio de la anchura de pico  $S(Q, \omega)$  a 5 K para todas las energías incidentes y todos los valores de Q. Se ajusta a un modelo que incluye una gaussiana y un fondo (figura 3.4) y se calcula la HWHM ( $\Delta\omega_{\text{res}}$ ) a partir de la desviación estándar de la función gaussiana [39]:

$$\Delta\omega_{\text{res}} = \frac{2\sqrt{2 \ln 2} \sigma_{\text{gauss}}}{2} = \sqrt{2 \ln 2} \sigma_{\text{gauss}} \quad (3.1)$$

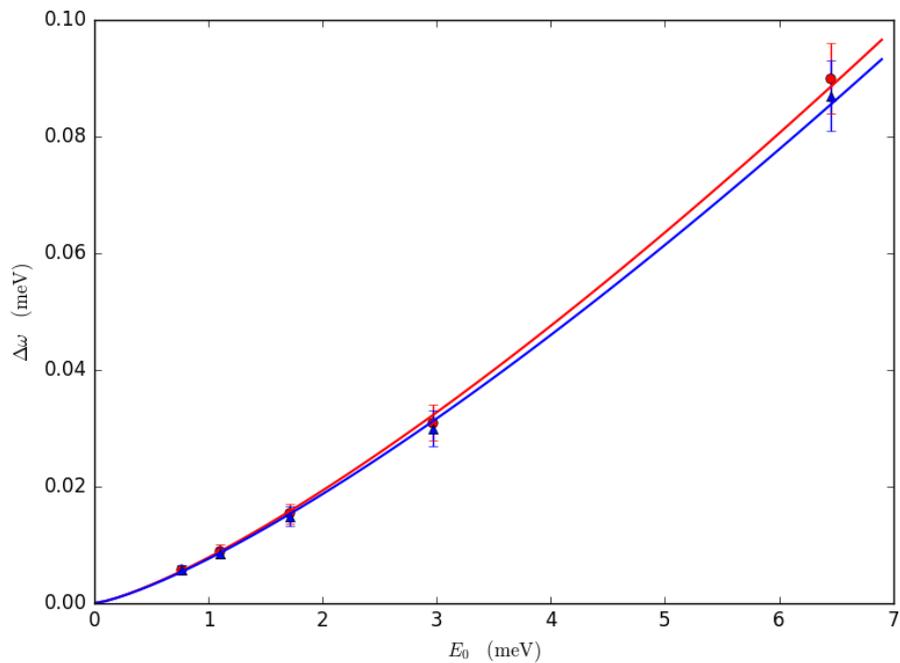
donde  $\sigma_{\text{gauss}}$  es la desviación estándar de la función gaussiana. Si realmente se trata de la resolución instrumental, se debería observar que la anchura de pico no varía notablemente en función de Q para ambas mezclas estudiadas (figura 3.5). Efectivamente, esto se observa, y si se representa la resolución media a cada energía incidente frente a la energía incidente, se observa, además, una tendencia bastante clara de aumento (ver figura 3.6). Esto significa que la distribución de energías de los neutrones incidentes es más amplia conforme mayor es su energía media, es decir, se pierde monocromaticidad al aumentar la energía incidente. Los dos recubrimientos dan, a esta temperatura, resultados estadísticamente indistinguibles.



**Figura 3.4:** Ajustes de la resolución experimental en la mezcla de D8-propano y propeno empleando una gaussiana. En el ajuste de la derecha se aprecia asimetría debida a un problema técnico que se dio en las medidas a  $E_0 = 2,97$  meV y  $E_0 = 6,45$  meV (uno de los choppers fallaba).



**Figura 3.5:** Resoluciones instrumentales, calculadas a partir de  $\sigma_{\text{gauss}}$  para el conjunto de datos ( $\Delta$ : D8-propano + propeno,  $\circ$ : D6-propeno + propano). Se aprecia que para cada energía incidente, la resolución instrumental no varía notablemente con  $Q$ .



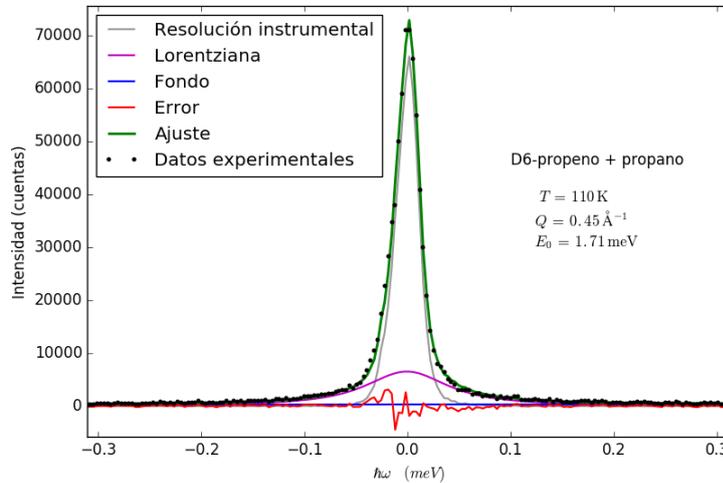
**Figura 3.6:** Evolución de la resolución instrumental con la energía incidente, se muestra la desviación estándar de cada media en las barras de error ( $\Delta$ : D8-propano + propeno,  $\circ$ : D6-propeno + propano).

### 3.2.3. Ajuste de $S(Q, \omega)$ a las demás temperaturas

Para la realización de los ajustes de la función de dispersión se ha considerado que la molécula sigue únicamente un movimiento, que esperamos sea de difusión traslacional, con el fin de poder ajustar a los modelos de salto presentados en la introducción y deducir coeficientes de difusión. Según esta hipótesis, el pico cuasielástico estaría compuesto por una única contribución lorentziana de traslación. Por lo tanto, se realizó un ajuste del pico empleando una función de la siguiente forma:

$$S(Q, \omega) = Bckgr + Res \otimes \left( A_0(Q)\delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(Q)}{\omega^2 + \Gamma^2(Q)} \right) \quad (3.2)$$

donde  $Bckgr$  es un fondo lineal y  $Res$  es la resolución instrumental, que se convoluciona numéricamente con una suma de una función delta de Dirac y una lorentziana. La delta constituye la contribución elástica del espectro y la lorentziana, la cuasielástica.  $A_0(Q)$  es el factor de estructura elástico incoherente (EISF) y  $\Gamma(Q)$  es la anchura de pico de la lorentziana, que varía en función de  $Q$ . En la figura 3.7 se muestra uno de los ajustes según la ecuación 3.2 y sus componentes.



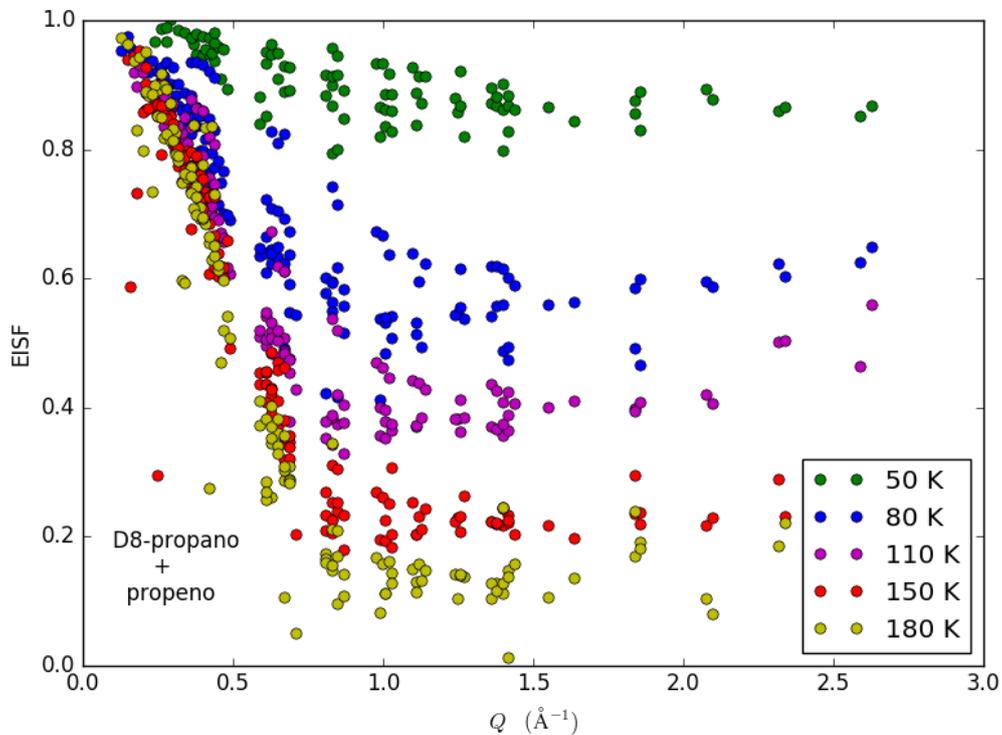
**Figura 3.7:** Ejemplo de un ajuste de un corte de  $S(Q, \omega)$ , mostrando los distintos términos que lo componen. La función delta de Dirac está implícita, contribuye a modificar la intensidad de la resolución y a definir su centro.

Como se discutirá más adelante, el anterior modelo matemático (ecuación 3.2) es el más simple del que se puede partir, y posiblemente, susceptible de mejora. Como ya se ha dicho, los parámetros de interés en este caso son el EISF y la media

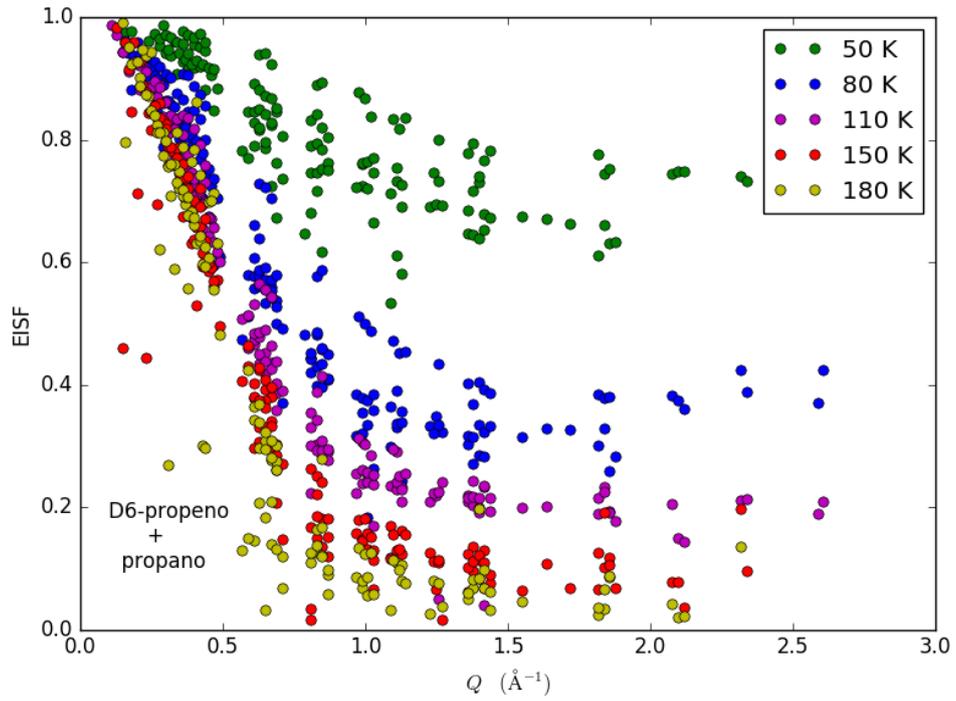
anchura a media altura de pico (HWHM), siendo esta última equivalente a  $\frac{\Gamma(Q)}{2}$ . El EISF se calcula como la relación entre la intensidad elástica y la intensidad total [23]:

$$EISF = A_0(Q) = \frac{I_e(Q)}{I_e(Q) + I_{qe}(Q)} \quad (3.3)$$

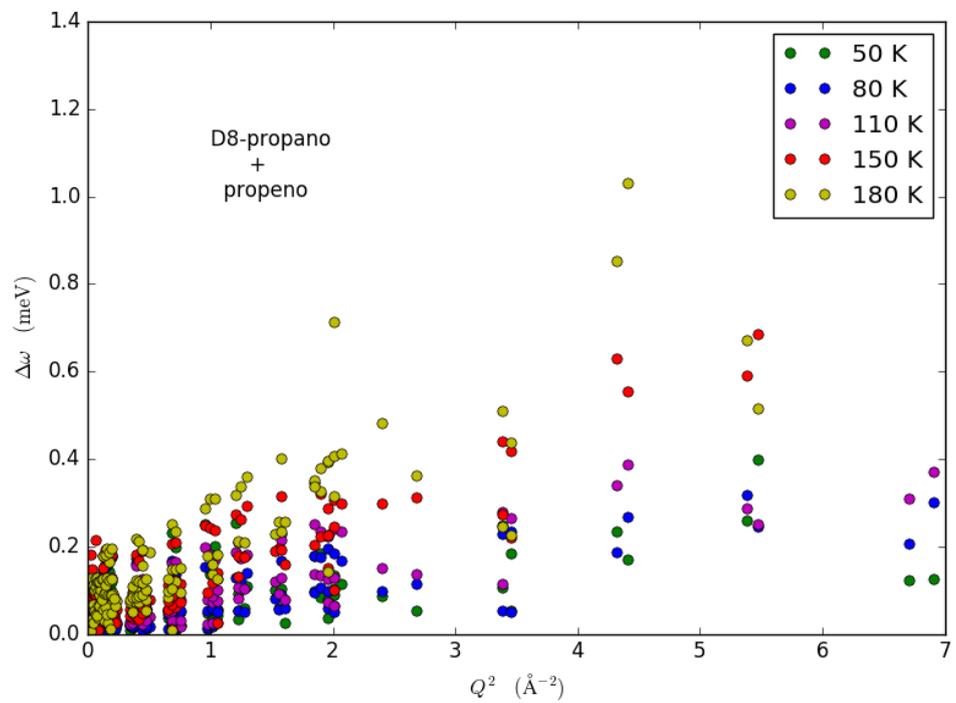
donde  $I_e$  e  $I_{qe}$  son las intensidades elástica y cuasielástica, respectivamente. La HWHM se deduce a partir de la anchura de la función lorentziana de nuestro ajuste. En las figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 se muestran los datos de los ajustes, tras desechar los puntos que daban valores sin sentido físico o que se desviaban notablemente del comportamiento general. Se observa que las tendencias de los EISF son más claras que las de las HWHM (especialmente a las temperaturas mayores). Ha de tenerse en cuenta que el comportamiento observado será correspondiente al compuesto no deuterado, es decir, la mezcla de D8-propano y propeno nos dará información acerca de la olefina, y la mezcla de D6-propeno y propano nos dará información de la parafina.



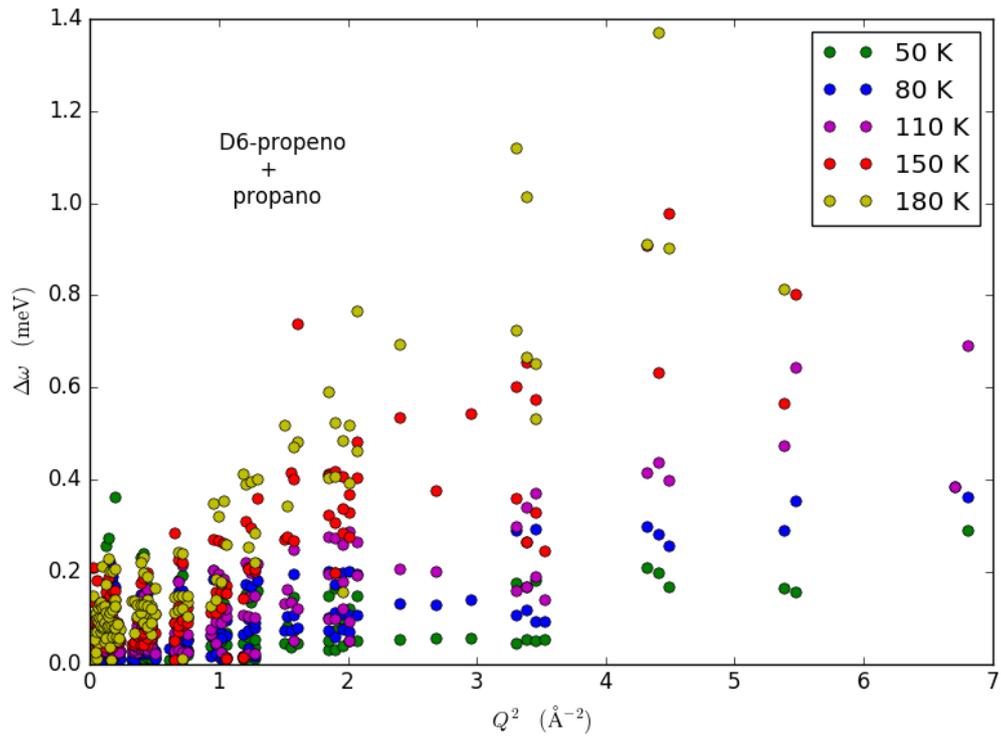
**Figura 3.8:** EISF en función de Q a las distintas temperaturas para la mezcla de D8-propano y propeno.



**Figura 3.9:** EISF en función de  $Q$  a las distintas temperaturas para la mezcla de D8-propano y propano.



**Figura 3.10:** HWHM en función de  $Q$  a las distintas temperaturas para la mezcla de D8-propano y propano.



**Figura 3.11:** HWHM en función de  $Q$  a las distintas temperaturas para la mezcla de D8-propeno y propano.



## Apartado 4

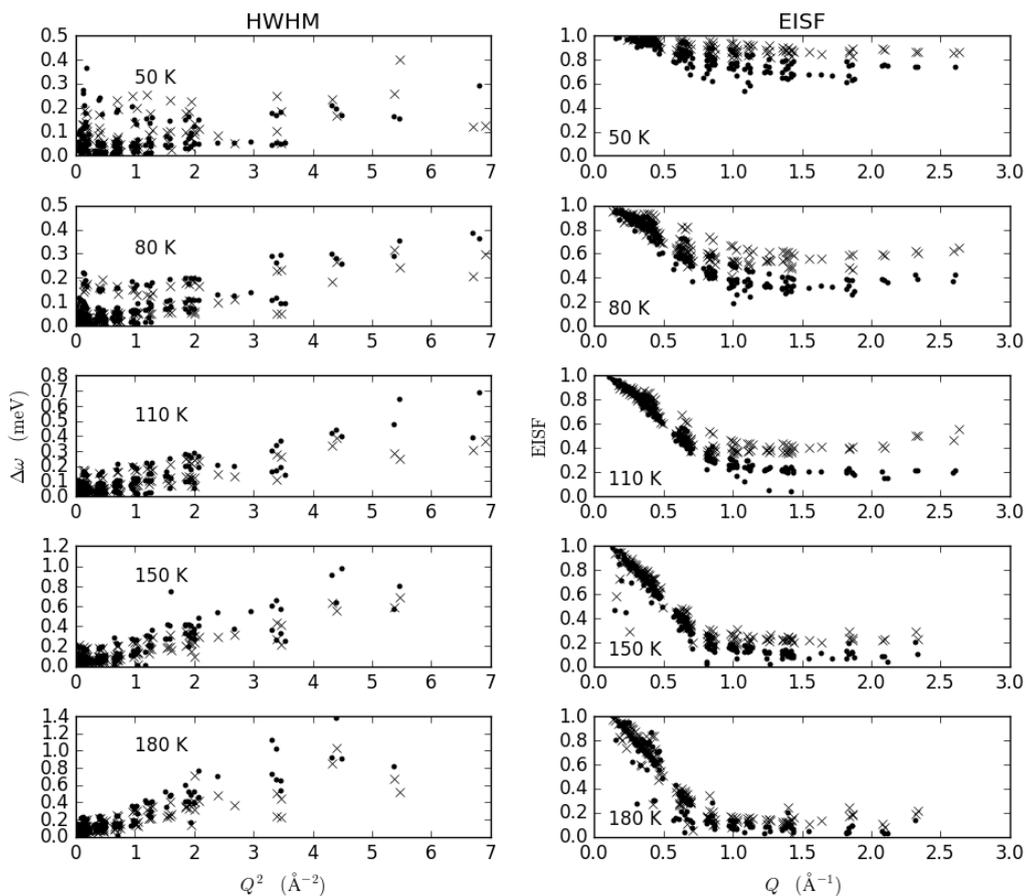
### Resultados y discusión

Los valores de HWHM y EISF mostrados en las figuras 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 nos permiten obtener una serie de conclusiones cualitativas. Se observa para las HWHM un aumento de los valores de cada serie conforme aumenta la temperatura, lo que implica una mayor “difusividad”. Esto resulta lógico, pues la velocidad de difusión de cualquier especie se incrementa con la temperatura debido al aumento de la energía cinética media de las moléculas. Los EISF muestran a temperaturas crecientes una menor importancia de la contribución elástica, lo que está en sintonía con la tendencia mostrada por las HWHM. Por otro lado, si comparamos las tendencias de las dos mezclas a cada temperatura (figura 4.1), observamos que, en general, el propano en presencia de propeno muestra mayores HWHM y menores EISF que el propeno en presencia de propano. Esto puede explicarse mediante diversas hipótesis:

► **Mayor difusividad del propano frente al propeno:** Una mayor HWHM se corresponde con una mayor difusividad. Aparentemente, esto entra en contradicción con el hecho conocido de que las olefinas difunden más rápidamente que sus parafinas análogas; sin embargo, hay que tener en cuenta que las condiciones usuales de los experimentos de separación cinética difieren completamente de las del estudio por QENS, que es realizado en condiciones de equilibrio. Esta aparente “mayor movilidad” del propano podría deberse a la menor interacción con las paredes del material zeolítico en comparación con el propeno, cuyo doble enlace da lugar a interacciones más intensas. Así, en las cavidades, el propano se movería con mayor libertad. No obstante, el paso de una cavidad a otra podría seguir

estando dificultado para el propano frente al propeno debido a su mayor diámetro cinético, lo que explicaría la “no adsorción” del propano en experimentos de curvas de ruptura [16].

► **Modelo de ajuste demasiado simplificado:** Las tendencias del EISF guardan cierta similitud con las mostradas para los diversos modelos de difusión con barreras y de rotación uniaxial, lo que indica que la difusión traslacional no es el único movimiento presente. Por otro lado, las tendencias de la HWHM no se asemejan demasiado a las dadas por los modelos de salto. Además, las HWHM de las lorentzianas de los diversos movimientos pueden tener comportamientos distintos [33], por lo que considerar la tendencia “conjunta” podría llevar a conclusiones incorrectas o inexactas. Podría ocurrir que la componente traslacional de la HWHM sí fuese mayor para el propeno que para el propano.



**Figura 4.1:** Comparación a cada temperatura de las HWHM y los EISF para los dos sistemas estudiados (•: D6-propeno + propano, ×: D8-propeno + propeno).

Se observa a 50 K que las HWHM no siguen ninguna tendencia evidente. Asimismo, los valores del EISF a esta temperatura son cercanos a la unidad. Ambos hechos son indicadores de que a esta temperatura aún no hay movimiento. A partir de 80 K y conforme aumenta la temperatura parece que ya hay algún tipo de movimiento, pues pueden distinguirse tendencias más claras de la HWHM. Ésta aumenta con  $Q^2$  hasta un cierto punto en que deja de aumentar o comienza a disminuir. Este comportamiento es típico de la difusión de salto [25, 21], aunque, en nuestro caso, no puede distinguirse la tendencia  $DQ^2$  a bajo  $Q$ , debido a la dispersión vertical de los valores de HWHM. Los EISF parten de un máximo con  $\text{EISF} = 1$  a  $Q = 0 \text{ \AA}^{-1}$  y disminuyen rápidamente hasta valores de  $Q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Tras esto, se mantienen aproximadamente constantes y vuelven a crecer lentamente a partir de  $Q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$ .

#### 4.1. Análisis del EISF

Es conveniente llevar a cabo en primer lugar el análisis del EISF, puesto que la evolución del EISF con  $Q$  nos proporciona información sobre la geometría del movimiento, lo que también nos servirá en la determinación del mecanismo de difusión. Un modelo que describa los movimientos moleculares al completo debe proporcionar expresiones para la variación tanto del EISF como de las HWHM. No obstante, en muchos casos, los modelos se aplican a movimientos muy definidos y simplificados que pueden no incluir el análisis detallado de alguno de estos parámetros. Los modelos de difusión de salto sin barreras mencionados en la introducción, por ejemplo, no pueden tener en cuenta el EISF, debido a que en sistemas sin restricciones no hay componente elástica.

Según las tendencias observadas, parece que algunos de los modelos presentados anteriormente pueden ajustar de forma correcta los datos experimentales. Cabe decir que no se ha observado una tendencia asintótica  $\text{EISF} \rightarrow 0$  con lo que los modelos de difusión en una esfera o de difusión rotacional libre no describirán correctamente el comportamiento observado. Por otro lado, los modelos de rotación uniaxial también se han planteado como candidatos, pero tienen el inconveniente de que no contemplan un valor final del EISF que pueda variar con independencia del ángulo de rotación. El modelo de difusión en el espacio entre dos esferas se dedujo

para metano [21, 32], pero parece ser el que más se asemeja a nuestra tendencia experimental. Este y el modelo de difusión en una esfera (con el fin de comparar) se toman como modelos de referencia en nuestro análisis. El modelo esférico presenta un único parámetro ajustable,  $R$ , el radio de la esfera (ver ecuación 4.1):

$$A_0(Q) = \left[ \frac{3j_1(QR)}{QR} \right]^2 \quad (4.1)$$

donde

$$j_1(QR) = \frac{\text{sen}(QR)}{(QR)^2} - \frac{\cos(QR)}{(QR)} \quad (4.2)$$

y es una función esférica de Bessel del primer tipo de orden 1. El modelo de esferas concéntricas (ecuación 4.3) se puede completar incluyendo una fracción temporal de reposo, es decir, la fracción de tiempo que una molécula de adsorbato pasa “en reposo”, adsorbida sobre una posición cristalográfica concreta, a una distancia  $R_w$  del centro de las esferas:

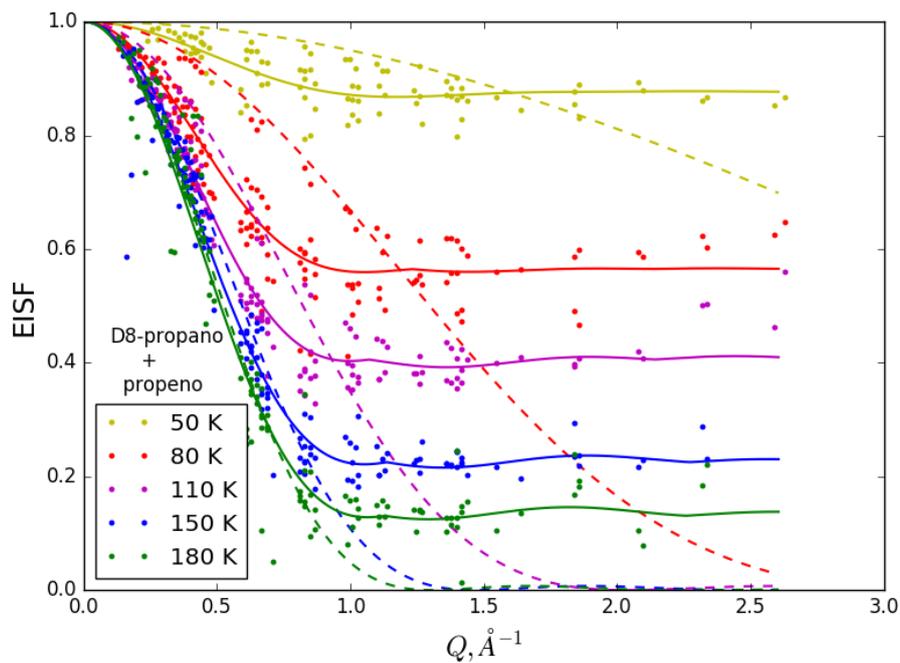
$$A_0(Q) = \frac{9[R_2^2 j_1(QR_2) - R_1^2 j_1(QR_1)]^2}{Q^2(R_2^3 - R_1^3)^2} \quad (4.3)$$

$$\alpha = \frac{\tau_0}{\tau_1 + \tau_0} \quad (4.4)$$

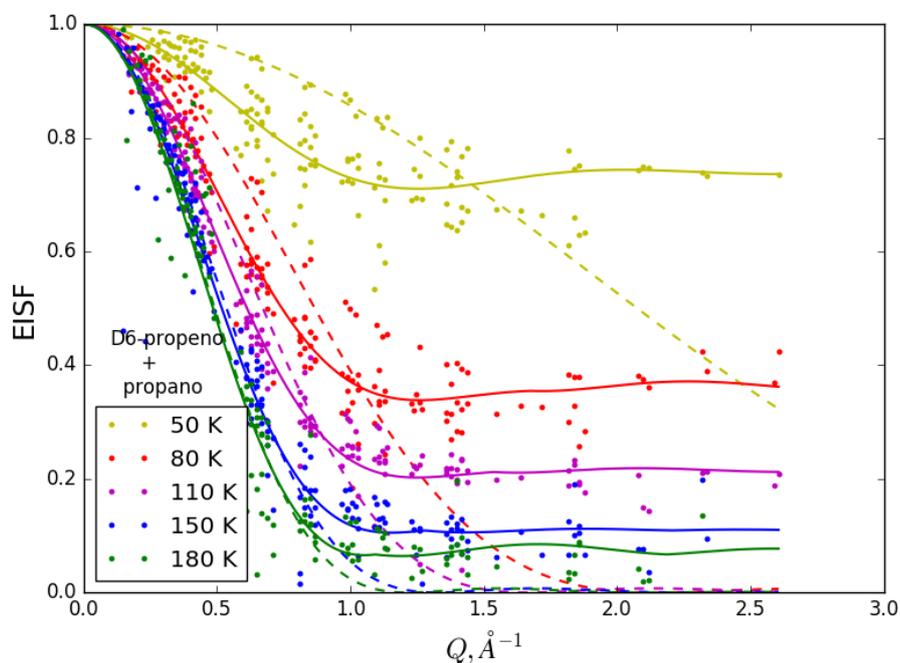
$$A'_0(Q, \alpha) = \alpha^2 + (1 - \alpha)^2 A_0(Q) + 2\alpha(1 - \alpha) \sqrt{A_0} \frac{\text{sen}(QR_w)}{QR_w} \quad (4.5)$$

donde  $R_2$  es el radio de la esfera externa y  $R_1$  el de la interna,  $\alpha$ , la fracción temporal de reposo,  $\tau_0$  el tiempo que pasa en reposo y  $\tau_1$  el tiempo que pasa en movimiento. A continuación se muestran dos gráficas con los ajustes para las dos mezclas y una tabla, en la que se resumen los resultados. El parámetro  $R_w$  se ha fijado previamente al análisis en un valor de 3.5 Å, que sería la posición media del centro de masas de la molécula adsorbida sobre la pared del sólido con respecto al centro de la cavidad, si consideramos diámetros cinéticos de propano y propeno, 4,3 y 4,5 Å, respectivamente ( $2,2 \text{ Å} + 3,5 \text{ Å} = 5,7 \text{ Å} \approx R_{\text{cavidad}}$ ).

Cabe indicar que los radios que aparecen como parámetros de los dos ajustes se corresponden con la distancia entre el centro de la/s esfera/s y el centro de masas de la molécula.



**Figura 4.2:** Ajustes del EISF a las distintas temperaturas para la mezcla de D8-propano y propeno. Las líneas sólidas se corresponden con el modelo de esferas concéntricas. Las líneas discontinuas se corresponden con los ajustes del modelo de una sola esfera.



**Figura 4.3:** Ajustes del EISF a las distintas temperaturas para la mezcla de D6-propeno y propano. Las líneas sólidas se corresponden con el modelo de esferas concéntricas. Las líneas discontinuas se corresponden con los ajustes del modelo de una sola esfera.

Se observa que el modelo más complejo se aproxima bastante a los datos experimentales, si bien no es capaz de reproducir la tendencia de los mismos a  $Q > 2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Tabla 4.1: Resultados de los ajustes para la mezcla de D8-propano y propeno. Se observan los parámetros correspondientes al movimiento del propeno.

Temperatura (K)	Parámetros experimentales			
	$R$ (Å)	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)	$\alpha$
50	0.51	0.03	2.42	0.94
80	1.40	0.00	3.66	0.75
110	2.21	2.94	2.94	0.64
150	3.06	2.77	2.77	0.47
180	3.44	2.78	2.78	0.36

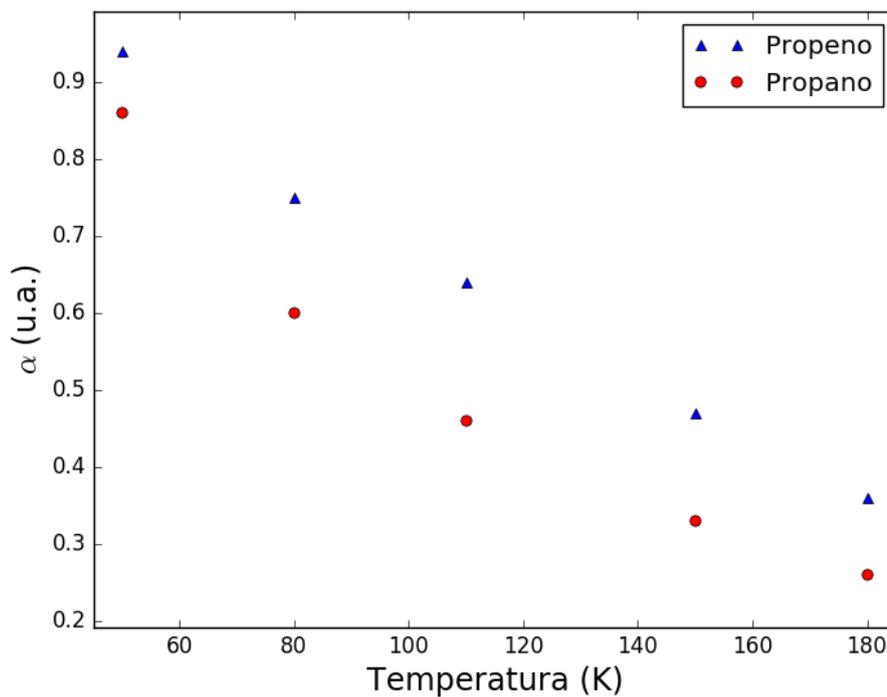
Las tendencias de  $R$  parecen lógicas en ausencia de otros parámetros, puesto que la amplitud del movimiento aumentaría con la temperatura, pero este modelo de difusión en el volumen de una esfera no ajusta correctamente los datos experimentales.  $R_1$  y  $R_2$ , parámetros del segundo modelo presentan valores sin una tendencia clara, pero siempre estando en el rango de 0 a 3.66 Å y con  $R_2 \geq R_1$ , lo que confirma en cierto modo la validez del ajuste y de las suposiciones hechas para  $R_w$ . Se aprecian dos casos límite claros, según los cuales  $R_1 = 0 \text{ \AA}$  (el modelo sería equivalente al de difusión en el interior de una esfera) ó  $R_2 \approx R_1$  (difusión en la superficie externa de una esfera), lo que es un indicio de que el modelo no es completamente correcto. El único parámetro que presenta una tendencia clara es  $\alpha$ , que aumenta con la temperatura. Esto es lógico, pues a mayores temperaturas, más tiempo pasa la molécula moviéndose y menos anclada está a la superficie del sólido.

Las observaciones realizadas para la mezcla de D8-propano y propeno son igualmente aplicables a la mezcla de D6-propeno y propano. El comportamiento de  $R$  es muy similar.  $R_2$  y  $R_1$  siguen sin mostrar tendencias claras con la temperatura. Se observan, en general, radios de las esferas comparables a los del propeno. La tendencia de  $\alpha$ , de nuevo, es la más evidente. La diferencia más notable con respecto al caso del propeno es que los valores de  $\alpha$  son menores, lo que indica una mayor

Tabla 4.2: Resultados de los ajustes para la mezcla de D8-propeno y propano. Se observan los parámetros correspondientes al movimiento del propano.

Temperatura (K)	Parámetros experimentales			
	$R$ (Å)	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)	$\alpha$
50	0.87	1.22	1.22	0.86
80	2.09	1.45	2.25	0.60
110	2.70	0.00	2.92	0.46
150	3.39	0.01	3.51	0.33
180	3.70	2.88	2.87	0.26

proporción temporal de moléculas en movimiento frente a las adsorbidas y en reposo (ver figura 4.4).



**Figura 4.4:** Evolución de  $\alpha$  con la temperatura para las dos mezclas ( $\Delta$ : D8-propeno + propeno,  $\circ$ : D6-propeno + propano).

Por lo tanto, según estos resultados, el propano muestra mayor movilidad dentro de las cavidades del material.

Por otro lado, si se suma cualquiera de los diámetros  $2R$  ó  $2R_2$  al diámetro cinético

del propeno (4.3 Å) o del propano (4.5 Å) se puede obtener el diámetro total de la esfera que abarcan en su movimiento rotacional (tabla 4.3).

Tabla 4.3: Diámetros totales del movimiento rotacional esférico, calculados como  $2R_2 + d_{cin}$ .

Temperatura (K)	Propeno, $d_{total}$ (Å)	Propano, $d_{total}$ (Å)
50	9.14	6.94
80	11.62	9.00
110	10.18	10.34
150	9.84	11.52
180	9.86	10.24

Tal y como ocurre, ninguno de los valores debería ser mucho mayor que el diámetro teórico de la cavidad zeolítica (11 Å).

## Apartado 5

### Conclusiones

El instrumento de medida de QENS empleado (LET) se ha aplicado por primera vez a un estudio de difusión. La posibilidad que ofrece LET de variar la energía incidente de los neutrones ha servido para evaluar distintas regiones de  $Q$  y  $\hbar\omega$  sin necesidad de cambiar de instrumento. Se ha desarrollado una rutina de tratamiento de datos que permite tratar con éxito conjuntos de datos de QENS enormes en tiempos relativamente cortos (unas horas).

Se han observado diferencias de comportamiento entre los dos sistemas con los distintos recubrimientos estudiados, lo que es una evidencia de que las difusividades de los dos adsorbatos estudiados son distintas entre sí. Estas diferencias se han examinado de forma detallada por medio de un análisis matemático de las tendencias del EISF. El análisis de las HWHM todavía no se ha llevado a cabo mediante modelos matemáticos, y sólo se ha evaluado su comportamiento de forma cualitativa.

Empleando un modelo de difusión en el espacio entre dos esferas concéntricas se han determinado los diámetros totales del movimiento esférico y la fracción de tiempo de reposo del propano y del propeno coadsorbidos a las distintas temperaturas. Se deduce que el propano presenta una mayor movilidad dentro de la cavidad de la zeolita frente al propeno, que pasa más tiempo adsorbido sobre la pared. Asimismo, se observan tendencias razonables en función de la temperatura para ambos parámetros (EISF y HWHM).

Debido, posiblemente, a las limitaciones del modelo empleado para el ajuste, no se obtiene la información necesaria para sacar conclusiones acerca de los distintos

movimientos que pueden darse, entre ellos, la difusión traslacional libre. Un modelo con una validez más general consideraría varios tipos de movimiento, que se traduciría en varios términos cuasielásticos en el ajuste de  $S(Q, \omega)$ , uno por cada tipo de movimiento supuesto.

Como continuación de este trabajo, se mejorará el modelo mediante la inclusión de otra lorentziana. Hay que tener en cuenta que el movimiento real del adsorbato es el que determina qué modelo de ajuste va a ser más apropiado. De esta forma, la búsqueda del modelo adquiere un carácter iterativo, siendo necesaria una suposición inicial para poder aproximarse al modelo final. Tras encontrar un modelo más adecuado, se planea ampliar el estudio a todas las composiciones de adsorbatos medidas.

Este Trabajo de Final de Máster es pionero en su área en el ITQ y abre un área de estudio muy interesante en ciencia de materiales en este instituto. Además, es la primera vez que se mide QENS de un hidrocarburo adsorbido en presencia de otro, estando el segundo deuterado.

Los estudios de adsorción y difusión macroscópicos se pueden y deben complementar con estudios de difusión microscópicos, ya que el comportamiento macroscópico viene gobernado por los procesos microscópicos de difusión. Comprendiendo los mecanismos microscópicos de interacción con el adsorbente y movimiento de los adsorbatos podrá avanzarse en el diseño de los adsorbentes y en el desarrollo de procesos de separación más eficientes.

# Bibliografía

- [1] D. S. Sholl and R. P. Lively, "Seven chemical separations to change the world," *Nature*, vol. 532, pp. 435–437, 2016.
- [2] H. Järvelin and J. R. Fair, "Adsorptive Separation of Propylene-Propane Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 10, pp. 2201–2207, 1993.
- [3] G. Keller, A. Marcinkowsky, S. Verma, and K. Williamson, "Olefin Recovery and Purification via Silver Complexation," in *Separation and Purification Technology* (N. N. Li and J. M. Calo, eds.), ch. 3, New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1992.
- [4] NIST, "Chemistry Webbook of NIST."
- [5] R. B. Eldridge, "Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, pp. 2208–2212, 1993.
- [6] C. A. Grande, F. Poplow, and A. E. Rodrigues, "Vacuum Pressure Swing Adsorption to Produce Polymer-Grade Propylene," *Separation Science and Technology*, vol. 45, no. 9, pp. 1252–1259, 2010.
- [7] J. Schulze and M. Homann, *C<sub>4</sub>-Hydrocarbons and Derivatives: Resources, Production, Marketing*. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong: Springer-Verlag, 1989.
- [8] J. Kärger, D. M. Ruthven, and D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- [9] R. Yang, "INTRODUCTORY REMARKS," in *Adsorbents: fundamentals and applications* (R. Yang, ed.), ch. 1, pp. 1–6, John Wiley & Sons, Inc., 2003.

- [10] P. A. Wright and M. Lozinska, "Structural Chemistry and Properties of Zeolites," in *ZEOLITES AND ORDERED POROUS SOLIDS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS* (C. Martinez Sanchez and J. Perez Pariente, eds.), ch. 1, Valencia: Editorial Universitat Politecnica de Valencia, 2011.
- [11] IZA, "Database of Zeolite Structures."
- [12] M. Palomino, A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, and S. Valencia, "Pure silica ITQ-32 zeolite allows separation of linear olefins from paraffins," *Chemical Communications*, no. 12, pp. 1233–1235, 2007.
- [13] D. H. Olson, M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, and G. H. Kuehl, "Light hydrocarbon sorption properties of pure silica Si-CHA and ITQ-3 and high silica ZSM-58," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 67, no. 1, pp. 27–33, 2004.
- [14] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater, and S. Valencia, "Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites," *Nature*, vol. 431, pp. 287–290, 2004.
- [15] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons, Inc., 1974.
- [16] C. A. Grande and E. Rodrigues, "Propane / Propylene Separation by Pressure Swing Adsorption Using Zeolite 4A," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 8815–8829, 2005.
- [17] C. A. Grande, C. Gigola, and A. E. Rodrigues, "Propane-Propylene Binary Adsorption on Zeolite 4A," *Adsorption*, vol. 9, no. 4, pp. 321–329, 2003.
- [18] S. Brandani, "Macroscopic Measurement of Adsorption and Diffusion in Zeolites," in *Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes* (L. Dunne and G. Manos, eds.), ch. 9, pp. 195–212, Springer, Springer d ed., 2010.
- [19] H. Jobic, W. Schmidt, C. B. Krause, and J. Kärger, "PFG NMR and QENS diffusion study of n-alkane homologues in MFI-type zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 90, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 299–306, 2006.
- [20] H. Jobic, "Investigation of diffusion in molecular sieves by neutron scattering techniques," *Molecular Sieves - Science and Technology*, vol. 7, no. August 2007, pp. 207–233, 2008.

- [21] M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering*. Adam Hilger, 1988.
- [22] H. Jobic, "Neutron Scattering," in *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts; from structure to surface reactivity* (M. Che and J. C. Védrine, eds.), ch. 5, pp. 185–209, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- [23] H. Jobic and D. N. Theodorou, "Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulation as complementary techniques for studying diffusion in zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 102, no. 1-3, pp. 21–50, 2007.
- [24] H. Jobic, J. Kärger, and M. Bée, "Simultaneous Measurement of Self- and Transport Diffusivities in Zeolites," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 21, pp. 4260–4263, 1999.
- [25] H. Jobic, A. Renouprez, M. Bee, and C. Poinignon, "Quasi-Elastic Neutron Scattering," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 1059–1065, 1986.
- [26] H. Jobic and M. Bee, "Quasi-elastic neutron scattering of benzene in Na-Mordenite," *Surface Science*, vol. 140, no. 2, pp. 307–320, 1984.
- [27] C. T. Chudley and R. J. Elliott, "Neutron Scattering from a Liquid on a Jump Diffusion Model," *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 77, no. 494, pp. 353–361, 1961.
- [28] P. L. Hall and D. K. Ross, "Incoherent neutron scattering functions for random jump diffusion in bounded and infinite media," *Molecular Physics*, vol. 42, no. 3, pp. 637–682, 1981.
- [29] K. S. Singwi and A. Sjölander, "Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering," *Physical Review*, vol. 119, no. 3, p. 863, 1960.
- [30] H. Jobic, "Diffusion Studies Using Quasi-Elastic Neutron Scattering," in *Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes* (N. Kanellopoulos, ed.), ch. 8, pp. 109–138, Elsevier Science B.V., 2000.
- [31] F. Volino and A. Dianoux, "Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry: general formalism and application to diffusion inside a sphere," *Molecular Physics*, vol. 41, no. 2, pp. 271–279, 1980.

- [32] E. C. D. Lara and R. Kahn, "Neutron and infrared study of the dynamical behaviour of methane in NaA zeolite," *Journal de Physique*, vol. 42, pp. 1029–1038, 1981.
- [33] C. J. Wright and C. Riekel, "The uniaxial rotation of ethylene adsorbed by sodium 13X zeolite," *Molecular Physics*, vol. 36, no. 3, pp. 695–704, 1978.
- [34] H. Jobic, "On the jump diffusion of molecules in zeolites measured by quasi-elastic neutron scattering," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 55, no. 2, pp. 159–169, 2002.
- [35] Mantid, "Mantid Project."
- [36] ISIS-LET, "ISIS - LET."
- [37] J. Copley and T. Udovic, "Neutron time-of-flight spectroscopy," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 98, no. 1, p. 71, 1993.
- [38] I. Calvo-Almazan, *Molecular diffusion on surfaces: the diffusive behavior of aromatic compounds absorbed on graphitic surfaces studied with Quasi-Elastic-Neutron Scattering (QENS)*. PhD thesis, Universidad de Zaragoza, 2013.
- [39] E. W. Weisstein, "Wolfram Math World: Gaussian Function."