

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE INGENIERÍA

**APLICACIONES DE MATERIALES
SUPRAMOLECULARES POROSOS EN LA
SEPARACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE
GASES**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Gabriel Oswaldo Peña de Alba

DIRECTORA DE TESIS

Dra. María del Pilar Carreón Castro



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres **Marisela** y **José Luis**, por dedicar años de esfuerzo a la educación de mis hermanos y mía, por habernos preparado para ser mejores cada día y hacerle frente a cualquier reto que se presente en nuestra vida. Por todo el sacrificio y apoyo incondicional que nos impulsó a terminar nuestros estudios y a seguir por más.

A mis hermanos, **Alejandro** y **Omar**, por ser un buen equipo y un excelente ejemplo a seguir para superarme, por cada una de nuestras experiencias y poder seguir compartiendo nuestros logros juntos.

A mi tío y mis primos, **Marco Antonio, Maru y Marco**, por ser otro pilar importante durante este proceso. Por los consejos y recomendaciones que ayudan a tomar mejores caminos.

A toda **mi familia**, por forjar mi carácter y poner su grano de arena, aprender de lo bueno y de lo malo de cada experiencia y así obtener más éxitos.

A la **Dra. María del Pilar Carreón Castro** por darme la oportunidad de ser parte de su grupo de investigación; así como a la **Dra. Miriam Arenas** por impulsarme a hacer algo diferente y seguir abriendo puertas.

Un agradecimiento especial al **Dr. Rafael Arcos Ramos** por la ayuda y asesoría técnica que me brindó durante la realización de esta tesis. Sin

duda ha sido el pilar más importante para la culminación exitosa de este gran proyecto que me planteó.

A mí querida **Facultad y Universidad**, por todo el conocimiento obtenido, necesario para tener un mejor futuro y por tener la satisfacción de estudiar en la máxima casa de estudios del país.

A todos ustedes...

¡GRACIAS!

CONTENIDO

Introducción		1
Objetivo		3
Justificación	Descripción de la problemática en el área de ingeniería petrolera	4
Capítulo 1	Química supramolecular e ingeniería de cristales	
1.1	Química supramolecular	5
1.2	Ingeniería de cristales	5
1.3	Interacciones supramolecular (no covalentes)	7
1.3.1	Enlace de hidrógeno	8
1.3.2	Enlace de halógeno	9
1.3.3	Interacciones π	10
1.3.4	Fuerzas de van der Waals	11
Capítulo 2	Materiales supramoleculares porosos	
2.1	Características de un material supramolecular poroso	13
2.2	Polímeros de coordinación porosos (PCPs)	14
2.3	MOFs (redes metal-orgánicas)	16
2.4	COFs (redes orgánicas covalentes)	17
2.5	Zeolitas	19
Capítulo 3	Recuperación de gas natural	
3.1	Características generales de procesos de recuperación	21
3.2	Problemáticas del área de recuperación	23
Capítulo 4	Revisión del estado del arte de adsorción y almacenamiento de gases en ingeniería petrolera	
4.1	Implicaciones de materiales supramoleculares porosos en almacenamiento y separación de gases	25
4.1.1	Almacenamiento y/o separación de gases utilizando MOFs	26
4.1.2	Almacenamiento y/o separación de gases utilizando COFs	32
4.1.3	Almacenamiento y/o separación de gases utilizando materiales supramoleculares porosos compuestos	35
4.1.4	Almacenamiento y/o utilizando zeolitas	37
4.2	Aplicaciones en la industria petrolera	40
4.2.1	Ejemplos basados en MOFs	41
4.2.2	Ejemplos basados en COFs	48
4.2.3	Ejemplos basados en zeolitas	50
Conclusiones y perspectivas		
Bibliografía		

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.....	6
Figura 2.....	8
Figura 3.....	9
Figura 4.....	11
Figura 5.....	12
Figura 6.....	14
Figura 7.....	15
Figura 8.....	17
Figura 9.....	18
Figura 10.....	20
Figura 11.....	22
Figura 12.....	26
Figura 13.....	27
Figura 14.....	28
Figura 15.....	29
Figura 16.....	31
Figura 17.....	33
Figura 18.....	34
Figura 19.....	36
Figura 20.....	38
Figura 21.....	41
Figura 22.....	51

ÍNDICE DE GRÁFICOS Y TABLA

Gráfico 1.....	35
Gráfico 2.....	43
Gráfico 3.....	44
Gráfico 4.....	45
Gráfico 5.....	46
Gráfico 6.....	47
Gráfico 7.....	49
Gráfico 8.....	50
Gráfico 9.....	52
Gráfico 10.....	53
Gráfico 11.....	54
Tabla 1.....	24
Tabla 2	55
Tabla 3	58

GLOSARIO

- AC (*Activated Carbon*): Término que hace referencia a un conjunto de carbones que se caracterizan por su capacidad de adsorción debido al tamaño y extenso número de poros.
- COFs (*Covalent-Organic Frameworks*): Las redes orgánicas covalentes son sólidos orgánicos con estructuras extendidas en 2D y 3D. Los bloques de construcción que la componen se encuentran unidos a través de enlaces covalentes.
- Derrame: Proceso de quimisorción disociativa de las moléculas de H₂ sobre un catalizador metálico, seguido de la migración del hidrógeno monoatómico a través de los poros de la estructura huésped.
- Desbordamiento: Es un proceso mediante el cual una reacción exotérmica se acelera hasta quedar fuera de control.
- IAST (*Ideal Adsorbed Solution Theory*): Contexto termodinámico ampliamente utilizado para predecir fácilmente las isothermas de adsorción de gases mezclados.
- IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) - Es un grupo de trabajo que tiene como miembros a las sociedades nacionales de química.
- MOFs (*Metal-Organic Frameworks*): Las redes metal-orgánicas son polímeros de coordinación compuestos por iones metálicos coordinados a ligandos orgánicos para producir estructuras en 1D, 2D y 3D.
- NG (*Natural Gas*): El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos ligeros que se extraen del subsuelo.

- PCPs (*Porous Coordination Polymers*): Se caracterizan por poseer una red estructural definida por iones metálicos conectados entre sí por ligandos espaciadores
- SBUs (*Secondary Building Units*): Unidades de construcción moleculares en los que el ligando se utiliza en combinación de iones metálicos para la formación de redes porosas extendidas.
- *Shale Gas*: El shale (roca de esquisto) es una formación sedimentaria que contiene gas y petróleo.
- STP (*Standard Pressure and Temperature*): La IUPAC establece estas siglas para la temperatura y la presión estándar.
- Superficie de Langmuir: Término que relaciona la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la presión de gas o concentración de un medio que se encuentre encima de la superficie sólida a una temperatura constante.
- TICs (*Toxic Industrial Chemicals*): Residuos químicos que se utilizan o derivan de algún proceso industrial, los cuales se pueden almacenar o transportar en estado gas, líquido o sólido.
- TGA (*Thermogravimetric analysis*): Análisis termogravimétricos, técnica en donde la masa de la muestra es controlada (balance) contra el tiempo o la temperatura (térmica) en una atmósfera específica.
- VED (Capacidad energética por unidad de volumen): Es una magnitud física que se define como la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia o sistema termodinámico
- VOCs (*Volatile Organic Compounds*): Compuestos orgánicos altamente volátiles que derivan de la quema de combustibles (gasolina, madera, carbón o gas natural).

- XRD (*X-Ray Diffraction*): Técnica utilizada para el análisis de materiales, desde películas delgadas hasta nanomateriales y objetos sólidos.
- ZIFs (*Zeolitic-Imidazolate Frameworks*): Es una familia de estructuras metal-orgánicas topológicamente isomorfas a las zeolitas.

INTRODUCCIÓN

El volumen vacío presente dentro de materiales porosos ha provocado gran interés debido a que es posible aprovechar estos espacios para la incorporación, almacenamiento y separación de moléculas dentro de ellos. El uso del espacio contenido dentro de sólidos porosos para aplicaciones de energía limpia se encuentra impulsado por la creciente crisis energética con la subsecuente amenaza de calentamiento global; esto ha permitido el desarrollo de tecnologías novedosas para el almacenamiento y/o separación de diversos gases de interés industrial.

Los sólidos porosos comprenden una amplia variedad de familias de materiales, entre las que podemos encontrar: zeolitas, mallas moleculares de carbono u óxidos metálicos, gel de sílice, carbones activados, arcillas, redes orgánicas covalentes (COFs), polímeros supramoleculares porosos, y redes metal-orgánicas (MOFs).¹⁻⁵ En décadas pasadas, las zeolitas y carbones activados han sido comercializados como materiales adsorbentes en varias industrias,⁶ siendo particularmente útiles en la separación de O₂ de N₂ en aire. Sin embargo, las áreas superficiales relativamente pequeñas (hasta 3000 m²/g) y el número limitado de estructuras disponibles, restringen su uso en almacenamiento y captura selectiva de dichos gases.

El creciente incremento en la necesidad de adsorbentes eficientes para aplicaciones de energía limpia, ha provocado un gran interés en el desarrollo de materiales porosos para el almacenamiento y separación de diversos gases.⁷ Particularmente, los MOFs exhiben la mayor superficie específica para un compuesto cristalino, lo que ha incentivado el estudio de estos sistemas para

su uso en el almacenamiento de gases (H_2 , CH_4 , Kr, C_2H_2 , CO_2).⁸ En general, la capacidad de almacenamiento de un gas dependerá de la estructura molecular del material poroso utilizado, así como de la temperatura y presión del gas en cuestión.

El presente trabajo es una investigación bibliográfica de las aplicaciones de materiales supramoleculares porosos en el almacenamiento y separación de gases. Esto debido a que este tipo de materiales supramoleculares porosos resultan muy atractivos de estudiar, ya que son capaces de reconocer moléculas pequeñas (disolución o estado sólido) de gran interés dentro de la ingeniería petrolera, y en la industria en general.

OBJETIVOS

- Demostrar la utilidad de materiales supramoleculares porosos en procesos de almacenamiento y separación de gases de gran interés dentro de la industria petrolera.
- Particularmente, la modificación de la estructura molecular permite la modulación de la naturaleza química en estos materiales, lo cual ayuda a que estos sean capaces de reconocer moléculas pequeñas dependiendo del tipo de interacción supramolecular que se encuentre favorecida, siendo posible de esta manera la separación selectiva y el almacenamiento de diversos tipos de gases; objetivo que se pretenderá demostrar dentro del presente trabajo.

DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA EN EL ÁREA DE INGENIERÍA PETROLERA

La industria petrolera está enfocada en procesos de exploración, extracción, refinación, transporte y comercialización de productos del petróleo; en este contexto, los gases no suelen explotarse tanto como el aceite, por lo cual no se les da un manejo adecuado para cuando estos llegan a la superficie, ya que no existe la infraestructura suficiente para su almacenamiento y aprovechamiento, siendo quemados y liberados a la atmósfera en su mayoría, desaprovechando de esta manera su posible uso como combustible doméstico o industrial.

El hidrocarburo gaseoso que más se produce generalmente es el gas asociado al petróleo, o el gas disuelto en el aceite. Debido a que su precio no es comparable al de un barril de petróleo o aceite, grandes cantidades de este recurso natural no renovable se desperdician. Esto resulta inconcebible en países desarrollados, ya que representa una fuente de energía y de ingresos económicos que no se debería desaprovechar.

Por lo anterior, y tomando en consideración la capacidad de los materiales supramoleculares porosos de almacenar y separar gases, en la presente investigación se pretende demostrar que este tipo de sólidos porosos podrían resultar útiles para el aprovechamiento del gas hidrocarburo desperdiciado en las condiciones actuales.

CAPÍTULO 1. QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E INGENIERÍA DE CRISTALES

1.1 Química supramolecular.

La química supramolecular se define como "la química encargada del estudio y función de entidades supramoleculares que resultan de la asociación de dos o más especies químicas a través de interacciones no-covalentes.¹¹ Esta se basa en procesos de auto-ensamble y reconocimiento molecular por medio de contactos intermoleculares, razón que ha permitido construir arquitecturas complejas con aplicaciones de gran relevancia en biología y ciencia de materiales.

La química supramolecular además de ser un campo de estudio, es también un enfoque diferente a la disciplina entera de la química. Su mérito principal es la introducción, en la química clásica, de los conceptos de organización y funcionamiento de los sistemas biológicos, así como el uso de las interacciones no-covalentes para mejorar la selectividad y la eficiencia de diferentes procesos químicos; en adición al diseño de ensamblajes moleculares funcionales y el control del empaquetamiento cristalino. Su desarrollo nos permite la comprensión profunda de la naturaleza de las interacciones intermoleculares y de sus aplicaciones en diversas áreas científicas.¹²

1.2 Ingeniería de cristales.

La ingeniería de cristales es un área científica que deriva de la química supramolecular; esta consiste en la comprensión de las interacciones

intermoleculares en el contexto de auto-ensamble y formación de cristales moleculares, así como el uso de estas interacciones en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas determinadas.¹³

En combinación con metodologías de síntesis de la química orgánica, la ingeniería de cristales ha basado su desarrollo en la construcción de sintones supramoleculares, unidades estructurales repetitivas dentro de una red cristalina capaces de gobernar el ensamble jerárquico de arquitecturas supramoleculares a través de interacciones no-covalentes (**Figura 1**).

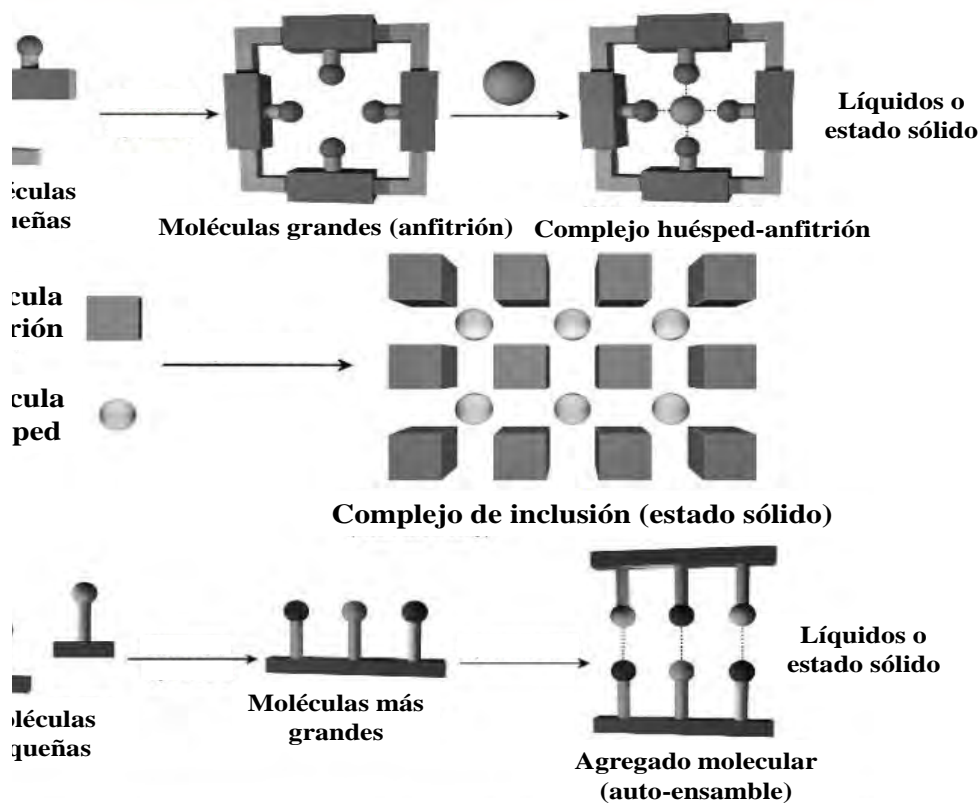


Figura 1. Desarrollo de un sistema supramolecular a partir de sintones supramoleculares: (a) huésped-anfitrión, (b) complejo de inclusión, y (c) auto-ensamble de moléculas complementarias.

La importancia de la ingeniería de cristales radica en el diseño y comprensión de la forma en que las moléculas interactúan para producir materiales auto-ensamblados con estructuras y propiedades determinadas. De manera general, los cristales moleculares son objetos macroscópicos que exhiben propiedades de orden y volumen de largo alcance (conductividad eléctrica, capacidad térmica, propiedades ópticas, etc.); la obtención de este tipo de sistemas moleculares requiere del control y manipulación de un conjunto sinérgico de interacciones no-covalentes de largo y corto alcance.¹⁴

1.3 Interacciones supramoleculares (no-covalentes).

A diferencia de los enlaces covalentes, los cuales surgen por la compartición de electrones entre diferentes átomos, las interacciones supramoleculares involucran diversas variaciones electromagnéticas, electrostáticas y geométricas entre moléculas o dentro de una misma molécula. Este tipo de interacciones no-covalentes son de gran relevancia para la estructura tridimensional de sistemas biológicos (proteínas, enzimas, membranas, ADN), en el diseño de nuevos fármacos, así como en el desarrollo de materiales supramoleculares.¹⁵ Dependiendo de la naturaleza de la interacción, así como de los componentes necesarios para establecerla, podemos encontrar diversos tipos, como son: enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno, apilamiento- π , fuerzas de van de Waals.¹⁶

1.3.1. Enlace de hidrógeno.

Es una clase particular de interacción dipolo-dipolo en la que un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo, es atraído a un dipolo electronegativo vecino en una molécula o grupo funcional adyacente: $D\cdots H\cdots A$, donde un donante (D) y un aceptor (A) son átomos electronegativos enlazados por un átomo de hidrógeno (**Figura 2**).¹⁷

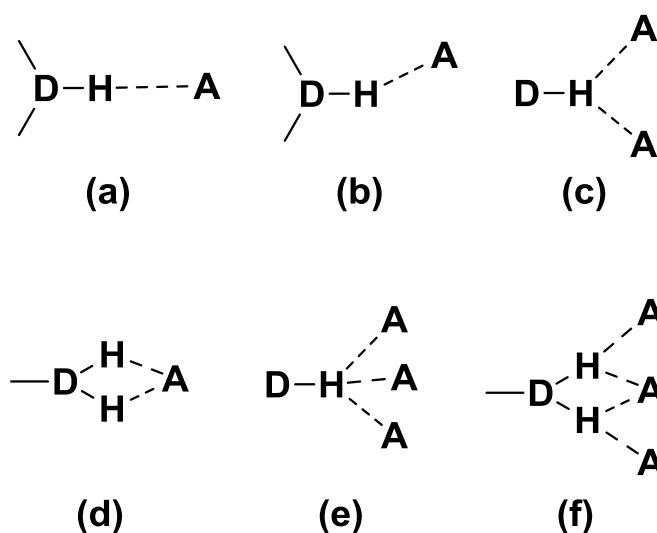


Figura 2. Tipos de geometría posibles para un enlace de hidrógeno: (a) lineal; (b) curvada; (c) donante bifurcada; (d) aceptora bifurcada; (e) trifurcada; y (f) bifurcada en tres centros.

Los enlaces de hidrógeno son las interacciones supramoleculares más importantes dentro de la química supramolecular e ingeniería de cristales, esto debido a que son altamente direccionales y capaces de producir diferentes sintones supramoleculares dependiendo de los átomos que los conformen.

1.3.2. Enlace de halógeno.

Un enlace de halógeno se produce cuando hay evidencia de una interacción atractiva neta entre una región electrofílica asociada con un átomo de halógeno (I, Br, Cl) en una entidad molecular y una región nucleofílica en otra especie o en la misma entidad molecular (**Figura 3**): R---X•••Y, donde R-X es un donador de enlace de halógeno, X es un átomo de halógeno unido de forma covalente al grupo R, el cual contiene una región electrofílica en su superficie de potencial electrostático; mientras que XY es el aceptor del enlace de halógeno (donador de densidad electrónica), el cual puede ser un anión o una especie neutra que posea al menos una región nucleofílica (sistema- π o pares de electrones no compartidos).¹⁸

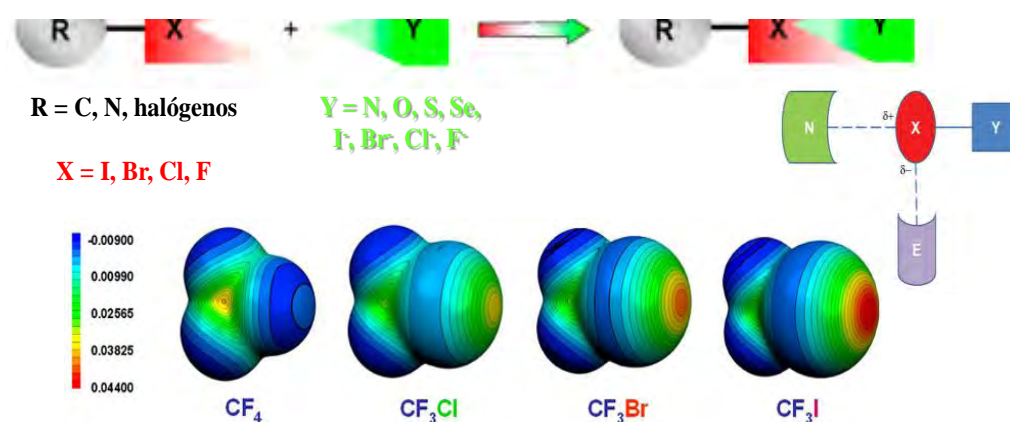


Figura 3. Esquema general de un enlace de halógeno.

El enlace de halógeno ha demostrado durante los últimos años ser una interacción supramolecular de gran versatilidad, mostrando características únicas como resistencia, selectividad y geometría de interacción en fases

gaseosa, líquida o en estado sólido; siendo posible controlar el polimorfismo, tautomería o estequiometría en cristales, así como el desarrollo de arquitecturas supramoleculares útiles para el reconocimiento molecular de diversas especies.¹⁹

1.3.3. Apilamiento- π .

Una interacción del tipo π - π se da entre compuestos orgánicos que contienen entidades aromáticas. Las interacciones π - π son causadas por el traslape intermolecular de orbitales p en sistemas π -conjugados, así que se hacen más fuertes conforme el número de electrones π se incrementa.²⁰ Esta interacción, que es un poco más fuerte que otras interacciones no-covalentes, juega un rol importante en varias partes de la química supramolecular. Este tipo de interacciones se presentan en dos tipos generales (**Figura 4**):

Cara a cara (Face to face): Entre sistemas aromáticos paralelos separados por $\sim 3.5 \text{ \AA}$, están desplazadas y la interacción se da entre el centroide de un anillo y el borde de otro anillo.

Borde a cara (Edge to face): Un átomo de hidrógeno de un anillo interactúa orientado perpendicularmente con respecto al centroide de otro anillo. Estas interacciones provienen de la atracción de nubes electrónicas ricas en electrones de un sistema conjugado, con un marco cargado positivamente de una molécula vecina.

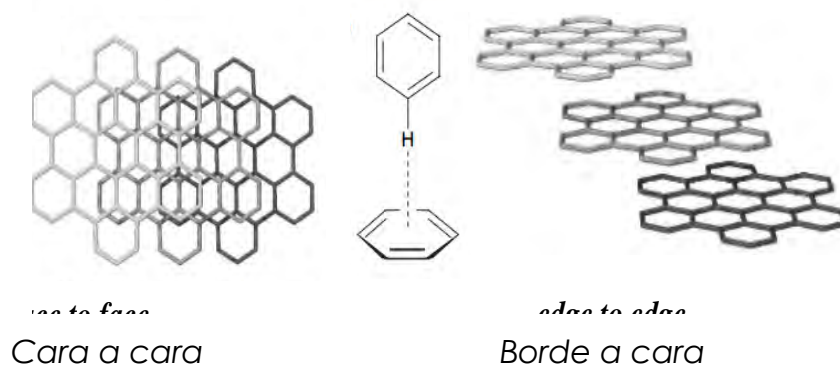


Figura 4. Interacciones de apilamiento- π : Cara a cara y Borde a cara

1.3.4. Fuerzas de van der Waals.

Son fuerzas que brindan estabilidad a la unión entre varias moléculas, también conocidas como atracciones intermoleculares de largo alcance (fuerzas entre molécula-molécula). Son fuerzas más débiles que las internas que unen la molécula ya que dependen exclusivamente del tamaño y forma de la misma, pudiendo ser de atracción o de repulsión (**Figura 5**).

Las fuerzas de van der Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas (o entre partes de una misma molécula) distintas a aquellas debidas a un enlace (covalente, iónico o metálico). Incluyen atracciones entre átomos, moléculas y superficies fuera de los enlaces normales. Gracias a ellas existe la adhesión, el rozamiento, la difusión, la tensión superficial y la viscosidad. Las fuerzas de Van der Waals, aun siendo tan débiles, definen el carácter químico de muchos compuestos orgánicos.²¹

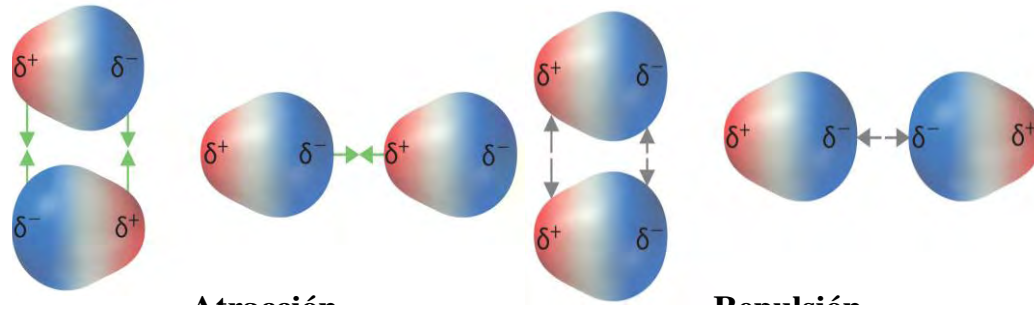


Figura 5. Las fuerzas de van de Waals pueden ser atractivas o repulsivas dependiendo la naturaleza de las moléculas que las establecen.

CAPÍTULO 2. MATERIALES SUPRAMOLECULARES POROSOS

2.1. Características de un material supramolecular poroso.

Los materiales supramoleculares porosos han atraído una gran atención debido al interés comercial de su aplicación en separaciones químicas y catálisis heterogénea, así como en los retos planteados para su síntesis, procesamiento y caracterización. La aplicación de principios científicos básicos a la resolución de problemáticas tecnológicas ha permitido diseñar materiales supramoleculares porosos, a través de la manipulación de parámetros en su procesamiento, así como en la comprensión de los mecanismos fisicoquímicos que intervienen en la porosidad.²²

De manera general, todo material poroso se caracteriza en términos del tamaño de poro derivado de los datos de adsorción de gases; por convención de la IUPAC, se ha propuesto clasificar el tamaño de poro y las isothermas de adsorción de gases con base en la relación entre porosidad y adsorción.²³ Es por ello, que los materiales porosos se clasifican de acuerdo con su diámetro de poro en:

1. Microporosos: diámetros menores a 2 nm.
2. Mesoporosos: diámetros entre 2 y 50 nm.
3. Macroporosos: diámetros mayores a 50 nm.

La adsorción en materiales mesoporosos se encuentra dominada por condensación capilar, mientras que en sólidos microporosos está controlada

por interacciones fuertes entre las moléculas de adsorbato y las paredes del poro. En la actualidad, entre los materiales supramoleculares porosos más importantes podemos encontrar: polímeros de coordinación porosos (PCPs), redes metal-orgánicas (MOFs), redes orgánicas covalentes (COFs) y zeolitas (Figura 6).

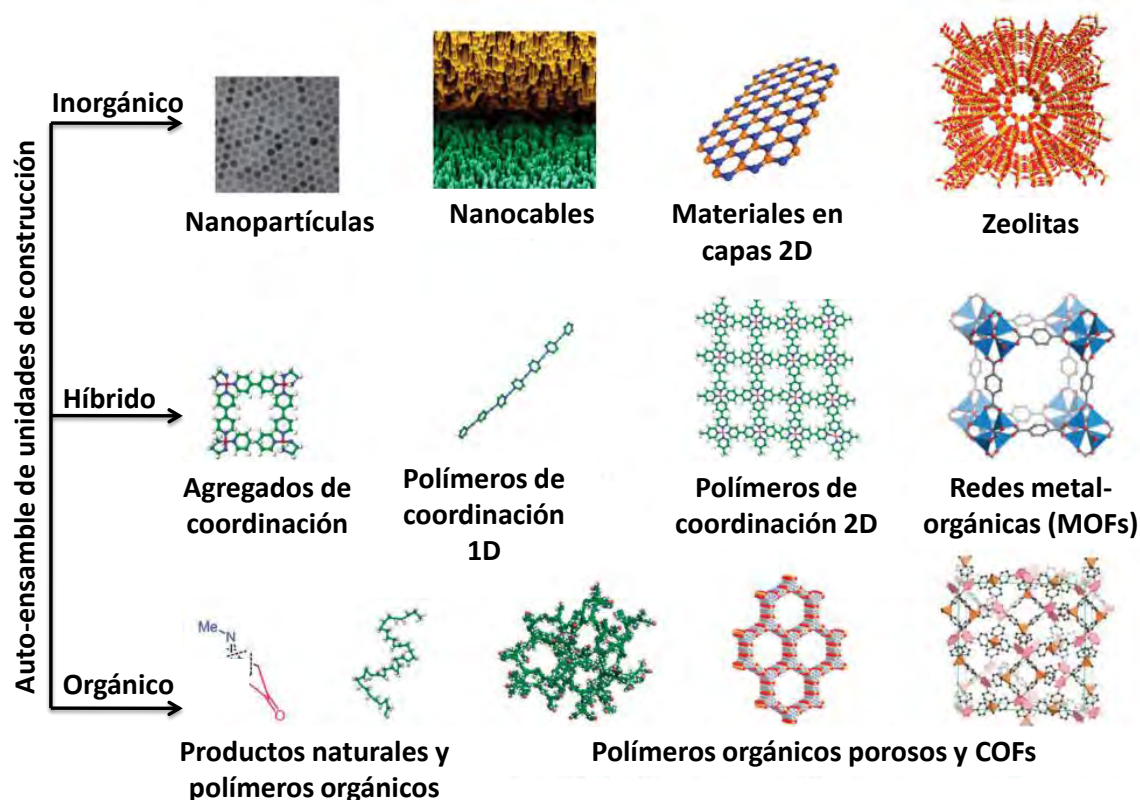


Figura 6. Ejemplos de materiales supramoleculares porosos.

2.2. Polímeros de coordinación porosos (PCPs).

Los PCPs se caracterizan por poseer una red estructural unidimensional o bidimensional, definida por iones metálicos conectados entre sí por ligantes orgánicos (que actúan como espaciadores), de forma que se genere un

entramado ordenado de canales y cavidades, dentro de los que se pueden alojar moléculas huésped de diversos tamaños.²⁴ Los PCPs presentan una amplia variedad de aplicaciones, entre las que podemos destacar: separación y almacenamiento de gases, intercambio, catálisis heterogénea, condensación y síntesis de polímeros (**Figura 7**).

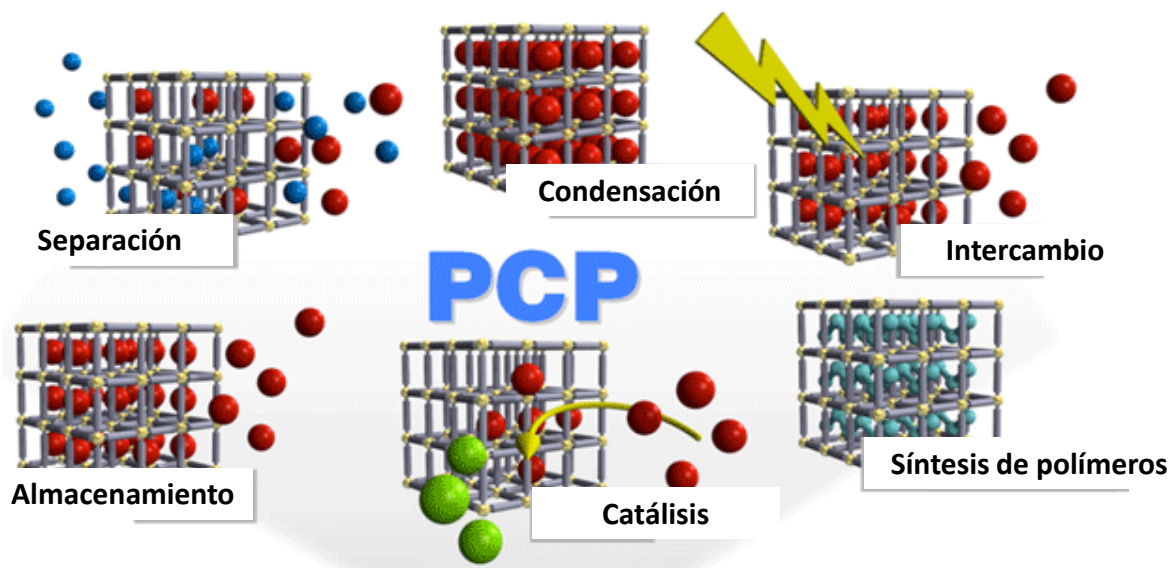


Figura 7. Esquema de las posibles aplicaciones de los PCPs.

Este tipo de materiales presentan diversas ventajas con respecto a materiales clásicos como carbones activados y zeolitas naturales. Sus características y aplicaciones dependen en gran medida de su diseño; su obtención se lleva a cabo en condiciones suaves (los procedimientos sintéticos se pueden controlar fácilmente), presentan una gran versatilidad estructural (existen infinitas combinaciones de iones metálicos y ligantes orgánicos), la combinación de un ligante orgánico rígido con un ión metálico con una geometría específica da lugar a una arquitectura molecular definida. Una ventaja que presentan, es que las estructuras y propiedades de los PCPs se pueden modular sin necesidad de cambiar la conectividad y la topología de la red. No obstante, estos

sistemas presentan algunas desventajas como son su baja estabilidad térmica, química y mecánica relacionada con la naturaleza, así como una baja escalabilidad debido al alto coste de síntesis.²⁵

2.3 Redes metal-orgánicas (MOFs).

La síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs) ha experimentado un gran avance debido a la posibilidad de obtener una gran variedad de estructuras para diversas aplicaciones de almacenamiento, separación y catálisis, las cuales se basan en el tamaño y la forma de los poros, así como en las interacciones huésped-anfitrión involucradas. En la actualidad se investigan además las aplicaciones biomédicas o el uso como materiales sensores.²⁶

Los MOFs se construyen a partir de unidades inorgánicas y orgánicas mediante enlaces fuertes (síntesis reticular).²⁷ La flexibilidad en la geometría, el tamaño y la funcionalidad de los constituyentes es muy variada, lo que ha permitido la construcción de alrededor de 20 000 MOFs diferentes durante la última década. El uso de unidades secundarias de construcción (SBUs) ditópicas o politópicas (carboxilatos orgánicos u otras moléculas similares cargadas negativamente) al unirse a metales, producen estructuras MOF cristalinas con arquitecturas robustas y porosidades superiores al 50 % del volumen del cristal (**Figura 8**). Los valores de área superficial de los MOFs oscilan entre 1000 y 10 000 m²/g. Hasta la fecha, los MOF con porosidad permanente son más extensos en su variedad y multiplicidad que cualquier otra clase de materiales porosos. Estos aspectos han hecho de los MOF sean los candidatos ideales para el almacenamiento de combustibles (hidrógeno y metano), captura de dióxido de carbono y aplicaciones de catálisis.²⁸

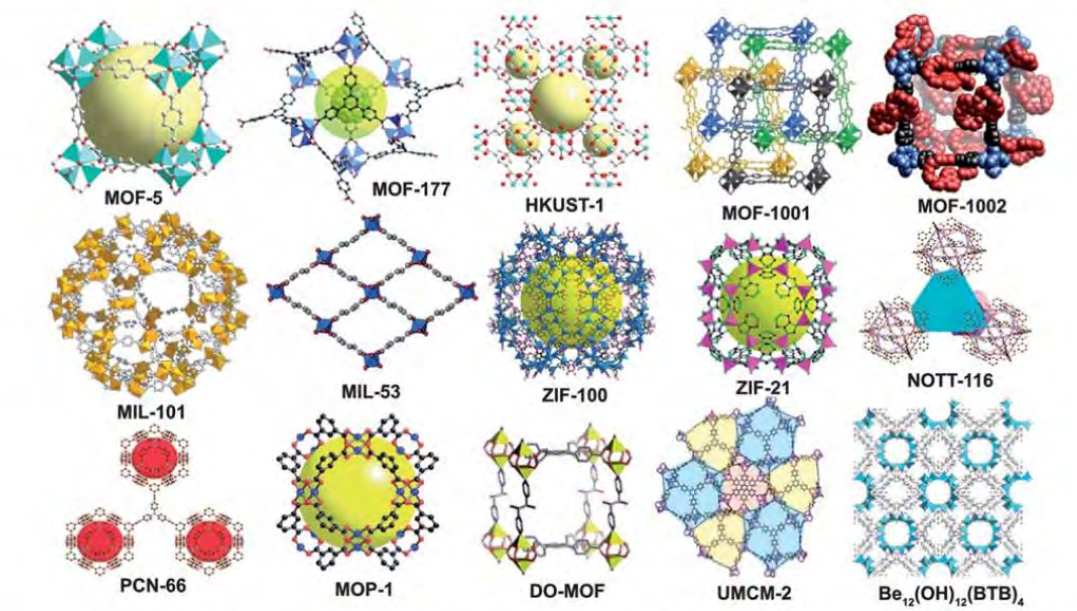


Figura 8. Estructuras tridimensionales representativas de algunos MOFs.

2.4 Redes orgánicas covalentes (COFs).

Las redes orgánicas covalentes representan un nuevo tipo de materiales orgánicos porosos contruidos a partir de unidades orgánicas unidas a través de enlaces covalentes fuertes.³⁰ Estas poseen estructuras cristalinas porosas bien definidas, que junto con funcionalidades específicas han potencializado las aplicaciones de almacenamiento de gas, opto-electricidad y catálisis en este tipo de materiales (**Figura 9**).

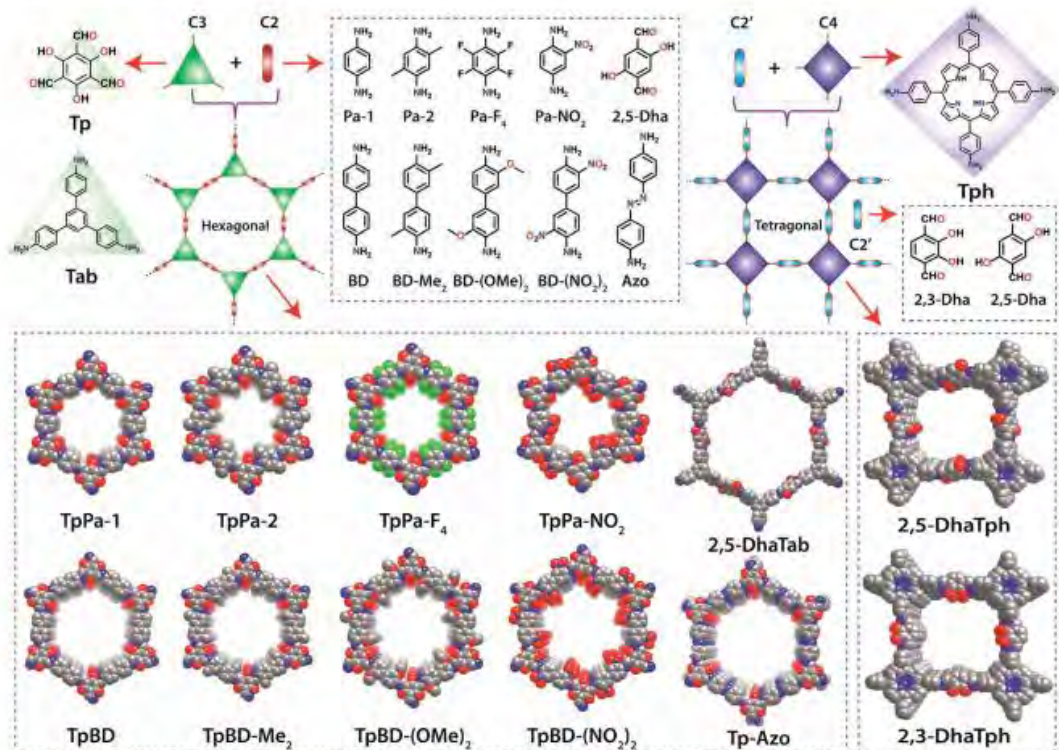


Figura 9. Biblioteca de COFs utilizando bases de Schiff con formas hexagonales y tetragonales sintetizadas a partir de aminas aromáticas y aldehídos.

La construcción de marcos orgánicos porosos, cristalinos, covalentes (COFs) exclusivamente a partir de elementos ligeros (H, B, C, N y O) se debe a que forman enlaces covalentes fuertes. La fabricación exitosa de COFs mediante bloques de construcción moleculares proporciona marcos covalentes que podrían funcionar como materiales ligeros optimizados para aplicaciones de almacenamiento de gas, fotónica y catálisis.³¹

En la actualidad se han desarrollado varias estrategias generales de diseño para su implementación en la síntesis y cristalización de COFs micro- y mesoporosos. Estos materiales tienen estructuras rígidas, estabildades térmicas excepcionales (hasta 600 ° C) y densidades bajas, además de que exhiben una

porosidad permanente con superficies específicas que superan las de zeolitas y silicatos porosos.³² La construcción de COFs se ha centrado generalmente en sintetizar polímeros orgánicos porosos con estructuras no ordenadas o polímeros lineales densamente compactados que tienen estructuras cristalinas unidimensionales (1D). También se ha utilizado un enfoque que implica la síntesis indirecta multi-pasos de armazones abiertos moldeados a partir de sólidos moleculares, con la desventaja de no producir materiales cristalinos o completamente unidos. La estrategia para sintetizar COFs cristalinos implica el uso de reacciones de condensación en un solo paso de moléculas discretas conocidas por producir anillos de seis y cinco miembros que se pueden apropiar para la síntesis de sus análogos extendidos.

2.5 Zeolitas sintéticas.

El término zeolita proviene de las palabras griegas "zein" y "lithos" que significan hervir y piedra, respectivamente; presentan capacidad de intercambio iónico y como tamiz molecular para separación de gases, lo que ha llevado a que sean utilizadas a escala industrial desde hace 40 años. Las zeolitas presentan coloración clara, se reconocen con relativa facilidad por ser además muy ligeras, porosas e higroscópicas.³³

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos, naturales o sintéticos, con estructura cristalina y relación silicio/ aluminio (Si/Al) variable. Al colocar estos minerales sobre un soporte de alúmina o aluminio se obtiene una película porosa llamada membrana zeolítica. Es en estas barreras delgadas donde se inducen procesos de transporte mediante un gradiente de concentración, de presión o de potencial químico. Por lo tanto, la estructura y la textura de la

membrana son determinantes en el diseño de sólidos porosos funcionales.³⁴ Por su arreglo, las membranas zeolíticas funcionan como tamices moleculares debido a que, por el tamaño de sus poros, pueden discriminar los componentes de mezclas gaseosas o líquidas. (**Figura 10**).

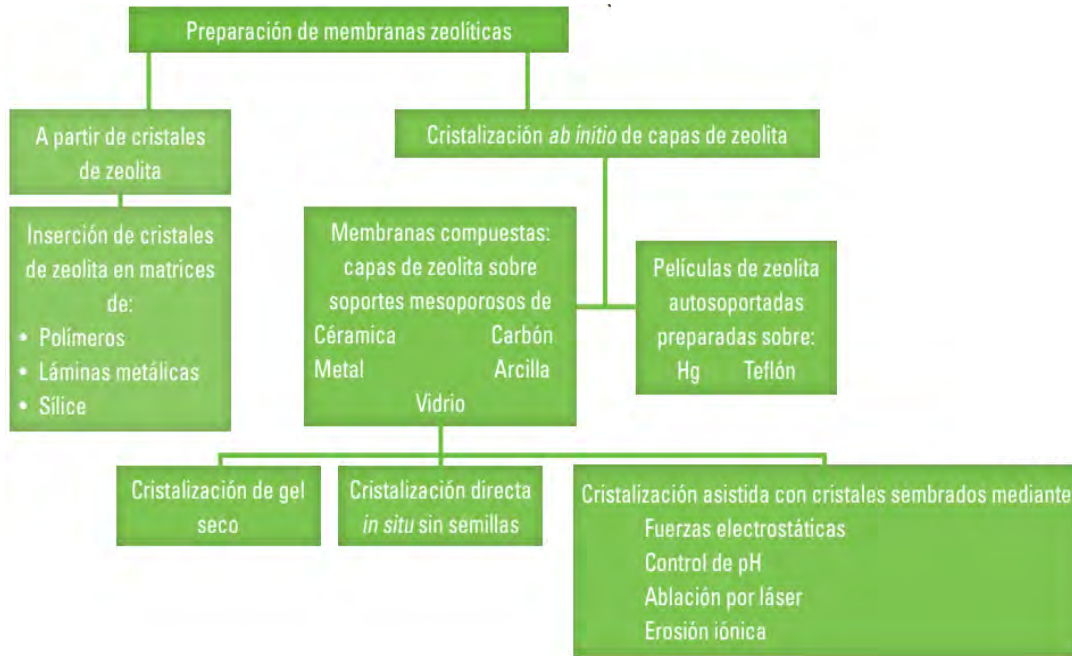


Figura 10. Esquema general de preparación de membranas zeolíticas.

CAPÍTULO 3. RECUPERACIÓN DE GAS NATURAL

3.1 Características generales de procesos de recuperación.

La recuperación en los yacimientos de gas hidrocarburo, se refiere al porcentaje del volumen original de gas dentro del yacimiento que será producido en la superficie a ciertas condiciones de explotación; generalmente depende de los cambios en la presión, de las heterogeneidades de las propiedades de los fluidos, del mecanismo de empuje predominante y del ritmo de extracción dentro del yacimiento; en algunos casos, también del proceso de explotación.

El uso comercial del gas natural respecto al petróleo se explica básicamente por la existencia de problemas técnicos importantes en su transporte y distribución. El obstáculo inicial, relativo al transporte en gran escala desde los yacimientos a los puntos de consumo, se superó con la fabricación de tuberías capaces de resistir altas presiones, permitiendo así la construcción de los gaseoductos para el transporte de esta energía primaria.

En nuestro país, la producción de gas natural al año 2011, proviene en su mayoría de la región marina noreste (40 %), seguida de la región sur (32 %) y de la región marina suroeste (25 %), mientras que la región norte contiene el 3 % del total producido³⁵ (**Figura 11**). Este recurso natural presenta grandes ventajas en comparación con otros combustibles, entre las que podemos encontrar:

- Mayor seguridad.
- El precio es inferior al de otros combustibles viables.

- Ayuda a lograr un medio ambiente más limpio.
- Fácil abastecimiento y distribución continua.
- No requiere almacenamiento.³⁵



Figura 11. Mapa de México en el que se muestran las zonas productoras de gas.

Asimismo, el sector del gas natural representa oportunidades importantes para los negocios, ya que reduce costos de energía y mantenimiento, incrementa la productividad y se certifica como industria limpia. El gas natural es un combustible competitivo, que satisface a un costo razonable las necesidades tanto de la industria, el comercio y el sector doméstico.³⁵ Para la recuperación en los yacimientos de gas se tiene como perspectiva el uso de dos tipos de materiales porosos. Por un lado, se encuentran las zeolitas, gracias a su gran

estabilidad y a su capacidad de adsorción y separación de los gases. Y por otro lado están los MOFs, que son una clase de materiales nanoporosos con alta estabilidad, con grandes volúmenes de poro, y con cavidades bien definidas y moldeables.

3.2 Problemáticas del área de recuperación.

En el área de la ingeniería petrolera, un punto muy importante a considerar es la recuperación de los hidrocarburos. Para ello, se toman en cuenta varias alternativas, especialmente con el crudo como parte medular, ya que es el que tiene mayor valor agregado para la industria petrolera.

Por otra parte está el gas, que a diferencia del crudo, éste no tiene un precio equivalente. Por tal motivo en algunos casos el gas es venteado a la atmósfera contribuyendo así al calentamiento global. Generalmente estas acciones de venteo se dan porque las instalaciones no soportan tal cantidad de almacenamiento de gas, así que la recuperación puede volverse algo complicada; ya que además de almacenar el crudo, se presenta un reto al recuperar el gas. La fabricación de tanques para el almacenamiento de gas ha sido una buena propuesta de recuperación, sin embargo el transporte de forma segura hacia los lugares de destino de nuevo puede presentar complicaciones. Hay que recordar que el gas extraído del subsuelo no cuenta sólo con una composición, sino que está formado de varios gases que pueden ser separados y con ello dar distintos usos según su conveniencia.

Por ejemplo, el dióxido de carbono y el metano son los dos gases de efecto invernadero que más se emiten a la atmósfera al extraer el hidrocarburo del subsuelo; particularmente, el metano representa el 30 % del calentamiento

global neto actual según algunas estimaciones, siendo del orden de 20 veces más potente que el CO₂.³⁶ El aumento rápido del metano en la atmósfera como gas de efecto invernadero causa grandes preocupaciones a nivel mundial, esto, debido a las malas prácticas que se dan al momento de la explotación provocando fugas en la extracción de petróleo y gas de yacimientos no convencionales.

Así, a medida que se liberen grandes cantidades de gases de efecto invernadero, provocará cambios en los ecosistemas de ambos polos. En estos lugares el deshielo provoca que el material descompuesto aprisionado en ellos como lo son los hidratos de metano se libere a la atmósfera, contribuyendo así al calentamiento global. Poner en práctica medidas de precaución para evitar que aumente la cantidad de metano en la atmósfera es fundamental para evitar que la Tierra alcance niveles críticos. ³⁶ En la **tabla 1** se muestra las fuentes de energía dadas las condiciones actuales del mercado en perspectiva hacia el 2030.

Tabla 1. Suministro de energía en un período de 30 años.

Fuente de energía	2000	2030
Petróleo	41%	38%
Gas Natural	22%	29%
Carbón	16%	19%
Nuclear	15%	8%
Renovables	6%	6%

CAPÍTULO 4. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE DE ADSORCIÓN Y ALMACENAMIENTO DE GASES EN INGENIERÍA PETROLERA

4.1. Implicaciones de materiales supramoleculares porosos para el almacenamiento y separación de gases.

El aumento continuo en la demanda energética mundial ha generado grandes preocupaciones en los últimos años; el uso de combustibles fósiles y energías no renovables es cada vez más limitado, además que su explotación produce un alto impacto ambiental. Por lo que es necesaria la sustitución progresiva de estos recursos por otras formas de energía ambientalmente más aceptables; por ejemplo, el uso de hidrógeno a gran escala como alternativa energética tiene un gran interés en la industria. Considerando las dificultades y retos que supone la implantación de un mercado energético basado en hidrógeno, su explotación se debe basar en técnicas que resulten eficientes, seguras y económicamente aceptables.³⁷

Por estas razones es necesario desarrollar materiales más eficaces para el almacenamiento de gases, con la capacidad de poder aislar determinado gas de una mezcla. Precisamente los materiales como los MOFs, COFs y zeolitas, cumplen con dichos requerimientos (**Figura 12**).

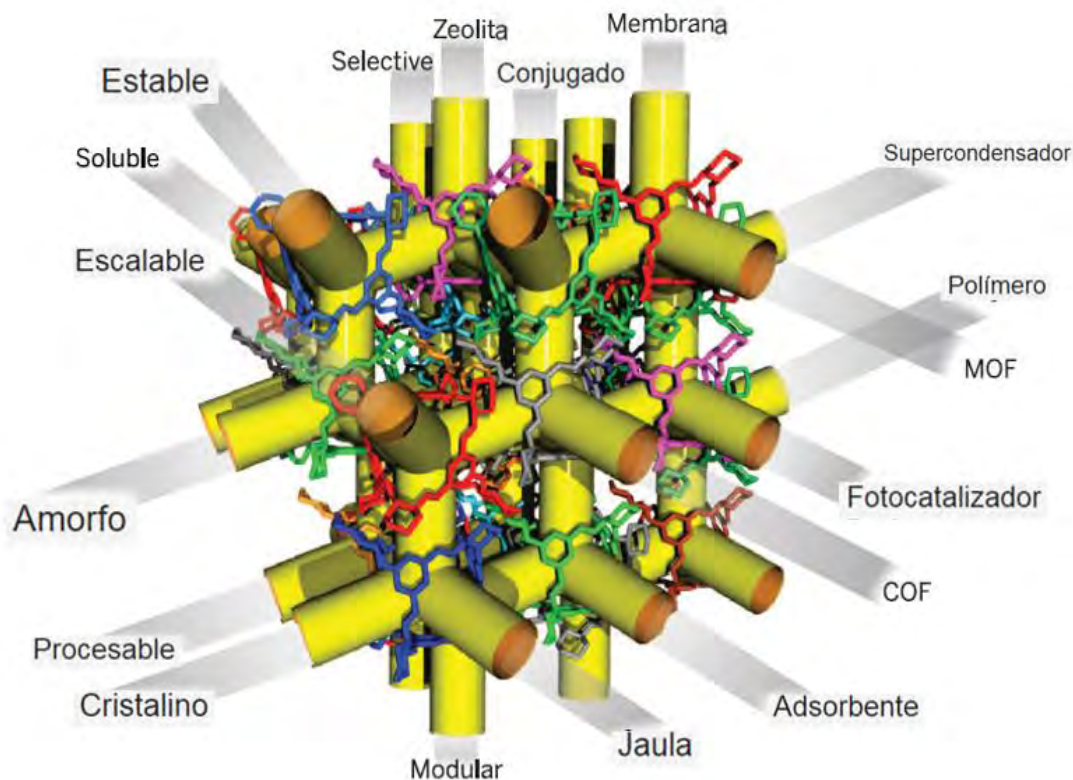


Figura 12. Los materiales porosos se pueden definir por tipo o por función, pero es la función la que determinará el alcance de las aplicaciones prácticas.

4.1.1 Almacenamiento y/o separación de gases utilizando MOFs.

Los MOFs presentan una enorme capacidad de almacenamiento de gas debido a sus superficies extensas, ya que las moléculas gaseosas se adhieren a los poros internos. De manera general, las moléculas adsorbidas quedan inmobilizadas en el material, ocupando un espacio menor en comparación de cuando se mueven libremente (**Figura 13**).³⁸ A nivel industrial, los MOFs se han utilizado para la captura de sustancias químicas tóxicas (TICs), como NH_3 , H_2S , compuestos orgánicos volátiles aromáticos (VOCs) como benceno y xilenos.



Figura 13. MOF cristalizados de diferentes tamaños para almacenar gas natural.

Cierto tipo de MOFs funcionan como adsorbentes para la eliminación de SO_2 , NO_x , CO y CO_2 de los gases de combustión; ejemplo de lo anterior es el MOF-74 (especializado en adsorción de gas: amoníaco, cloruro de cianógeno y dióxido de azufre).³⁹

Una característica particular de las redes metal-orgánicas es que presentan flexibilidad estructural en respuesta a diversos estímulos externos (presencia de moléculas huésped en la red, cambios de temperatura y/o presión), modificando así el tamaño de poro. La baja densidad y elevada porosidad típicas de estos materiales se encuentra ejemplificadas en los MOF-177 y MOF-210, que cuentan con una superficie específica de $4750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $6240 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Estas propiedades resultan especialmente atractivas para la industria petrolera y el almacenamiento de gases como H_2 y CH_4 , ya que proporcionan una gran capacidad de adsorción por unidad de volumen de MOF.⁴⁰

La modificación del tamaño y forma del poro permite mejorar la separación de gases mediante un tamizado molecular y/o adsorción preferencial de alguna de las moléculas. Por ejemplo, en algunas simulaciones realizadas,⁴¹ la adición de MOFs con tamaño de poro pequeño (ZIF-11 y ZIF-8) en membranas poliméricas mejora las propiedades de permeabilidad y selectividad de la membrana en separación de H_2/CO_2 y H_2/CH_4 (**Figura 14**). En cuanto a la mezcla CO_2/CH_4 , son numerosos los MOFs que han demostrado mejorar esta separación mediante tamizado molecular y adsorción preferencial de CO_2 .⁴¹ Algunas de estas estructuras han mostrado una gran capacidad de adsorción volumétrica, en algunos casos mucho mayor que la alcanzada por el mejor carbón activado.

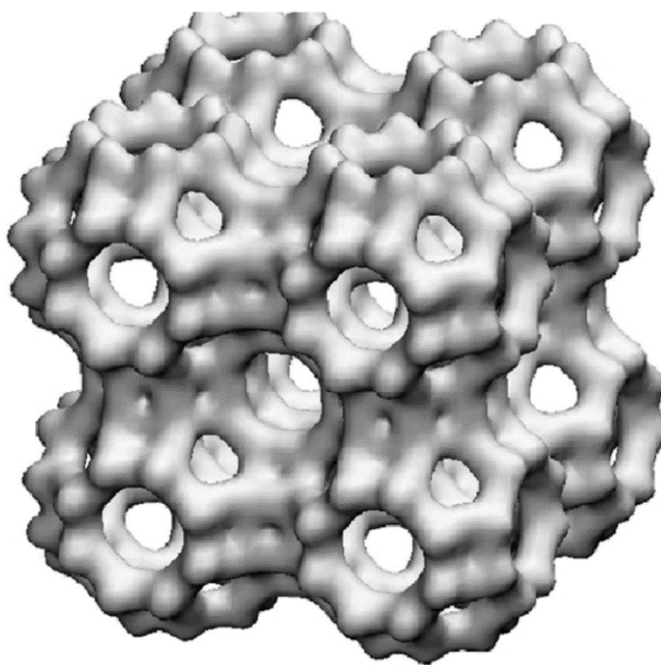


Figura 14. Celda de simulación de la red ZIF-1.1

Las redes metal orgánicas (MOFs) son capaces de almacenar y ceder con relativa facilidad diversos tipos de gases; esta podría ser una tecnología útil

para su aplicación a combustibles verdes como el gas metano. En la industria petrolera, el gas natural contiene altos índices de hidrógeno y por ende menos moléculas de CO_2 ; en el mercado, el gas que se comercializa tiene una composición que varía según el tipo de yacimiento de donde se extrae, y del tratamiento posterior que le da la empresa. Debido a los descubrimientos de nuevos yacimientos de gas natural (NG) como es el “*shale gas*” o los hidratos de metano, el NG puede estar en disposición de reemplazar el petróleo como principal fuente de combustible para el sector del transporte. El NG está compuesto principalmente por metano (CH_4), que es el hidrocarburo con mayor relación H/C, lo cual hace que su combustión produzca una menor cantidad de CO_2 por unidad de energía generada. Además de las ya mencionadas el NG presenta otra ventaja atractiva, y es que la mayoría de países desarrollados ya tienen una red de tuberías que suministran NG en hogares e industrias (**Figura 15**).



Figura 15. Sector de transporte de petróleo y gas por red de tuberías.

Por lo anterior, es viable contar con nuevos materiales para el almacenamiento y/o separación de gases, como lo son los MOFs, siendo posible aprovechar este recurso en diferentes industrias.

A pesar de las claras ventajas de utilizar NG en lugar de otros hidrocarburos, su uso en vehículos es todavía muy limitado. Esto se debe a una serie de limitaciones tecnológicas que necesitan ser resueltas. La principal es la poca capacidad de energética por unidad de volumen (VED) a temperatura y presión ambiente (0.04 MJ/L) si lo comparamos con la gasolina (32.4 MJ/L). Lo que en la práctica significa una muy baja autonomía de los vehículos alimentados con metano. La VED se puede incrementar significativamente (hasta 22 MJ/L) cuando el NG se licúa por presurizado a baja temperatura (-161.5 °C). Este procedimiento requiere de tanques criogénicos y hace que su aplicación en vehículos no sea viable.

Otra alternativa es la compresión del gas a 200-300 bar a temperatura ambiente. Esto hace que la VED se incremente a 9.2 MJ/L; sin embargo, la necesidad de tanques con paredes muy gruesas y pesadas, así como equipos de compresión multi-etapa hacen también esta opción poco viable para vehículos.⁴² Con los MOFs no hace falta tan altas presiones, y tienen mayor capacidad de almacenamiento de gas. Los tanques MOF pesan mucho menos, y su forma externa se adapta a las necesidades de espacio libre del vehículo (**Figura 16**).

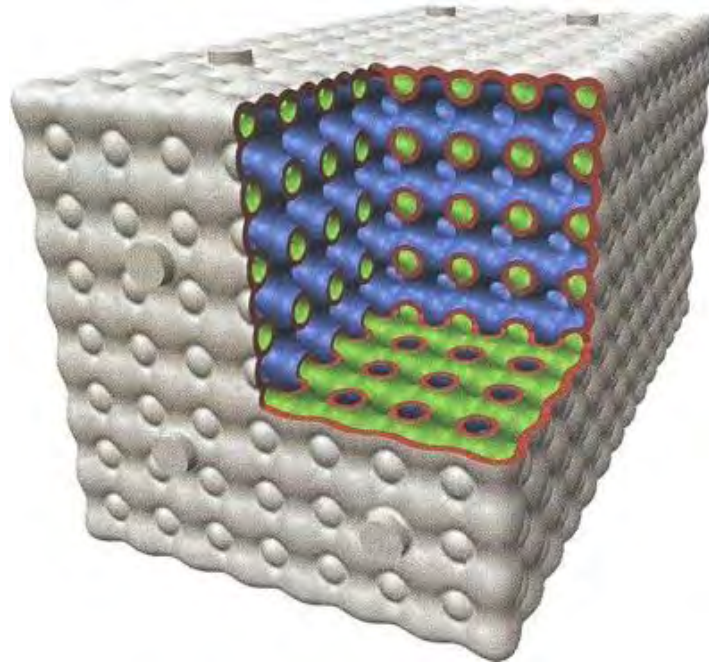


Figura 16. Depósito de gas basado en un MOF, el cual se puede adaptar de diferente forma según el espacio libre del vehículo.

Por otro lado, los materiales más estudiados para almacenamiento de gas natural son los carbones activados, los cuales se caracterizan por poseer una cantidad muy grande de microporos (poros menores a 2 nanómetros de radio). A causa de su alta microporosidad, un solo gramo de carbón puede poseer una superficie de 50 m² o más, llegando a 500 m². Una estrategia viable para diseñar sistemas con estructuras jerárquicas de poros es mediante la combinación de sistemas MOF/óxido de grafito (GO), desarrollando de esta manera sistemas con poros uniformes y porosidad mejorada en la interfaz MOF/GO.³⁸

4.1.2 Almacenamiento y/o separación de gases utilizando COFs.

La estructura de las redes orgánicas covalentes se determina a partir de la generación de modelos estructurales dependiendo de las probabilidades de formación derivado de la geometría de sus unidades de construcción. La multidimensionalidad inherente de estos materiales los ha vuelto candidatos promisorios para almacenamiento y separación de gas, catálisis, sensores, adsorción de moléculas pequeñas y acarreadores de fármacos. De manera general, los COFs presentan propiedades como alta estabilidad química y térmica, funcionalidad versátil extensas superficies; en comparación con las redes metal-orgánicas, las COFs tienen mayores áreas de superficie, porosidad inherente, poros sintonizables, apertura de poro bien definida, estructura de canales ordenados, composición química variable y baja densidad.

En este sentido, existen diversos estudios sobre COFs que cumplen con la función de almacenamiento y/o separación de gases; ejemplo de ello son COF-66 y COF-366, estos dos materiales presentan una alta porosidad, así como también altos valores de movilidad de carga para aplicaciones optoelectrónicas. Ambos materiales se preparan a través de la condensación de ácidos borónicos con grupos amino (**Figura 17**); este tipo de metodología de síntesis da lugar a estructuras cristalinas laminares, las cuales pueden apilarse en arreglos multicapas.

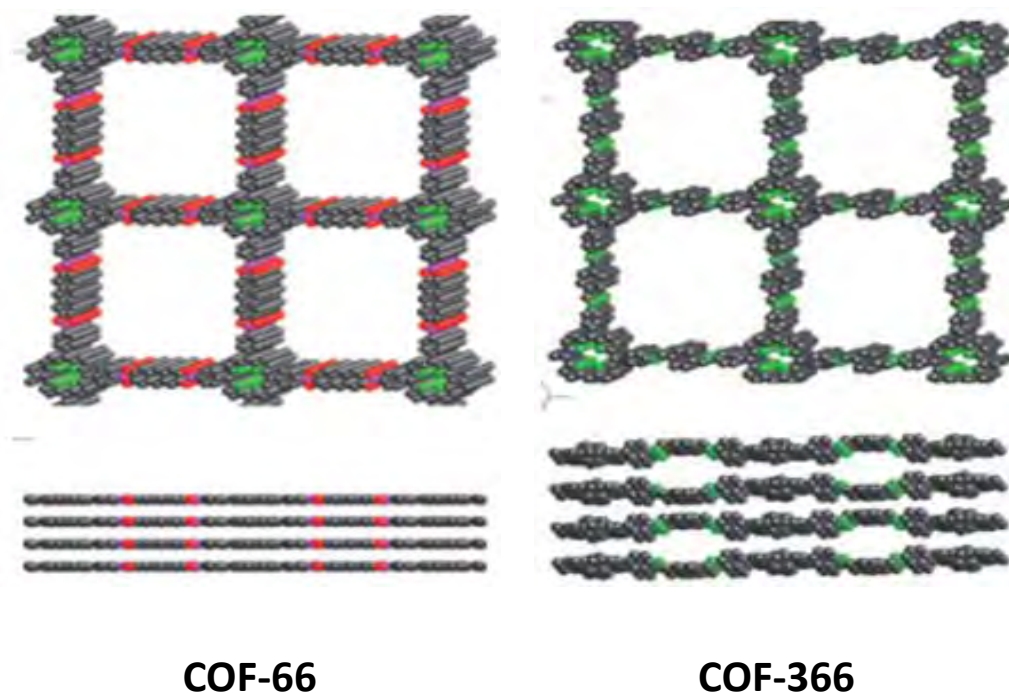


Figura 17. Representación esquemática de las estructuras laminares presentes en COF-66 y COF-366.

De igual manera, el COF-108 es un material cristalino que posee una alta porosidad, un gramo del material representa una superficie de 4500 m². Este material se construyó utilizando síntesis reticular, por lo cual también presenta la densidad más baja conocida en este tipo de sistemas (0.17 g•cm³), lo cual lo hace un candidato promisorio para almacenamiento de H₂ y CO₂.⁴³

Yaghi y colaboradores han propuesto el utilizar bloques moleculares de construcción de elementos ligeros (carbono, oxígeno, boro) para la formación de redes covalentes orgánicas; emulando de esta manera las características estructurales y funcionales presentes en una zeolita. ⁴⁴ Estos procedimientos han servido para demostrar cómo los principios de diseño de la química reticular (conexión de bloques básicos de construcción en estructuras

predeterminadas), pueden usarse para generar arquitecturas orgánicas covalentes tridimensionales. Ejemplo de ello es el COF-102, que cuenta con una estructura tridimensional no interpenetrada y una superficie de Langmuir de 4650 m²/g (**Figura 18**). El COF-102 contiene una mayor capacidad de almacenamiento de metano (203 m³/cm) a 298 K y 80 bar, en comparación con el 15 % en peso de capacidad del COF-320 bajo las mismas condiciones. De igual manera, ambos mostraron buenos valores de adsorción de hidrógeno, 72.4 y 70.5 mg/g, respectivamente.

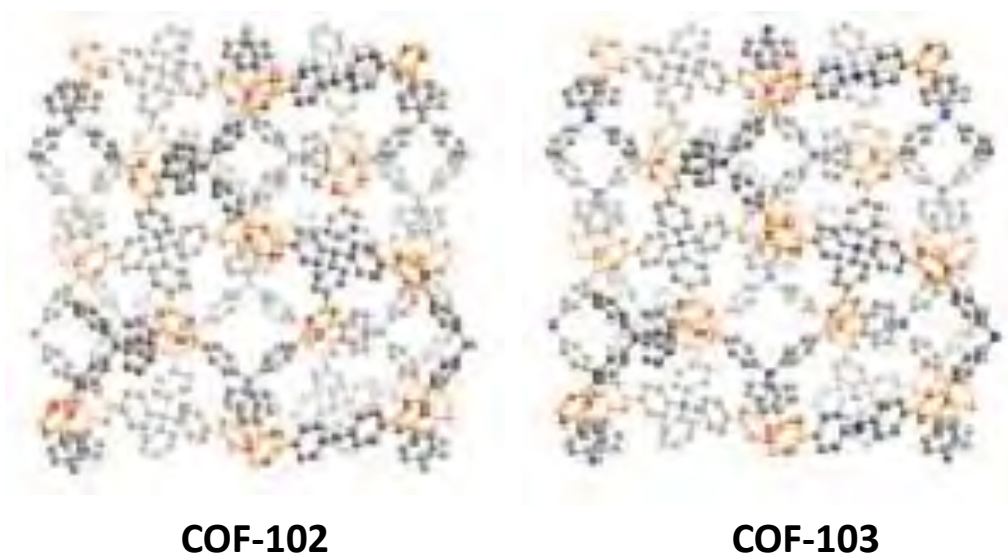


Figura 18. Estructuras tridimensionales de COF-102 y COF-103 [Carbono (gris), boro (naranja), oxígeno (rojo), silicio (azul)].

Para el caso de membranas fabricadas 3D-COF-320, el flujo de permeación de gases es selectivo para H₂ (5.67×10^7 mol/m²Pa) y se incrementa de acuerdo a la siguiente relación: H₂ > CH₄ > N₂ (**Gráfico 1**); estos datos sugieren que este tipo de membranas tienen un gran potencial en el campo de separación de gases.

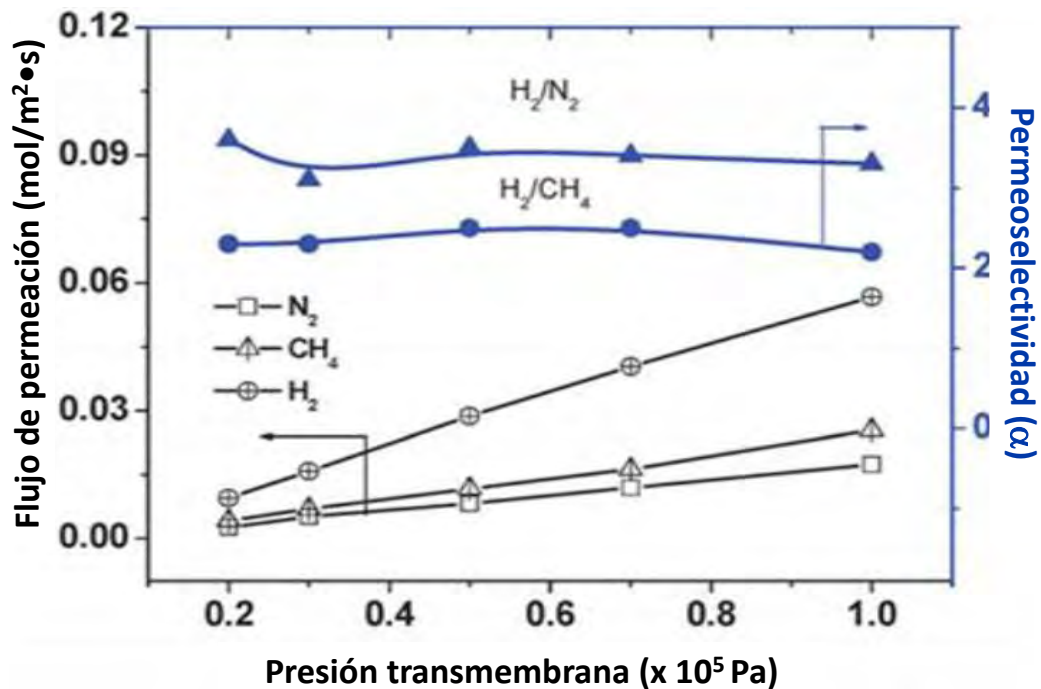


Gráfico 1. Permeabilidad de gas de la membrana 3D-COF-320.

4.1.3 Almacenamiento y/o separación de gases utilizando materiales supramoleculares porosos compuestos.

En la actualidad, diversos estudios teóricos predicen que la modificación de la superficie en MOFs y/o COFs puede mejorar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente; sin embargo, hasta el momento no se ha demostrado experimentalmente:

Un concepto de vital importancia para el almacenamiento de hidrógeno en MOFs y COFs es el derrame, el cual se define como la quimisorción disociativa de las moléculas de H₂ sobre un catalizador metálico, seguido de la migración del hidrógeno monoatómico a través de los poros de la estructura huésped.

Dentro de este contexto, se ha demostrado que cuando estos sistemas se combinan con catalizadores basados en metales de transición (Pt/C), el almacenamiento de hidrógeno puede aumentar en gran medida debido al proceso de desbordamiento; mientras que el carbón activado actúa como una fuente primaria de derrame, el sistema MOF/COF lo hace como una fuente secundaria de derrame (**Figura 19**).

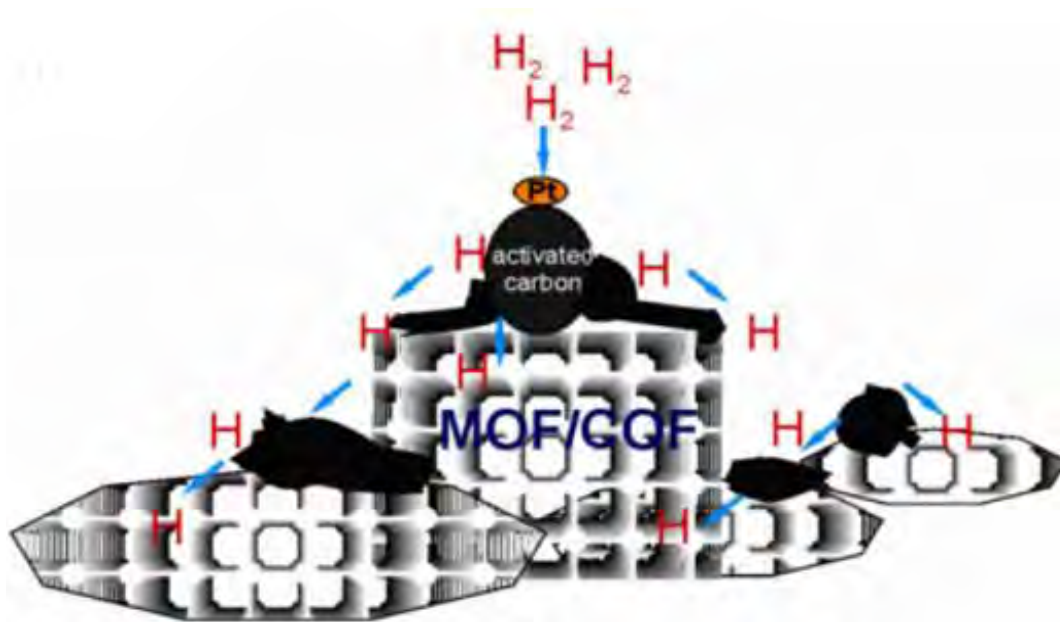


Figura 19. Puente metálico de un sistema carbón activado / MOF.

El contacto entre las fuentes de derrame primaria y secundaria juega un papel importante en la captura total de H_2 . El contacto se puede aumentar mediante la construcción de un puente de carbono (incorporado por carbonización de un precursor de hidrocarburo como la sacarosa). Mediante el uso de una técnica de puenteo, en el caso de IRMOF-8, la captura de H_2 a temperatura ambiente puede incrementarse 0,5 % e a 4 % en peso a 10 MPa de presión.⁴⁵

4.1.4 Almacenamiento y/o separación de gases utilizando zeolitas.

Las zeolitas son ampliamente utilizadas en la industria petrolera, ya que además de tener uso en la separación de gases y contar con características de adsorción y tamizado molecular, se utilizan también para procesos de refinamiento del petróleo, producción de hidrocarburos, así como catalizadores en las refinerías petroquímicas. Debido a sus características estructurales, las zeolitas se aplican en procesos de secado, purificación y separación de diversas sustancias (extracción de químicos orgánicos volátiles de corrientes de aire, aislamiento de isómeros, mezclado de gases, entre otros); además son capaces de remover agua a presiones parciales muy bajas (más de un 35 % en peso con agua).

La porosidad de una zeolita se puede modular variando el tamaño y naturaleza de sus poros, permitiendo de esta manera la entrada de moléculas de diferentes tamaños, lo cual las vuelve materiales muy útiles para la separación de gases.⁴⁶ En la actualidad existen diversos estudios teóricos sobre la eficacia de la captura de gas metano utilizando disolventes líquidos y zeolitas sintéticas; estos han demostrado que prácticamente todos los disolventes comunes (incluyendo líquidos iónicos), no presentan una afinidad suficiente para ser utilizados en la práctica. Sin embargo, en el caso de algunas zeolitas con nanoporos, se cuenta con la capacidad suficiente de captura de metano para cuestiones de desarrollo tecnológico.

Particularmente, en el caso de la zeolita denominada SBN,³⁶ las simulaciones realizadas mostraron que este material es capaz de capturar suficiente metano impuro como para obtener de él cantidades suficientes del mismo con alto grado de pureza (**Figura 20**). De igual manera, otras zeolitas denominadas ZON

y FER, han sido capaces de concentrar metano diluido hasta lograr concentraciones moderadas del mismo.

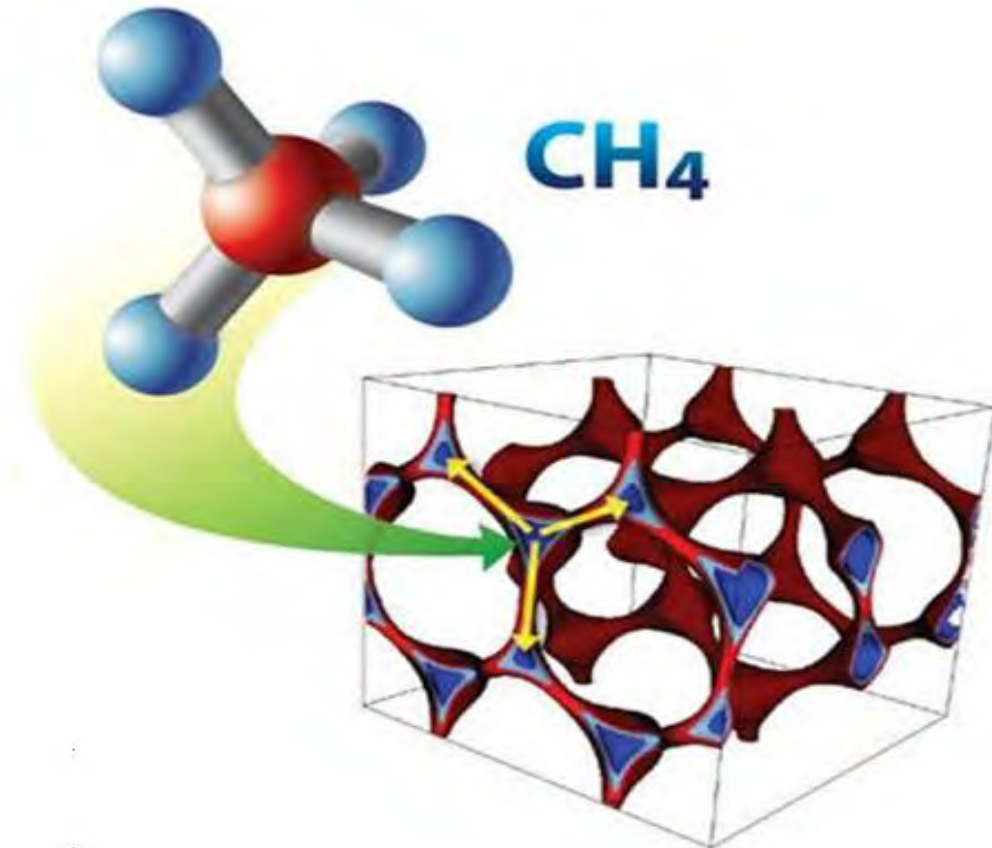


Figura 20. Captura de metano en la zeolita SBN. El color azul representa los puntos de adsorción, que son óptimos para la captura de metano (CH_4). Cada punto está conectado a otros tres (flecha amarilla) a la distancia de interacción óptima.

Una de las mayores dificultades que se presenta en la captura de metano se debe a que esta molécula interactúa débilmente con la mayoría de los materiales porosos disponibles; por lo cual se han desarrollado diversas técnicas

para capturarlo con una eficiencia aceptable.³⁶ Las zeolitas pueden llevar a cabo los siguientes tipos de separaciones de hidrocarburos en fase gaseosa:

- Parafina / isoparafina (n-C₄/i-C₄)
- Hidrocarburos / gas natural
- H₂ / hidrocarburos
- Olefina / parafina
- O₂ / vapores condensables
- Compuestos orgánicos volátiles / aire (COV/aire).

Este tipo de separaciones son de gran importancia para las refinerías y en general para toda la industria petroquímica. Al utilizar membranas zeolíticas en estas industrias se reducen significativamente las emisiones de CO₂, lo cual representa un alto valor agregado para la prevención del efecto de invernadero.

También existen diversas aplicaciones de las membranas zeolíticas con alta relación Si/Al. Estas se enfocan en la adsorción/desorción de compuestos orgánicos volátiles; permitiendo separar COV de un proceso determinado, o bien, en interiores en donde se produzcan. Este método ha sido especialmente útil en la recuperación de hidrocarburos clorados, clorofluorocarbonos e hidrofurocarbonos, los cuales son difíciles de separar debido a su alta volatilidad.

Existen también otro tipo de zeolitas no afines a los hidrocarburos, por ejemplo, las membranas hidrofílicas que permiten el paso de las moléculas de agua pero no el de hidrocarburos, cuyo tamaño de poro es de 0.42 nm. Para estos procesos, además de las propiedades hidrofílicas de la membrana, se aprovecha la propiedad de tamizado molecular de las membranas zeolíticas. También, es posible remover, bajo condiciones de equilibrio controlado la cinética de una reacción pequeños productos moleculares como hidrógeno o

agua. De esta manera se incrementa la conversión y el rendimiento hacia un producto deseado, como ocurre en el caso de algunas deshidrogenaciones.⁴⁷

Como resultado de diversas investigaciones teórico/experimentales, se ha demostrado que para muchos procesos (fundamentalmente aquellos que requieren de grandes volúmenes), es más rentable el uso de zeolitas naturales en comparación de las obtenidas por vía sintética. La aplicación de zeolitas naturales adquiere una gran importancia en procesos de retención de gases contaminantes de la atmósfera (H_2S , SO_2 , CO_2 , CO , N_xO_y , Cl_2 , etc.), en procesos de secado del gas natural, entre muchos otros.⁴⁸

4.2 Ejemplos de aplicación de materiales supramoleculares porosos en la industria petrolera.

El gas natural comercial está compuesto aproximadamente de un 95 % de metano (CH_4). Además, puede contener pequeñas cantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y otros hidrocarburos más pesados, también se pueden encontrar trazas de nitrógeno, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y agua (**Figura 21**).⁴⁹ En la actualidad, el gas natural ocupa el tercer lugar en el mundo entre las fuentes de energía utilizadas; representa además la quinta parte del consumo energético. El gas natural se ha convertido en una importante fuente de energía para las empresas del mundo, y actualmente, muchas de las empresas en México han empezado a implementarlo, reduciendo índices de contaminación y ahorro económico.⁴⁹

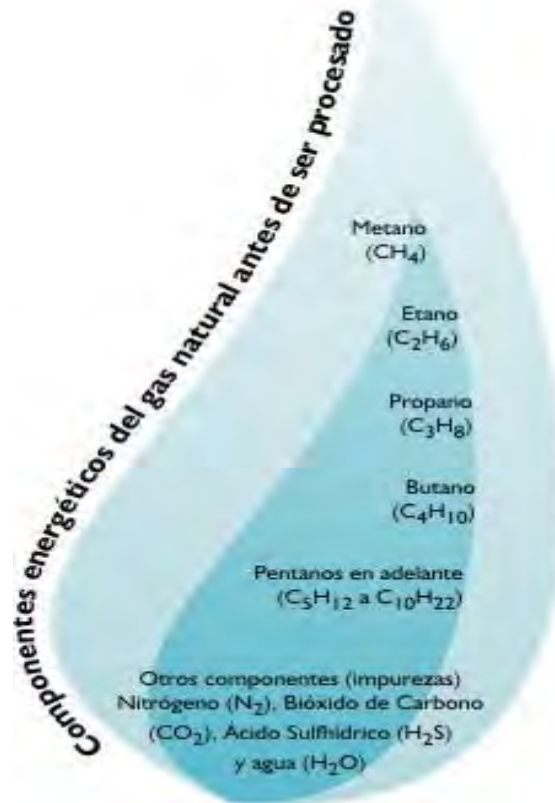


Figura 21. Componentes energéticos del gas natural.

4.2.1 Ejemplos basados en MOFs.

Los vehículos impulsados por combustible de hidrógeno son unas de las opciones más prometedoras para el desarrollo de sistemas de transporte en un futuro cercano. Sin embargo, la falta de sistemas económicos, eficientes y seguros de almacenamiento de hidrógeno a bordo se ha convertido en el principal filtro de esta tecnología. ⁴⁹

❖ MOF-177

Es uno de los candidatos más prometedores para la adsorción de hidrógeno. Los efectos del oxígeno y del agua en la estabilidad estructural de esta red metal-orgánica se pueden investigar a través de difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétricos (TGA). El MOF-177, es una red que consiste en iones de $[Zn_4O_6]$ y un ligando de 1,3,5-bencenotribenzoato (BTB); este sistema ha mostrado una capacidad de adsorción de hidrógeno en exceso de 7,5 % en peso a 77 K y 70 bar, y una capacidad de adsorción absoluta de 11.5 % en peso a 120 bar y 77 K. El estudio sugiere que el MOF-177 tiene una capacidad de adsorción absoluta de hidrógeno de 19.6 % en peso a 77 K y 100 bar.⁵⁰

El MOF-177 modifica gradualmente su estructura cuando se expone a aire húmedo o al agua. Esta variación estructural podría reducir significativamente la capacidad de adsorción de hidrógeno. Por lo tanto, es necesario investigar la estabilidad estructural de MOF-177 u otros MOF bajo diversas condiciones, ya que esta información crucial no sólo nos proporcionará el tiempo de servicio de MOFs como medios de almacenamiento de hidrógeno, también podría darnos información valiosa sobre la variación estructural de MOFs, ayudándonos a mejorar la estabilidad de este nuevo tipo de materiales. Las isothermas de baja presión de adsorción de CO_2 y N_2 recolectadas cada 10 °C (en el intervalo de 20 a 200 °C) para MOF-177 se presentan en el **gráfico 2**.⁵⁰

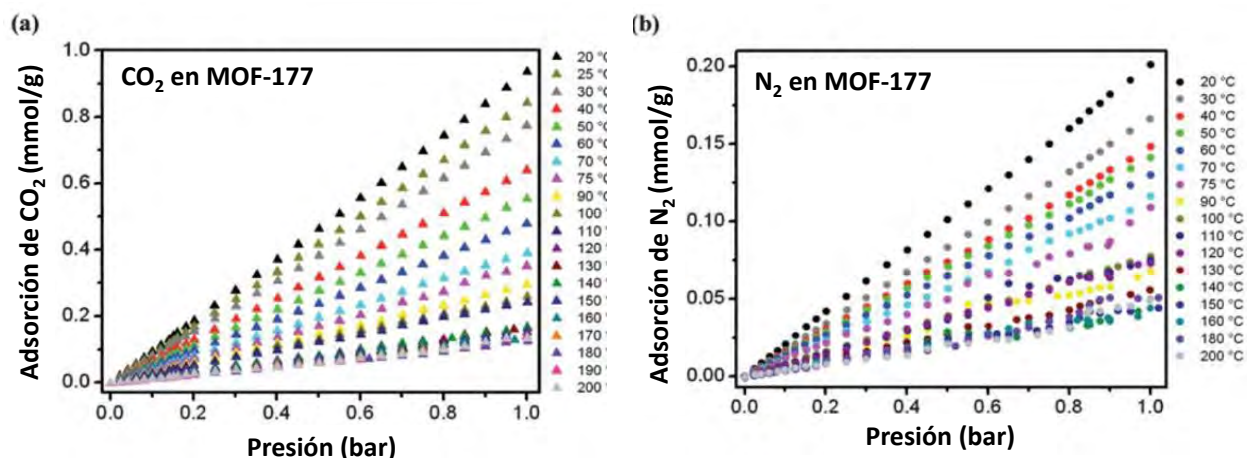


Gráfico 2. (a) Exceso de CO₂ (triángulos) y (b) N₂ (círculos) isothermas de adsorción para MOF-177.

Como se observa en las gráficas, la cantidad adsorbida disminuye con la temperatura para ambos gases como resultado de la mayor energía térmica de las moléculas a temperaturas más altas. Además, la cantidad de CO₂ adsorbido es mayor que la del N₂ a todas las temperaturas para ambos compuestos.⁵⁰ Las isothermas de adsorción de N₂ y O₂ a baja presión (298 K) utilizando MOF-177 se muestran en el **gráfico 3**. En este gráfico es posible apreciar que el O₂ se adsorbe más fácilmente que N₂ en la muestra de MOF-177 con una selectividad de componente puro de ~1.8 a 1 atm. Las capacidades de equilibrio para O₂ y N₂ fueron de 0.18 y 0.10 mmol/g (a 1 atm), respectivamente.⁵¹

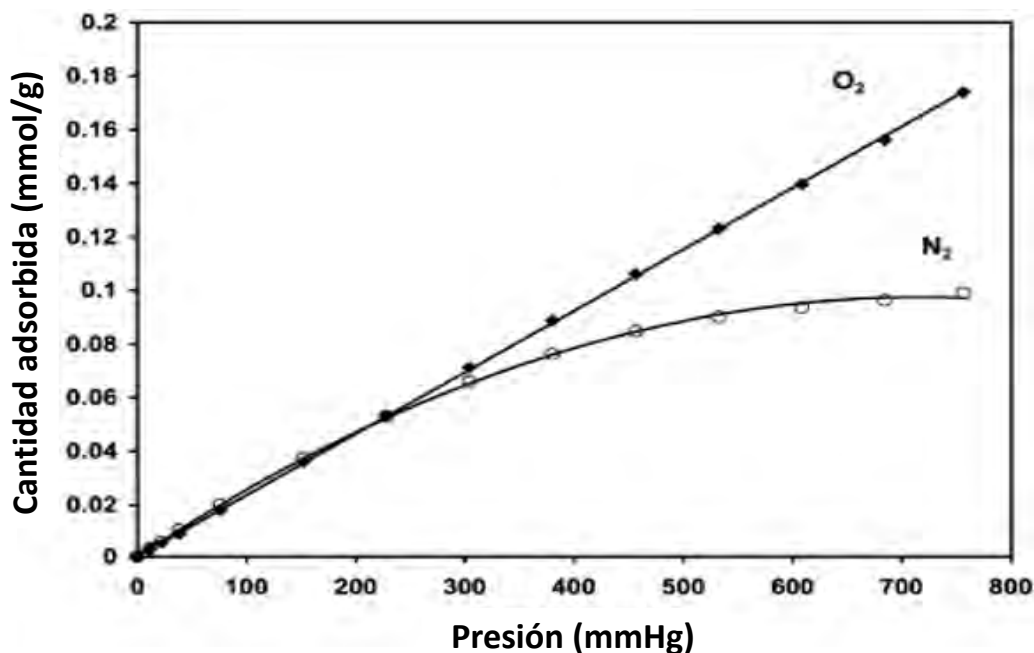


Gráfico 3. Isotermas de adsorción de N₂ y O₂ sobre MOF-177 a 298 K y presiones de hasta 1 atm.

❖ UTSA-62a

Una estrategia para optimizar el tamaño de poros para el almacenamiento y/o separación de gases en estructuras tipo MOFs, consiste en la variación de las unidades de construcción secundarias multicarboxilato en combinación con un ión metálico. Para el caso de purificación de H₂, se requiere una porosidad moderadamente alta e interacciones débiles con el CO₂; características que se encuentran presentes en MOF-UTSA-62a. A partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal se confirmó la estructura y pureza de UTSA-62a. Los resultados de TGA mostraron que puede ser térmicamente estable hasta 400 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.⁵²

La porosidad permanente de la muestra activada se estableció mediante adsorción de N_2 a 77 K para dar una superficie BET de $1,024 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Las isotermas de adsorción de un solo componente revelaron que este material adsorbe preferentemente el CO_2 , C_2H_4 y C_2H_6 que CH_4 en toda la región de 100 kPa (**gráfico 4**). Las isotermas de adsorción de CO_2 , C_2H_4 y C_2H_6 muestran un marcado incremento inicial y una rápida saturación alrededor de 10 kPa. De acuerdo al gráfico, se observa que la adsorción de CH_4 aumenta lentamente después de esta presión. Esta adsorción favorable observada de CO_2 e hidrocarburos C_2 con respecto a CH_4 sugiere que este material puede separar CH_4 de mezclas de CO_2 , C_1 y C_2 .⁵²

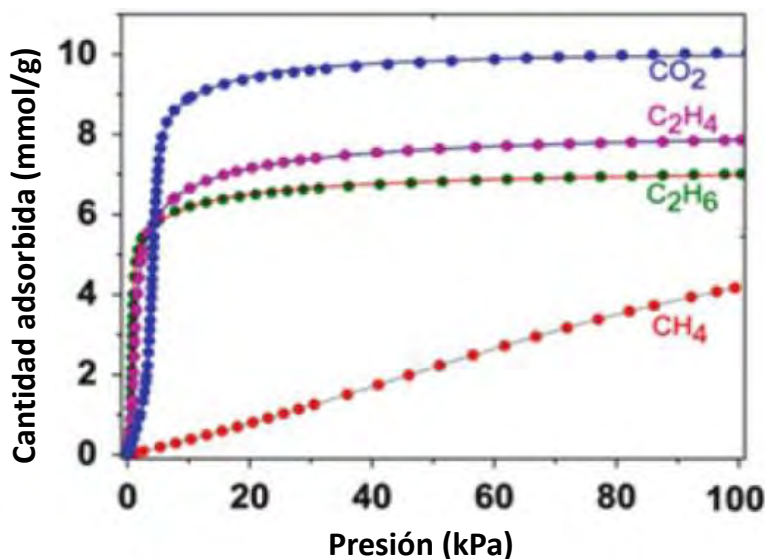


Gráfico 4. Isotermas de adsorción de gas (puntos circulares) para CO_2 , CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 195 K (100 kPa).

Para investigar la capacidad de separación del metano, se realizaron experimentos con mezclas binarias de gases en distintas proporciones CH_4 / C_2H_6 (80/20) y CH_4 / CO_2 (60/40) a 273 K. Se encontró que este material mostró

una buena capacidad para separar CH₄ de 100 % de pureza a partir de estas mezclas de CH₄ (**gráfico 5**).⁵²

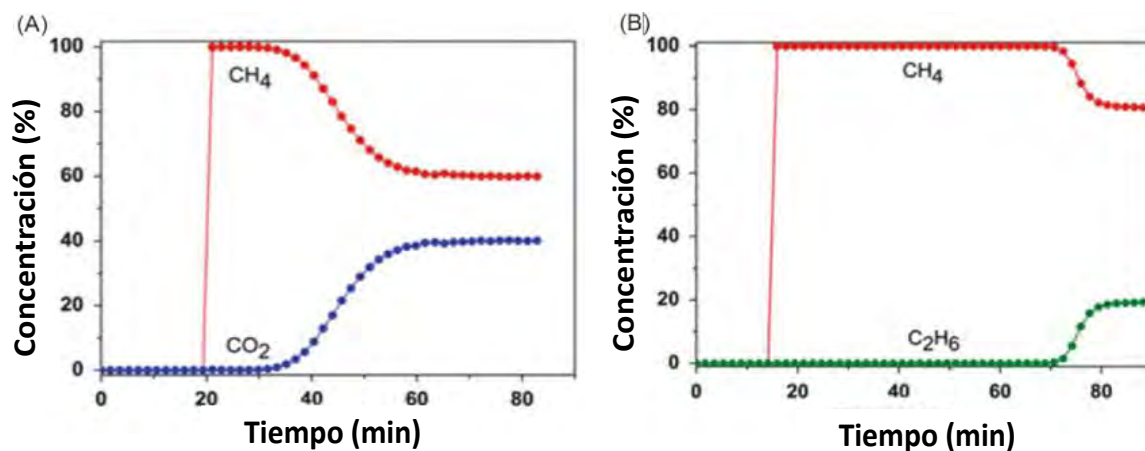


Gráfico 5. Curvas de descomposición para una mezcla de (A) CH₄/CO₂ (60:40 v/v) sobre a 0.8 MPa con velocidad espacial de 6 min⁻¹ a 273 K; y (B) CH₄/C₂H₆ (80:20 v/v) bajo las mismas condiciones.

Debido a la alta porosidad de UTSA-62a, se examinó la adsorción a alta presión de CO₂, CH₄ y H₂ hasta 8 MPa (**Gráfico 6**). UTSA-62a mostró un exceso y consumo total de CH₄ de 121 y 139 cm³ (STP), respectivamente (a 3,5 MPa y 298 K). La adsorción total de metano puede aumentar a 189 cm³ (STP) a 298 K y 8 MPa. Por otro lado, la adsorción total de CO₂ alcanza 47.6 % en peso (270 cm³ (STP) a 298 K y 8 MPa). Por lo que la mayor capacidad de adsorción de CO₂ y CH₄ de UTSA-62a llevó a examinar el potencial para la separación de CO₂/CH₄/H₂ a alta presiones (purificación H₂).⁵³

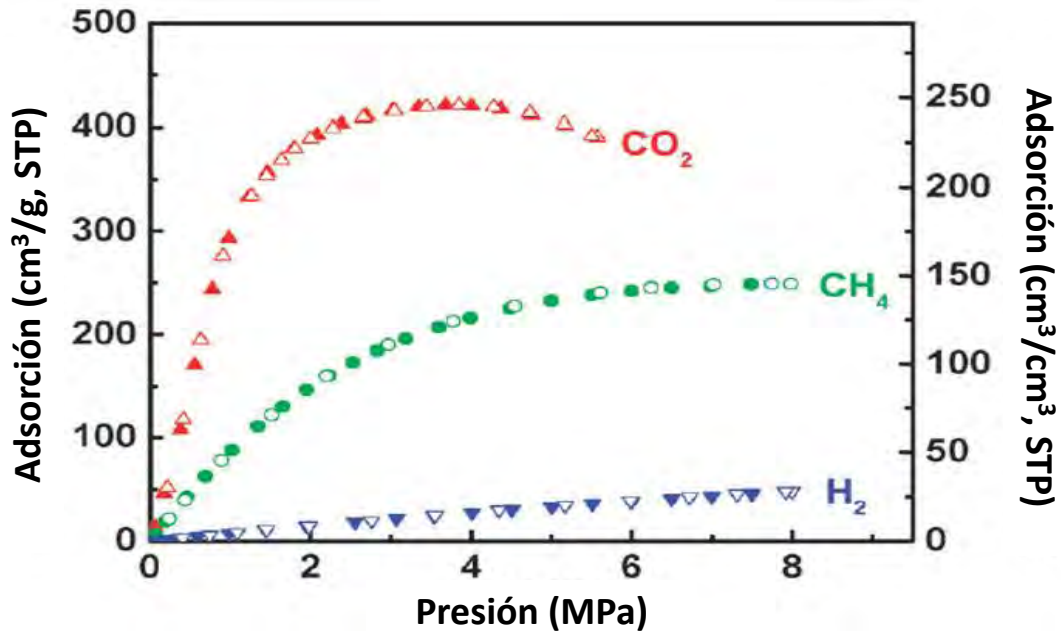


Gráfico 6. El exceso de CO₂ a alta presión, CH₄ y H₂ isotermas de adsorción de UTSA-62a a 298 K. Los círculos rellenos y abiertos representan datos de adsorción y desorción, respectivamente.

Con el fin de establecer la viabilidad de esta separación, se realizó IAST y los cálculos de avance para la separación de una mezcla de gas 30/20/50 CO₂/CH₄/H₂, que es probable que se encuentren en la práctica industrial. Para una mezcla ternaria 30/20/50 de CO₂/CH₄/H₂ en condiciones isotérmicas a 298 K y una presión total de 5.0 MPa en la entrada del adsorbente empacado con UTSA-62a, el hidrógeno se rompe más temprano, y por lo tanto es posible recuperar hidrógeno puro de esta mezcla de tres componentes durante el ciclo de adsorción.⁵³

4.2.2 Ejemplos basados en COFs.

❖ ILCOF-1

La incorporación de fragmentos de pireno sobre la estructura de un COF puede mejorar de forma significativa la porosidad, y por tanto, el almacenamiento a altas presiones de H₂, CH₄ y CO₂; esto se ha demostrado con el ILCOF-1, el cual cuenta con una superficie mesoporosa muy extensa. Para ILCOF-1 se ha encontrado que tiene dimensiones de poro de ~ 28.0 x 24.3 Å (mesoporos) y superficies extensas (5070 m²•g⁻¹), lo cual permitiría una capacidad de almacenamiento de gas bajo condiciones de alta presión. En el caso del **gráfico 7**, se muestran los gases H₂, CH₄ y CO₂ con medidas de adsorción y desorción a 1 bar variando la temperatura para H₂ de 77 a 87K y para CH₄ y CO₂ variando de 273 a 298K. ⁵⁴

Tomando en cuenta que el dióxido de carbono se separa normalmente a presión ambiental y después se almacena a una presión mucho más alta, se propuso evaluar el rendimiento gravimétrico y volumétrico de ILCOF-1 en el almacenamiento de gas a alta presión. En consecuencia, se realizaron mediciones de adsorción de gas de alta presión (hasta 40 bar) para H₂, CH₄ y CO₂, y las isothermas resultantes se presentan en el **gráfico 8**. La adsorción de hidrógeno muestra un aumento gradual con la presión y alcanza la saturación aproximadamente a 35 bar; La adsorción superficial gravimétrica (4.7 % en peso, 77 K y 40 bar) es mayor que la mayoría de los polímeros orgánicos de superficie. La absorción de CO₂ fue significativa (29.3 mmol•g⁻¹ a 298 K y 40 bar) y supera a las de COF 2D y 3D (5.2-27.3 mmolg⁻¹ a 298 K y 55 bar). ⁵⁴

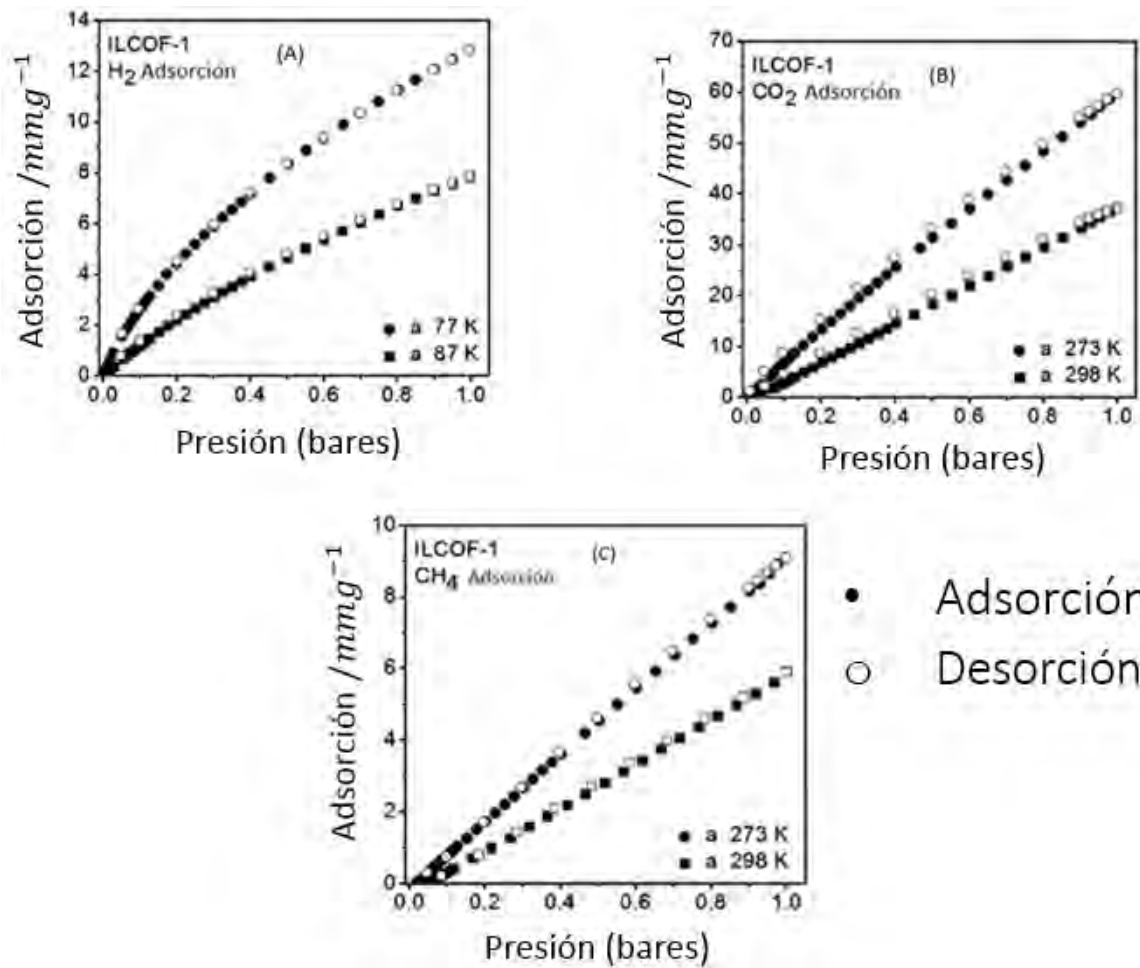


Gráfico 7. Medidas de adsorción de gas en ILCOF-1 para: (A) H₂, (B) CO₂, y (C) CH₄.

La absorción superficial gravimétrica de metano fue de 11.2 mmol•g⁻¹ a 298 K y 40 bar, que es más alta que la cantidad de metano reportada para 2D-COFs y en línea con los de 3D-COFs (~11 mmol•g⁻¹).⁵⁴

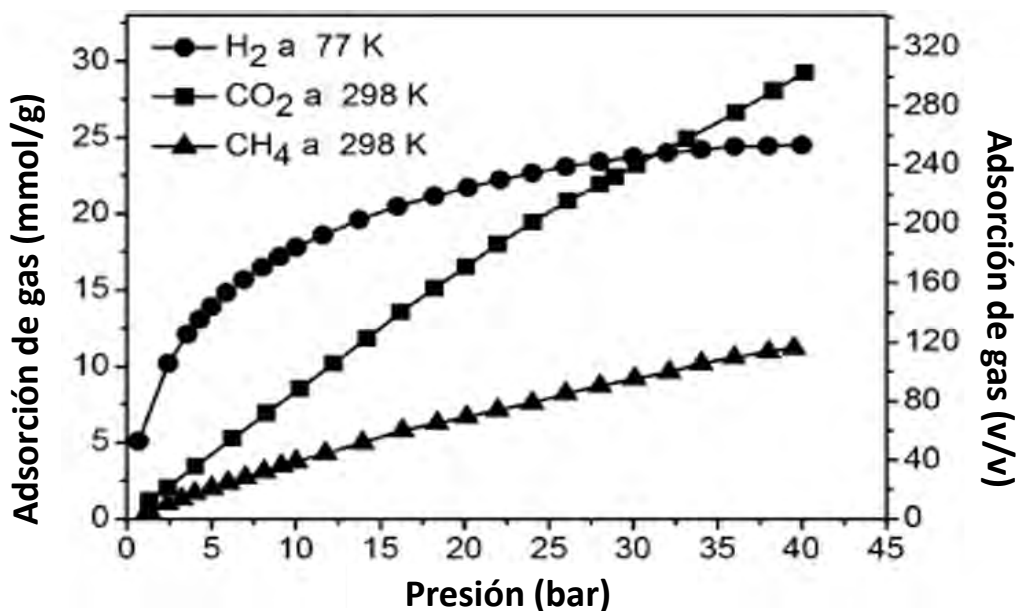


Gráfico 8. Medidas de adsorción de gas en exceso de alta presión para hidrógeno, dióxido de carbono y metano.

4.2.3 Ejemplos basados en zeolitas.

❖ ZIF-95 y ZIF-100

Las zeolitas ZIF-95 y ZIF-100 han sido evaluadas para adsorción de hidrógeno, además de N₂ y CH₄ en condiciones de 1 a 100 bar en el intervalo de 77 a 300 K (Figura 22).⁵⁵

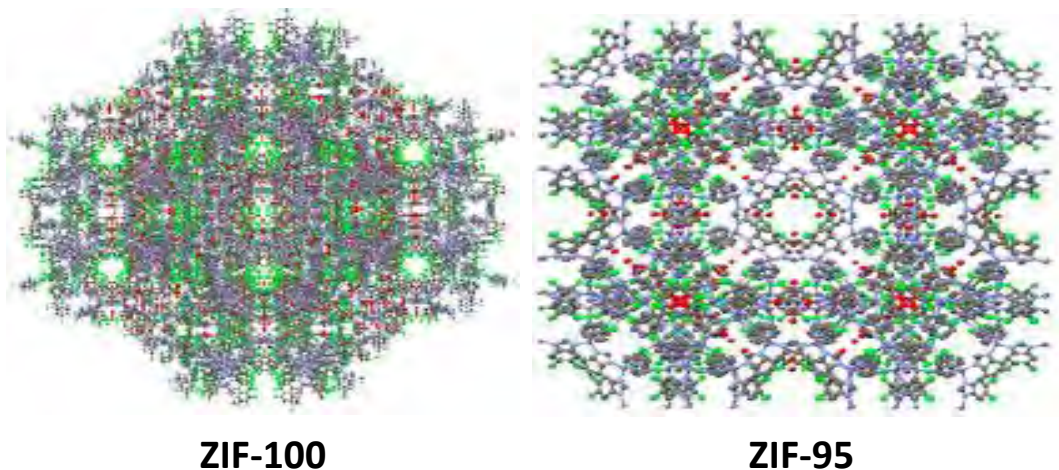


Figura 22. ZIF-100 tiene un tamaño mucho mayor y mayor número de átomos en comparación con los de ZIF-95. Los átomos C, N, O y Cl están representados por colores gris, azul, rojo y verde, respectivamente.

Las superficies de Langmuir medidas experimentalmente de ZIF-95 y ZIF-100 son 1240 y 780 m²/g, con correspondientes volúmenes de microporos de 0,43 y 0,37 cm³/g, respectivamente. Se cree que la capacidad de adsorción de ZIF-95 y ZIF-100 a altas presiones depende de la competencia entre efectos de superficie/microporos y el tamaño de la molécula huésped. Por un lado, la capacidad de adsorción de ZIF-100 supera a ZIF-95 para moléculas pequeñas tales como H₂, aunque tanto la superficie como los volúmenes de microporos de ZIF-100 son más pequeños que los de ZIF-95.⁵⁵ Por otro lado, para grandes moléculas como CH₄, esta tendencia se invierte y ZIF-95 supera a ZIF-100. Este comportamiento se observa tanto a 77 como para 300 K. Para moléculas con un tamaño medio entre H₂ y CH₄ (como N₂), el comportamiento es más complejo y depende fuertemente de la temperatura. Precisamente, a 77 K, la capacidad de adsorción de N₂ de ZIF-95 y ZIF-100 es aproximadamente igual (18,5 frente a 19,8% en peso) mientras que a 300 K, la capacidad de adsorción

de ZIF-95 es casi el doble que ZIF-100. Por lo tanto, los resultados muestran claramente el papel competitivo de la superficie (volumen de microporos) y el tamaño de la molécula huésped en la maximización de la capacidad de adsorción de gas.⁵⁵

Para Hidrógeno. Se encontró que mientras la capacidad de adsorción del ZIF-100 supera a ZIF-95 para moléculas pequeñas (H_2), el ZIF-95 ofrece una capacidad de adsorción superior para moléculas grandes (CH_4). Las moléculas de tamaño moderado (N_2) presentan un comportamiento de adsorción más complejo dependiendo de la temperatura. El **gráfico 9** muestra las isothermas de adsorción de H_2 para ZIF-95 y -100 a 77 y 300 K a presiones de 1 a 100 bar.⁵⁵

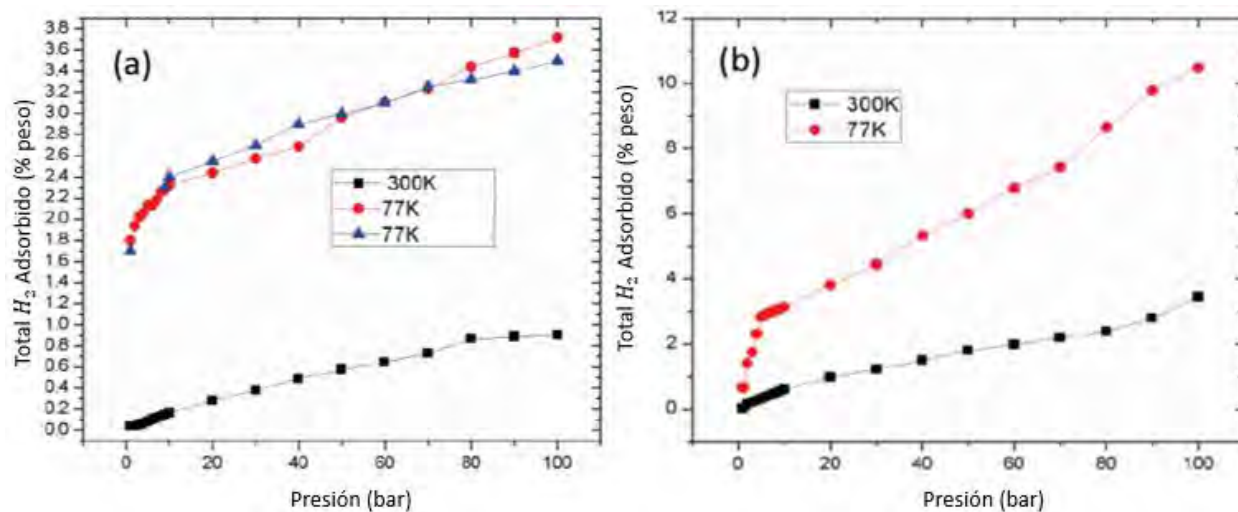


Gráfico 9. Isothermas de adsorción de H_2 calculadas para: (a) ZIF-95 (77 y 300 K), y (b) ZIF-100 (77 y 200 K)

Para Nitrógeno. Las isothermas de adsorción de N_2 para ZIF-95 y ZIF-100 se muestran en el **gráfico 10**. A partir de ellas es posible deducir que la adsorción de ZIF-100 (77 y 300 K), así como la adsorción de ZIF-95 (300 K) aumentan

gradualmente conforme aumenta la presión, lo cual no sucede para ZIF-95 a 77 K, ya que este sistema alcanza su máximo de adsorción a bajas presiones (1-10 bar) sin mostrar un cambio significativo en el intervalo de estudio.⁵⁵ En cambio, a 300 K, la adsorción aumenta drásticamente entre 1 a 10 bar, posteriormente esta aumenta de forma gradual conforme se incrementa la presión. Esto sugiere que las propiedades de ZIF-95 (tamaño de poro, naturaleza química y superficie) son suficientes para para lograr la mayor cantidad de adsorción a presiones bajas. A esta temperatura, la velocidad de adsorción es ca. 0.5 % en peso por bar en este intervalo de presiones, mientras que esta velocidad desciende a 0.08 % en peso por bar cuando la presión varía de 10 a 100 bar.⁵⁵

La naturaleza de las interacciones entre las moléculas de N₂ y ZIF-95 en conjunción con el volumen de poros y la superficie del ZIF-95 son tales que las presiones suficientemente pequeñas, 1-10 bares, son suficientes para lograr la mayor parte de la capacidad de adsorción.

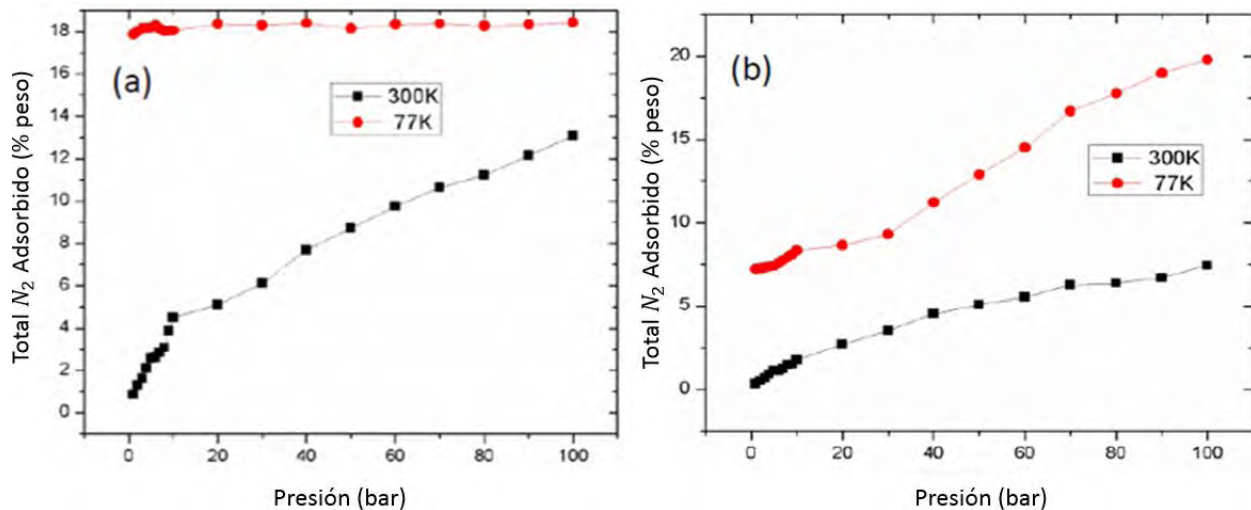


Gráfico 10. Isotermas de adsorción de N₂ calculadas para: (a) ZIF-95 (77 y 300 K), y (b) ZIF-100 (77 y 300 K).

Para Metano. Las isothermas de adsorción de CH_4 para ZIF-95 y ZIF-100 se encuentran condensadas en el **gráfico 11**. Para el caso de ZIF-95 a 77 K, no se observan cambios relevantes en la capacidad de adsorción a diferentes presiones. Por otro lado, las adsorciones máximas de CH_4 en ZIF-100 (77 y 300 K) son más pequeñas que las encontradas para ZIF-95 a temperaturas similares. Esto es contrastante para lo mostrado para adsorción de H_2 , donde ZIF-100 mostró una capacidad mayor que ZIF-95 (Tabla 1). Este comportamiento se puede atribuir al tamaño y naturaleza de poros presentes en cada sistema, mientras que ZIF-100 es capaz de acomodar moléculas más pequeñas, ZIF-95 es lo hace para moléculas de mayor tamaño. A altas presiones (199 bar), la capacidad de adsorción de ZIF-95 (77 y 300 K) es casi idéntica (4.6 frente a 4.7 % en peso); mientras que para ZIF-100, la capacidad de adsorción a 77 K es ligeramente inferior a la de 300 K (2.8 frente a 3.22 %).⁵⁵

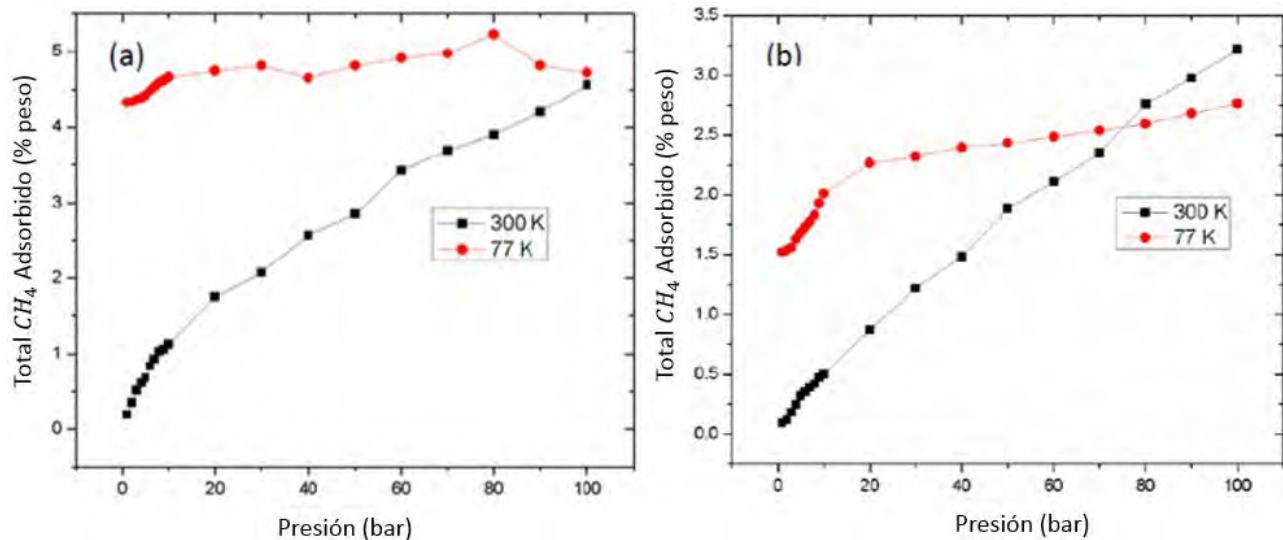


Gráfico 11. (a) Isotherma calculado de adsorción de CH_4 de ZIF - 95 a 300°C y 77°C. (B) Isotherma de adsorción calculada de CH_4 de ZIF - 100 a 300°C y 77°C.

La **tabla 2** resume la absorción máxima calculada para los gases H₂, N₂ y CH₄ en ZIF-95 y ZIF-100 a temperaturas de 298 y 77 K.⁵⁵ Las superficies de Langmuir medidas experimentalmente para ZIF-95 y ZIF-100 fueron 1240 y 780 m²/g, con volúmenes de microporos de 0.43 y 0.37 cm³/g, respectivamente. La capacidad de adsorción de ZIF-95 y ZIF-100 depende de los efectos simultáneos de la superficie, microporos (volumen de poro) y tamaño de la molécula huésped a diferentes presiones.

Tabla 2. Capacidad de adsorción máxima calculada para ZIF-95 y ZIF100 (77 y 300 K) a 100 bar; y comparación entre área de superficies de Langmuir.

Capacidades máximas de adsorción de varios gases a 77K y 300K (100 bar)

Gas (% peso)	ZIF-95 (Área de superficie 240 m ² /g) ^b		ZIF-100 (Área de superficie 780 m ² /g) ^b	
	300K	77K	300K	77K
H ₂	0.9	3.7	3.4	10.5
N ₂	13.1	18.5	7.5	19.8
CH ₄	4.6	4.7 (5.2) ^a	3.2	2.8

^a Capacidad máxima de adsorción observada a 77 k (80 bar).

^b Valor experimental tomado

Fuente: H₂, N₂ and CH₄ Gas Adsorption in Zeolitic Imidazolate Framework-95 and - 100

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El presente trabajo tuvo como objetivo el demostrar que a través de materiales supramoleculares porosos es posible aprovechar recursos no renovables como el gas. A lo largo del manuscrito se mostraron las características generales de estos materiales, así como su aplicación en el almacenamiento y separación de gases de gran importancia dentro de la ingeniería petrolera (CH_4 , H_2 , CO_2 , H_2S , entre otros).

Actualmente, los resultados que se han obtenido para estos materiales muestran que existe una alta afinidad por el hidrógeno, dióxido de carbono y nitrógeno bajo ciertas condiciones de temperatura y presión. Aunque de inicio este tipo resultados varían de acuerdo al gas, el conocimiento que se ha logrado hasta el momento, podría permitir el desarrollo de nuevos materiales selectivos para gases como el metano, aprovechando de esta manera una fuente de energía, lo que conllevaría a un gran impacto comercial y social.

Los materiales supramoleculares porosos tienen la capacidad de variar su estructura y composición de acuerdo al tipo de gas que se pretenda separar y/o almacenar, siendo los MOFs y zeolitas los candidatos más prometedores en este sentido. Particularmente, el caso del hidrógeno es especialmente atractivo, dada la necesidad tecnológica de resolver su forma de almacenamiento, constituyendo probablemente la aplicación industrial con mayores perspectivas de estos materiales.

Es evidente que para asegurar una comercialización adecuada de este tipo de materiales, es necesaria la mejora de alguna de sus propiedades (capacidad calorífica, conductividad térmica y estabilidad química)⁵⁶; esto se

puede lograr a través del diseño de materiales compuestos que puedan combinar las características de distintos tipos de materiales supramoleculares porosos. Las características de las diferentes clases de materiales supramoleculares porosos que se discutieron en el presente trabajo, se encuentran resumidas en la **tabla 3**.

Tabla 3. Características y funciones de materiales supramoleculares porosos

Material/Propiedad	ZEOLITAS	MOFs	COFs
Porosidad	Microporoso y mesoporoso; distribuciones del tamaño de poro estrecho	Pueden ser ultraporosos; distribuciones del tamaño de poro estrecho	Pueden ser ultraporosos; distribuciones del tamaño de poro estrecho
Cristalinidad	Típicamente alta; También puede ser amorfo	Típicamente alta	De modesto a alto
Estabilidad	Estabilidad térmica generalmente excelente; puede ser ácido / base sensible	De pobre a bueno; número creciente de MOF estables en agua	Los boronados generalmente pobres; en general son buenas
Modularidad / diversidad	Alto; Las nuevas estructuras pueden basarse en zeotipos conocidos	Muy alto incluso para MOFs de enlace único; También multivariantes MOFs	En principio alto; menos desarrollados que los MOF
Tratamiento	Insoluble, pero las tecnologías para películas, compuestos están bien desarrolladas	Insoluble, aunque muchos ejemplos recientes son compuestos y películas	Insoluble, pero tomando ejemplos de crecimiento superficial

Diseño	Excelente, aunque el diseño de plantillas orgánicas todavía puede ser un desafío	Excelente; los principios isoreticulares de las redes metal-orgánico bien desarrollados	En principio bueno, como los MOFs; enfoque isoreticular posible
Puntos de venta	Estabilidad; bajo costo, tecnología probada comercialmente	Control estructural y químico para diversos tipos de materiales	Propiedades electrónicas
Resumen	Desarrollada, pero todavía con áreas en crecimiento; las zeolitas tienen gran importancia comercial	Campo establecido y altamente activo; hasta ahora, no hay aplicaciones a gran escala	Mucho menos desarrollado que los MOF, pero promesa temprana para la electrónica orgánica

Fuente: Function-led design of new porous materials, Anna G. Slater and Andrew I. Cooper

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Yang, The chemistry of nanostructured materials, World Scientific, Singapore, 2003.
2. R.E. Morris, P.S. Wheatley, Gas storage in nanoporous materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4966.
3. P.A. Warrendale, Nanoporous and Nanostructured materials for catalysis sensor and gas separation applications, Materials Research Society, San Francisco, CA, 2005.
4. J.M. Loureiro, M.T. Kartel, Combined and hybrid adsorbents: Fundamentals and Applications, Springer, Netherlands, 2006.
5. F. Schuth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp, Handbook of porous solids, Wiley-VCH, New York, 2002.
6. M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature*, 2002, 417, 813.
7. P.A. Wright, Microporous frameworks solids, RSC Publishing, Cambridge, 2008.
8. (a) J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schjth, Introduction to zeolite science and practice, Elsevier, Amsterdam, 2007. (b) J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, Recent progress in the synthesis of porous carbon materials, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 2073.
9. J.R. Long, O.M. Yaghi, The pervasive chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1213.
10. H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 2013, 341, 1230444.
11. J.M. Lehn, Supramolecular chemistry: concepts and perspectives, VCH-Weinheim, 1995.

12. (a) E. Fischer, Einfluss der configuration auf die wirkung der enzyme, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, 1984, 27, 2985. (b) G.R. Desiraju, Chemistry beyond the molecule, *Nature*, 2001, 412, 397. (c) G.R. Desiraju, The all-chemist, *Nature*, 2000, 408, 407.
13. G.R. Desiraju, Crystal engineering: from molecule to crystal, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 9952.
14. G.R. Desiraju, Crystal engineering: a textbook, World Scientific, Singapore, 2011.
15. P. Hobza, J. Rezac, Introduction: non-covalent interactions, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 4911.
16. A.S. Mahadevi, G.N. Sastry, Cooperativity in noncovalent interactions, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 2775.
17. C.B: Aakeröy, K.R. Seddon, The Hydrogen bond and crystal engineering, *Chem. Soc. Rev.*, 1993, 22, 397.
18. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, The halogen bond, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 2478.
19. L.C. Gilday, S.W. Robinson, T.A. Barendt, M.T. Langton, B.R. Mullaney, P.D. Beer, Halogen bonding in supramolecular chemistry, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 7118.
20. C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, The nature of π - π interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5525.
21. S. Kawai, A.S. Foster, T. Björkman, S. Nowakowska, J. Björk, F. Federici Canova, L.H. Gade, T.A. Jung, E. Meyer, Van der Waals interactions and the limits of isolated atom models at interfaces, *Nat. Commun.*, 2016, 7, 11559.
22. T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi, Tailored porous materials, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2633.

23. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity, *Pure. Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
24. S. Kitagawa, R. Kitaura, S.I. Noro, Functional porous Coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 2334.
25. M. Sánchez-Serratos, J.R. Álvarez, E. González-Zamora, I.A. Ibarra, Porous Coordination polymers (PCPs): new platforms for gas storage, *J. Mex. Chem. Soc.*, 2016, 60, 43.
26. V. Guillerm, D. Kim, J.F. Eubank, R. Luebke, X. Liu, K. Adil, M.S. Lah, M. Eddaoudi, A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 6141.
27. D. Alezi, I. Spanopolous, C. Tsangarakis, A. Shkurenko, K. Adil, Y. Belmabkhout, M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, P.N. Trikalitis, Reticular chemistry at its best: directed assembly of hexagonal building units into the awaited metal-organic framework with the intricate polybenzene topology, pbz-MOF, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 12767.
28. Z. Xiang, D. Cao, J. Lan, W. Wang, D.P. Broom, Multiscale simulation and modeling of adsorptive processes for energy gas storage and carbon dioxide capture in porous coordination frameworks, *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, 1469.
29. M.D. Allendorf, V. Stavila, Crystal engineering, structure-function relationships, and the future of metal-organic frameworks, *CrystEngComm*, 2015, 17, 229.
30. S.Y. Ding, W. Wang, Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 548.

31. B.P. Biswal, S. Kandambeth, S. Chandra, D. Balaji Shinde, S. Bera, S. Karak, B. Garai, U.K. Kharul, R. Banarjee, Pore surface engineering in porous, chemically stable covalent organic frameworks for water adsorption, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 23664.
32. P.J. Waller, F. Gándara, O.M. Yaghi, Chemistry of covalent organic frameworks, *Acc. Chem. Res.*, 2015, 48, 3053.
33. B.M. Weckhuysen, J. Yu, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 7022.
34. J. Li, A. Corma, J. Yu, Synthesis of new zeolite structures, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 7112.
35. D. González García. Ecuaciones de Balance de Materia y Métodos Volumétricos para Yacimientos de Gas, Facultad de Ingeniería, 2011, 42
36. A. Maiti, et. al. Nuevos materiales capaces de capturar metano con eficacia. Ciencia de los materiales. Mayo 2015
37. M. Gisela Orcajo, Juan A. Botas, Guillermo Calleja, Manuel Sánchez-Sánchez. Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno, *An. Quím.* 2012, 108(1), 13–20
38. P. Bolufer. MOF, el polímero espumoso con nanoporos, 2014, 1-3.
39. R. Caskey, J. Matzger, Milwaukee, Selected Applications of Metal-Organic Frameworks in Sustainable Energy Technologies. Department of Chemistry and the Macromolecular Science and Engineering Program, University of Michigan, MI 48109
40. S. Sorribas, C. Téllez. MOFs: Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. 2016, 50018, 19-21.
41. N. Bobbitt, L. Mendonca, J. Howarth, T. Islamoglu, T. Hupp, K. Farha, Q. Snurr. Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial

chemicals and chemical warfare agents, The Royal Society of Chemistry, 2017, 4, 1039

42. E. V. Ramos-Fernández. Methane storage in porous solids: From Activated Carbons to Metal Organic Frameworks. Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica-Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080 Alicante, 19-25.
43. F. Gándara. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. An. Quím. 2012, 108(3), 190–196.
44. M. Wu, Y. Yang. Applications of covalent organic frameworks (COFs): from gas storage and separation to drug delivery. International Joint Research Laboratory of Nano-Micro Architecture Chemistry (NMAC), 130012.
45. S. Kalidindi, A. Fischer. Covalent organic frameworks and their metal nanoparticle composites: Prospects for hydrogen storage. 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Phys. Status Solidi B, 1–9.
46. <http://www.lenntech.es/zeolitas-aplicaciones.htm>
47. E. Enrique Lima Muñoz. Membranas zeolíticas en la industria y el medio ambiente, Materiales Avanzados, 2012, 18, 4-7.
48. M.A. Hernández. Adsorción de gases en zeolitas. Universidad Autónoma Metropolitana. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Enero de 1994.
49. <http://www.gas.pemex.com.mx/PGPB/Productos+y+servicios/Gas+natural/>.
50. A. Mason, Zoey R. Herm, R. Krishna, R. Long. Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption. The Royal Society of Chemistry. Energy Environ. Sci., 2011, 4, 3030.

51. Y. Ralph, T. Yang. Gas Adsorption and Storage in Metal-Organic Framework MOF-177. Department of Chemical Engineering, University of Michigan. American Chemical Society, 2007, 23, 12937-12944.
52. B. Li, B. Chen. Porous Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation. Department of Chemistry, University of Texas at San Antonio. Struct Bond (2015) 163: 75–108.
53. Y. He, H. Furukawa, C. Wu, M. O’Keeffe, R. Krishna, B. Chen. Low-energy regeneration and high productivity in a lanthanide–hexacarboxylate framework for high-pressure CO₂–CH₄–H₂ separation. The Royal Society of Chemistry 2013 Chem. Commun., 2013, 49, 6773—6775.
54. M. G. Rabbani, A. K. Sekizkardes, Z. Kahveci, T. E. Reich, R. Ding, H. M. El-Kaderi. A 2D Mesoporous Imine-Linked Covalent Organic Framework for High Pressure Gas Storage Applications. A European Journal. Chem. Eur. J. 2013, 19, 3324 – 3328.
55. M. Prakash, N. Sakhavand, R. Shahsavari. H₂, N₂ and CH₄ Gas Adsorption in Zeolitic Imidazolate Framework-95 and 100: Ab Initio based Grand Canonical Monte Carlo Simulations. Multiscale Materials Modeling Lab, Department of Civil and Environmental Engineering, Rice University, Houston, TX 77005, USA.
56. A. G. Slater, A. I. Cooper. Function-led design of new porous materials. Department of Chemistry and Centre for Materials Discovery. May 2015, VOL 348 ISSUE 6238.