



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE REACCIONES

MODELO DE ADSORCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS DE GASES EN MIL-53(AI), PARA EL
MEJORAMIENTO DE BIOGÁS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
CARLOS HUMBERTO GUERRERO NAVARRO

TUTOR
DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

febrero 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís	FQ – UNAM
Secretario:	Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo	ICAT – UNAM
1 ^{er.} Vocal:	Dra. Aida Gutiérrez Alejandre	FQ – UNAM
2 ^{do.} Vocal:	Dra. Julia Aguilar Pliego	UAM - Azcapotzalco
3 ^{er.} Vocal:	Dra. Dora Alicia Solís Casados	UAEM

Lugar donde se realizó la tesis: Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT, Laboratorio 225, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

FIRMA

México, CDMX febrero 2022

Agradecimientos

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme una excelente formación profesional, gran acervo cultural y una increíble experiencia de crecimiento personal.

A mi asesora, la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, así como por su invaluable guía, comprensión y enseñanzas a lo largo de este proyecto a pesar de las dificultades presentadas por la pandemia.

Al Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís, por brindarme su asesoría y experiencia, para definir y corregir aspectos fundamentales del proyecto.

Al M. Eng. Jorge Roberto Valenzuela García de León, por su fundamental participación en la tesis, al brindarme asesoría técnica para desarrollar el modelo y definir los objetivos de esta tesis.

Al honorable jurado conformado por el Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís, el Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo, la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, la Dra. Julia Aguilar Pliego y la Dra. Dora Alicia Solís Casados, por sus correcciones, comentarios y consejos para mejorar esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo financiero.

A mis padres el Ing. Conrado Guerrero Vazquez y la Lic. Guillermina Maricela Gomez, por su amor incondicional, cuidado y apoyo a lo largo de mi vida, no tengo palabras para expresar mi gratitud hacia ustedes.

A mi hermano mayor el Lic. Hector Manuel Guerrero Navarro, por sus consejos, enseñanzas personales y por ser una figura de inspiración y formativa durante toda mi vida. Siempre serás mi mejor amigo.

A mi novia Bertha Alicia González Camacho, por su amor, inspiración y apoyo durante el tiempo que me hemos compartido juntos, eres una maravillosa mujer.

A mis entrañables amigos que han estado ahí los últimos 8 años, en especial a Emmanuel Alejandro, Grecia Olea, Yael Juarez, Ricardo Pool y Diana Reyes, son increíbles personas y les deseo todo el éxito personal y profesional.

Resumen

En el presente estudio, se planteó un modelo de adsorción dinámica de mezclas binarias sobre un material altamente poroso. Dicho modelo se utilizó para estudiar la adsorción competitiva de especies químicas presentes en el biogás sobre la MOF MIL – 53(Al). Los resultados muestran que el modelo ajusta satisfactoriamente los resultados de curvas de rompimiento experimentales a condiciones poco severas, arrojando predicciones adecuadas de constante de equilibrio de adsorción, capacidad máxima de monocapa y difusividad. Se observó que a condiciones cercanas a las ambientales, la especie más afín al material fue el H_2S seguido respectivamente por el CO_2 , CH_4 y N_2 . Además, se demostró que, en este caso particular, el N_2 agregado como diluyente en experimentos de adsorción dinámicos, no es completamente inerte al modificar significativamente el valor de las variables estudiadas.

Abstract

In the present study, a model of dynamic adsorption of binary mixtures on a highly porous material was proposed. The model is used to study the competitive adsorption of chemical species present in the biogas on the MOF MIL – 53(Al). The results show that the model satisfactorily adjusts the results of experimental breakdown curves under less severe conditions, yielding adequate predictions of adsorption equilibrium constant, maximum monolayer capacity and diffusivity. It was observed that under conditions close to the environmental ones, the species most akin to the material was H_2S , followed respectively by CO_2 , CH_4 and N_2 . In addition, it was shown that, in this particular case, the N_2 added as a diluent in dynamic adsorption experiments is not completely inert as it significantly modifies the value of the variables studied.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Calentamiento global	1
1.2 Biogás	3
1.3 Tecnologías para purificación de biogás	5
1.4 Materiales para la adsorción de contaminantes	7
2. Antecedentes	10
2.1 Generalidades de las estructuras metal orgánicas (MOF's)	10
2.2 MIL-53(Al)	13
2.3 Fundamentos de las isotermas de adsorción	16
2.4 Errores empleados en modelos de adsorción	19
2.5 Modelo de Langmuir	20
2.6 Extensiones del modelo de Langmuir	21
2.7 Isotermas de adsorción CO_2 , CH_4 y H_2S , sobre MIL – 53(Al)	21
2.8 Fundamentos de curvas de rompimiento	27
2.9 Modelado de curvas de rompimiento	28
2.10 Modelo IAST	29
2.11 Curvas de rompimiento en MIL – 53(Al)	31
2.12 Modelado de mezcla de gases	33
2.13 Viscosidad de la mezcla de gases	34
2.14 Modelos matemáticos para columnas de adsorción	35
2.15 Método de diferencias finitas	37
2.16 Esquema de Crank-Nicolson	38
3. Hipótesis	39
4. Objetivos	39
4.1 Objetivo general	39
4.2 Objetivos particulares	39
5. Metodología experimental	41
5.1 Ajuste del factor de compresibilidad “Z”	41

5.2 Obtención del modelo de la columna de adsorción	45
5.3 Ajuste de curvas de rompimiento	48
5.4 Algoritmo de implementación IAST	50
6. Resultados y discusión	51
6.1 Factores de compresibilidad calculados	51
6.2 Resultados de adsorción dinámica	52
6.3 Análisis de los resultados de coeficientes de difusión molecular (D_m).....	58
6.4 Validación del modelo, con curvas de rompimiento de mezclas $CO_2 - CH_4$ reportadas en la literatura	61
6.5 Comparación del modelo multicomponente de Langmuir respecto al IAST	65
6.6 Comparación de isothermas estáticas	67
7. Conclusiones	70
8. Referencias	71
9. Anexos	78
9.1 Fundamentos de adsorción	78
9.2 Curvas de rompimiento	79
9.3 Cálculos de adimensionalización y discretización	87
9.4 Propiedades termodinámicas	94
9.5 Información complementaria de métodos numéricos	95
9.6 Códigos elaborados	97

Índice de figuras

Figura 1. Publicaciones sobre “captura y almacenamiento de carbón” (a) en años recientes, (b) por países. <i>Imagen obtenida de Zhang et al., [30]</i>	7
Figura 2. Capacidad de adsorción de CO ₂ a 0 °C, de zeolitas 13X y 5A y un carbón activado. Imagen tomada de Silvestre et al., [31].	8
Figura 3. Esquema de la estructura de un MOF [1] . Imagen tomada de Fernández [1].....	10
Figura 4. Número de estructuras de la familia de los MOF publicados en la base de datos de estructuras de Cambridge (CSD). Imagen tomada de Furukawa et al., [36].....	11
Figura 5. Ejemplos de Ligantes Orgánicos en MOFs. Imagen tomada de Furukawa et al., [36].....	12
Figura 6. Ejemplos de unidades inorgánicas y orgánicas junto con sus SBUs empleados para formar MOFs con ligandos carboxílicos. Esferas Rojas: átomos de oxígeno, negras: átomos de carbono y verdes: átomos de nitrógeno. Imagen tomada de Yaghi et al., [40].....	13
Figura 7. Vista transversal de la estructura de MIL – 53(Al). Esferas rojas: Oxígeno, grises: Carbono, Rosa: Aluminio. Imagen tomada de Mota et al., [2].....	14
Figura 8. Curva termogravimétrica de la MIL – 53(Al). Imagen tomada de Valenzuela [3].....	14
Figura 9. Ilustración del comportamiento de respiración de MIL – 53 usando calor como estímulo externo. (a) forma lp deshidratada; (b) forma np hidratada. Imagen tomada de Burtch et al., [42].....	15
Figura 10. Representación de tipos de isothermas con base en la IUPAC. Imagen tomada de Donohue et al., [8].	18
Figura 11. Isothermas de adsorción y desorción del CH ₄ en MIL – 53(Al) en el rango de 0 a 6 bar y 183 K a 298 K. Imagen tomada de Boutin et al., [4].	22

Figura 12. Isotermas de adsorción y desorción del CO ₂ en MIL – 53(Al) en el rango de 0 a 10 bar y 204 K a 343 K. Imagen tomada de Boutin et al., [4].	22
Figura 13. Isotherma de adsorción de H ₂ S en MIL – 53(Cr)(rosa), MIL – 53(Al)(azul) y MIL – 53(Fe)(amarillo) a 303.1 K y presiones menores a 2 MPa. Imagen tomada de Hamon et al., [5].	24
Figura 14. Isotermas de adsorción de H ₂ S [triángulos], CH ₄ [cuadrados] y CO ₂ [círculos] sobre MIL – 53(Al) a 303.15 K sobre Pellets y Polvo. Las figuras rellenas corresponden a los Pellets y las vacías a Polvo. Imagen tomada de Heymans et al., [6].	24
Figura 15. Isotherma de adsorción de N ₂ a altas concentraciones y 298.15 K [7].	25
Figura 16. Esquema de curva de rompimiento. Imagen tomada de N. Alvarez [9].	27
Figura 17. Esquema de la transferencia de materia del sistema.	37
Figura 18. Representación del esquema de Crank-Nicolson para un problema 1D [10]	38
Figura 19. Diagrama de flujo del programa utilizado para ajustar las curvas de rompimiento	49
Figura 20. Diagrama de flujo del programa utilizado para ajustar las isotermas estáticas de componentes individuales utilizando el modelo IAST	50
Figura 21. Curvas de rompimiento de CO ₂ al 35 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar	53
Figura 22. Curvas de rompimiento de CH ₄ al 35 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar	53
Figura 23. Curvas de rompimiento de H ₂ S al 10 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar	54
Figura 24. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio de modelo multicomponente con adsorción de N ₂ , en la adsorción dinámica de CO ₂ @ 298.15 K y 0.78 bar	54

Figura 25. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio de modelo multicomponente con adsorción de N_2 , en la adsorción dinámica de CH_4 @ 298.15 K y 0.78 bar	55
Figura 26. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio de modelo multicomponente con adsorción de N_2 , en la adsorción dinámica de H_2S @ 298.15 K y 0.78 bar	55
Figura 27. Comparación de valores de D_{m_i} para adsorción de la mezcla $CO_2 - N_2$ vs adsorción de CO_2 , @ 298.15 K y 0.78 bar	59
Figura 28. Comparación de valores de D_{m_i} para adsorción de la mezcla $CO_2 - N_2$ vs adsorción de CH_4 , @ 298.15 K y 0.78 bar	60
Figura 29. Comparación de valores de D_{m_i} para adsorción de la mezcla $CO_2 - N_2$ vs adsorción de H_2S , @ 298.15 K y 0.78 bar	60
Figura 30. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$, a flujo de 10 [mL/min], @ 294.15 K y 2 bar	62
Figura 31. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$, a flujo de 25 [mL/min], @ 294.15 K y 2 bar	62
Figura 32. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$, a flujo de 50 [mL/min], @ 294.15 K y 2 bar	63
Figura 33. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$ reportados por N. Heymans, a flujo de 80 [mL/min], @ 294.15 K y 1 bar [6]	64
Figura 34. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$ reportados por A. Ferreira, a flujo de 50 [mL/min], @ 294.15 K y 4 bar [11]	65
Figura 35. Comparación de isothermas estáticas de CH_4 en presencia de N_2 , empleando los modelos IAST y adsorción multicomponente de Langmuir, a 298.15 K	66

Figura 36. Comparación de isothermas estáticas de CH ₄ y CO ₂ , empleando los modelos IAST y adsorción multicomponente de Langmuir, a 298.15 K	66
Figura 37. Comparación de la isoterma de CO ₂ obtenida con el modelo multicomponente, con los reportados en la literatura	67
Figura 38. Comparación de la isoterma de CH ₄ obtenida con el modelo multicomponente, con los reportados en la literatura	68
Figura 39. Comparación de la isoterma de H ₂ S obtenida con el modelo multicomponente, con los reportados en la literatura	68
Figura 40. Representación de proceso de adsorción. Imagen tomada de Rodarte [45].....	78
Figura 41. Curvas de rompimiento de H ₂ S al 8 % molar con adsorción de N ₂ @ 298.15 K y 0.78 bar	79
Figura 42. Curvas de rompimiento de H ₂ S al 5 % molar con adsorción de N ₂ @ 298.15 K y 0.78 bar	79
Figura 43. Curvas de rompimiento de CH ₄ al 45 % molar con adsorción de N ₂ @ 298.15 K y 0.78 bar	80
Figura 44. Curvas de rompimiento de CH ₄ al 40 % molar con adsorción de N ₂ @ 298.15 K y 0.78 bar	80
Figura 45. Curvas de rompimiento de CH ₄ al 30 % molar con adsorción de N ₂ @ 298.15 K y 0.78 bar	81
Figura 46. Curvas de rompimiento de CO ₂ al 30 % molar con adsorción de N ₂ @ 298.15 K y 0.78 bar	81
Figura 47. Curvas de rompimiento de CO ₂ al 40 % molar con adsorción de N ₂ @ 298.15 K y 0.78 bar	82

Figura 48. Curvas de rompimiento de CO_2 al 44 % molar con adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	82
Figura 49. Curvas de rompimiento de CO_2 al 30 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	83
Figura 50. Curvas de rompimiento de CO_2 al 40 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	83
Figura 51. Curvas de rompimiento de CO_2 al 44 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	84
Figura 52. Curvas de rompimiento de CH_4 al 45 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	84
Figura 53. Curvas de rompimiento de CH_4 al 40 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	85
Figura 54. Curvas de rompimiento de CH_4 al 30 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	85
Figura 55. Curvas de rompimiento de H_2S al 8 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	86
Figura 56. Curvas de rompimiento de H_2S al 5 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	86
Figura 56. Curvas de rompimiento de H_2S al 5 % molar sin adsorción de N_2 @ 298.15 K y 0.78 bar	86
Figura 57. Ingreso de propiedades del adsorbedor	97
Figura 58. Cálculo de propiedades de transporte y termodinámicas	98
Figura 59. Ejemplo de ecuación discretizada	98
Figura 60. Solución de sistema de ecuaciones	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Rangos de composiciones másicas de biogás húmedo [11]	4
Tabla 2. Longitudes de enlace de la MIL – 53(Al) [12]	15
Tabla 3. Dimensiones de poro de las estructuras cristalinas de la MOF MIL – 53(Al) [2][12]	16
Tabla 4. Resumen de las funciones error más utilizadas [14]	19
Tabla 5. Parámetros termodinámicos de los diagramas de adsorción sobre MIL – 53(Al) [4]	23
Tabla 6. Resumen de parámetros de Langmuir K_{eq} y Q_L , y condiciones de pretratamiento de la muestra [3][4][6][7][13]	26
Tabla 7. Resumen de parámetros y propiedades físicas de adsorbedores [11][3][6][15]...	32
Tabla 8. Ejemplos de ecuaciones cúbicas	33
Tabla 9. Factores de interacción binario promedio	51
Tabla 10. Resumen de factores de compresibilidad	52
Tabla 11. Valores de Q_{L_i} , K_{eq_i} , D_{m_i} y ARE de la adsorción dinámica de CO_2 , CH_4 y H_2S @ 298.15 K y 0.78 bar, utilizando el modelo de adsorción binaria	57

Glosario de términos

K_{eq_i}	Constante de equilibrio de adsorción del componente i, $[m^3/kgmol]$.
Q_{L_i}	Capacidad máxima de la monocapa del componente i, $[kgmol\ adsorbato/kgmol\ adsorbente]$.
q_{ex_i}	Cantidad adsorbida experimental del componente i, $[kgmol\ adsorbato/kg\ adsorbente]$.
q_{calc_i}	Cantidad adsorbida calculada del componente i, $[kgmol\ adsorbato/kg\ adsorbente]$.
q_{eq_i}	Cantidad adsorbida al equilibrio del componente i, $[kgmol\ adsorbato/kg\ adsorbente]$.
C_i	Concentración en la fase gaseosa del componente i, $[kgmol/m^3]$.
θ_i	Fracción de recubrimiento del componente i.
P_i	Presión parcial del componente i, $[bar]$.
P°_i	Presión de vapor del componente i, $[bar]$.
Π_i^0	Presión de expansión del componente i, $[bar\ kgmol\ adsorbente/m\ kgmol\ adsorbato]$.
S_g	Área específica, $[m^2/kg]$.
Ψ_i	Presión de expansión modificada del componente i, $[kgmol\ adsorbato/kgmol\ adsorbente]$.
R	Constante de gas ideal, $[m^3bar/kgmol\ K]$.
T	Temperatura, $[K]$.
S_{e1}	Selectividad.
a	Parámetro de fuerzas de atracción, $[m^6bar/kgmol^2]$.

b	Parámetro de propiedades estructurales, $[m^3 / kgmol]$.
V	Volumen molar, $[m^3 / kgmol]$.
q	Parámetro de Stryjek y Vera.
K_{ij}	Parámetro de interacción binario de la mezcla i,j.
Z	Factor de compresibilidad.
μ	Viscosidad $[kg / m s]$.
Ω_μ	Función de integral de colisión.
σ	Diámetro de colisión, $[m]$.
M_i	Peso molecular del componente i, $[kg / kgmol]$.
ρ	Densidad, $[kg / m^3]$.
v_z	Velocidad en dirección axial, $[m/s]$.
ρ_b	Densidad del material, $[kg / m^3]$.
D_{L_i}	Coefficiente de dispersión axial del componente i, $[m^2 / s]$.
D_{m_i}	Coefficiente de difusión molecular del componente i, $[m^2 / s]$.
k_{m_i}	Coefficiente de transferencia de masa del componente i, $[m / s]$.
r_p	Radio de partícula, $[m]$.
d_p	Diámetro de partícula, $[m]$.
ν	Coefficiente de transferencia de momentum, $[m^2 / s]$.
Q_{max}	Capacidad de adsorción máxima de adsorción, $[kgmol / kg]$.
P_c	Presión crítica, $[bar]$.
T_c	Temperatura crítica, $[K]$.
ω	Factor acéntrico.
Ω_a, Ω_b	Constantes adimensionales dependientes de la ecuación de estado.
α	Factor adimensional dependiente de temperatura.
L	Longitud del lecho $[m]$.

t	Tiempo [s].
z	Longitud [m].
ϕ^{fase}	Coefficiente de fugacidad.
A	Parámetro de interacción.
K_i	Constante de equilibrio físico.

1. Introducción

En este capítulo se presentará el panorama mundial con respecto al aumento global de emisiones de gases de efecto invernadero, y sus consecuencias en el incremento de la temperatura del planeta, así como las acciones que están implementando la comunidad internacional para corregir esta situación. Además, se dará una breve introducción del uso de biogás como fuente de energía renovable, y los materiales y tecnologías que se utilizan para generarlo y purificarlo.

1.1 Calentamiento global

La Asamblea General de las Naciones Unidas en septiembre de 2015 adoptó la agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, la cual plantea 17 objetivos con 169 metas de carácter integrado e indivisible que abarcan las esferas económica, social y ambiental. Entre los objetivos ambientales destaca el número 13 que señala “Tomar medidas urgentes para combatir el cambio climático y sus efectos” [16].

Esta preocupación surge a raíz del aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), los cuales son gases que absorben la radiación solar y posteriormente irradian parte hacia la superficie terrestre, lo que incrementa la temperatura del planeta. Si bien este incremento se ha presentado desde el comienzo de la revolución industrial, por ejemplo, sólo en los últimos 100 años la temperatura global aumentó en 0.85 °C, este problema crece a niveles preocupantes.

Las principales fuentes antropogénicas de GEI son: actividades agrícolas y ganaderas, y principalmente la quema de combustibles fósiles (carbón, combustóleo, gasolina y gas natural) en el sector de transporte, industrial y energético [17].

Los GEIs que constituyen casi la totalidad de las emisiones globales son el dióxido de carbono (CO_2) con cerca del 81 % del total de emisiones, el gas metano (CH_4) con 10 %, el óxido nitroso (N_2O) que aporta un 7 % y finalmente los gases fluorados con un 3 % [18].

Según las estimaciones del 2018, en ese año únicamente de CO_2 se emitieron cerca de 52,7 Giga toneladas [18]. Esto provocó que la concentración de CO_2 en la atmósfera

alcanzara las 408 ppm y que dicho año fuera el segundo más caliente del último siglo [17]. Aunado a esto, el uso de combustibles fósiles no para de crecer a un ritmo medio anual de 1.9 % desde las últimas 3 décadas [19], lo que indica que este problema crecerá en los siguientes años, al punto de provocar un incremento en la temperatura global de hasta 5 °C antes de concluir el siglo XXI [20].

Ante esta última problemática se han realizado tratados internacionales cuya finalidad es enfocarse en la reducción progresiva de las emisiones de GEI y por ende la reducción del incremento de la temperatura global. El tratado más reciente es el firmado en Paris en el 2015, donde 195 naciones tanto desarrolladas, como en vías de desarrollo (incluidos México) acordaron trabajar conjuntamente para evitar que el incremento de la temperatura global sea mayor a 1.5 °C, mediante la reducción del 45 % de sus emisiones de GEI [21].

Además de los esfuerzos gubernamentales de las distintas naciones, la comunidad científica ha contribuido a la disminución de gases de efecto invernadero, impulsando el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de energía y el tratamiento y captura de gases contaminantes. Una de las alternativas en la producción energética que ha cobrado importancia en las últimas décadas especialmente en la industria agrícola, alimenticia y ganadera, es el aprovechamiento de gas proveniente de biomasa, mediante el uso de biodigestores [22].

Esta tecnología posee diversas ventajas entre las que destaca, una instalación y operación relativamente sencilla, baja inversión en comparación a otras fuentes de energía renovable, evita la emisión de gases contaminantes, genera abono de calidad, y debido a que emplea desechos orgánicos para su funcionamiento, su uso favorece la sanidad de los lugares donde se implementa, por ejemplo, en rellenos sanitarios [22].

Por estos motivos se espera un incremento considerable en el uso de esta tecnología. Para el año 2022 la capacidad mundial de generación de energía, mediante instalaciones comerciales de biogás será de más 29.5 gigawatts (*GW*), lo que corresponde a un aumento del 105 % en comparación con la reportada en el año 2012 (14.5 *GW*) [19].

En el panorama nacional México cuenta actualmente con un total de 721 biodigestores registrados, con un potencial de 300 megawatts (*MW*) , que corresponde al 0.02 % de la producción energética total [23]. Sin embargo, la reciente ley de transición energética señala que para el año 2024, el 35 % de la energía consumida en el país provenga de fuentes renovables, lo que impulsaría el desarrollo de esta tecnología a lo largo del país [24].

1.2 Biogás

El biogás es una mezcla de gas producida en la cadena de degradación anaeróbica de materia orgánica constituida en 4 fases: Hidrólisis, Acidogénesis, Acetogénesis y Metanogénesis [25]. La composición de biogás depende de la fuente de materia orgánica empleada y las condiciones del proceso de digestión como son la presión, el pH del medio, la concentración de sólidos, tiempo de retención hidráulico (TRH) y especialmente la temperatura [26].

El biogás consiste principalmente de metano y dióxido de carbono, con pequeñas cantidades de hidrógeno, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, oxígeno, agua e hidrocarburos saturados (etano, propano, etc.)

A continuación, se muestra los rangos promedio de composición de biogás:

Tabla 1. Rangos de composiciones másicas de biogás húmedo [11].

Componente	Unidades	Composición	Clasificación
Metano (CH_4)	% masa	40 – 75	Combustible
Dióxido de carbono (CO_2)	% masa	15 – 60	No combustible
Agua (H_2O)	% masa	1 – 10	No combustible
Nitrógeno (N_2)	% masa	0 – 5	No combustible
Hidrogeno (H_2)	n.d.	Trazas	Combustible
Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	mg/m^3	0 – 5000	Combustible
Oxígeno (O_2)	% masa	< 2	No combustible
Amoniaco (NH_3)	mg/m^3	0 – 500	n.d.
Hidrocarburos saturados	% masa	< 1	Combustible

Entre los compuestos presentes en el biogás, el que aporta la capacidad calorífica es el Metano [27], típicamente el biogás con una concentración de Metano al 60 % tiene una capacidad calorífica de $21.5 MJ/m^3$ [28], sin embargo al purificar el biogás y obtener una concentración de metano del 97- 98 % la capacidad calorífica aumenta a $35.8 MJ/m^3$ [28],

por lo que se busca la mayor remoción de los demás componentes especialmente el vapor de agua y CO_2 , para aumentar su valor comercial, y evitar la emisión de gases contaminantes a la atmósfera. Además si bien el H_2S está presente en pequeñas cantidades, a concentraciones superiores a 1000 ppmv, genera graves problemas de corrosión en las partes metálicas del biodigestor, tuberías y turbinas, así como en los motores de combustión interna que se emplean para producir energía eléctrica a través del biogás [24].

1.3 Tecnologías para purificación de biogás

La captura de CO_2 puede ser llevada a cabo en tres etapas: captura en la pre-combustión, oxicombustión y captura post-combustión. La captura más utilizada es la post-combustión debido a que las tecnologías relacionadas se acoplan a las plantas existentes, sin la necesidad de cambiar en gran medida la operación de la misma [9].

Existen numerosas tecnologías para la purificación del biogás post-combustión, las cuales pueden clasificarse en dos tipos de métodos: físicoquímicos y procesos biológicos. Los métodos físico-químicos son los más difundidos en las instalaciones comerciales de producción de biogás, ya que son rápidos y eficientes, y se dividen en procesos de adsorción en superficies sólidas, absorción química en soluciones cáusticas y métodos de filtración por membrana [28].

Los métodos de absorción química, consisten en sistemas de burbujeo, a través de absorbentes basados en aminas como MEA (monoetanolamina), los cuales poseen una alta selectividad hacia el CO_2 . Sin embargo este tipo proceso posee serias dificultades como lo son: un alto nivel de corrosión sobre los equipos, baja estabilidad térmica del absorbente, y la dificultad para regenerar el absorbente una vez que está saturado. Este último punto aumenta los costos de operación en cerca de un 30 % en comparación a la siguiente alternativa [9].

Los métodos de adsorción física emplean materiales con las siguientes características: alta superficie específica, gran capacidad de adsorción, alta selectividad hacia el CO_2 , fácil regeneración, alta estabilidad térmica y mecánica, así como estabilidad química a los

componentes de la corriente de biogás como lo son el vapor de agua y H_2S . Algunos materiales que cumplen con estas características son el carbón activado, alúmina, gel de sílice, zeolitas y MOFs [11].

La tecnología más utilizada es la denominada “Pressure Swing Adsorption” (PSA), la cual consiste en 3 o 4 columnas empacadas con material adsorbente. En cada columna se lleva a cabo ciclos de 4 etapas: presurización a 5 o 7 *bar*, adsorción de gases contaminantes, despresurización a presión ambiental y desorción. Cuando el material adsorbente de un recipiente está completamente saturado, el biogás pasa a la siguiente columna, la cual previamente ha sido despresurizada para remover gases adsorbidos. Esta tecnología logra obtener gas con un 95 % de CH_4 y dependiendo del lecho alcanza una eficiencia de recuperación de metano presente en el biogás del 85 % al 90 % [9].

Este proceso ofrece ventajas como pocas emisiones o un bajo consumo energético, requiere una etapa previa para la eliminación de H_2S , dado que este usualmente se adsorbe de forma irreversible en la mayoría de los materiales [9].

Dada la importancia de los métodos de adsorción física como el ya mencionado PSA, existe una amplia investigación enfocada al diseño de columnas empacadas. El diseño empírico de una columna de adsorción, regularmente requiere una extensa cantidad de datos obtenidos mediante experimentación, lo que es costoso y requiere mucho tiempo.

Por otro lado, se han propuesto modelos predictivos que utilizan parámetros cinéticos y de equilibrio químico, así como consideraciones correspondientes a los fenómenos de transporte relevantes, para predecir las curvas de rompimiento y los perfiles de temperatura en el adsorbedor [29]. En general dichos modelos requieren la solución simultánea de ecuaciones diferenciales acopladas, correspondientes a los balances de materia, momentum y energía sobre la zona de adsorción, y sus correspondientes condiciones iniciales y de frontera. Los métodos predictivos son los más utilizados dado que facilitan la optimización de las columnas de adsorción, y con el incremento de la potencia de cómputo de los equipos modernos, su implementación es rápida y eficiente.

1.4 Materiales para la adsorción de contaminantes

En los últimos años la investigación para encontrar materiales y tecnologías para la captura y almacenamiento de CO_2 , se ha incrementado considerablemente, siendo USA, China e Inglaterra los que encabezan el número de publicaciones [30], tal como lo muestra la figura No.1. Entre los diferentes materiales estudiados se ha encontrado que las zeolitas, los materiales de carbón porosos y recientemente los materiales denominados MOFs (Metal Organic Frameworks), son las mejores alternativas.

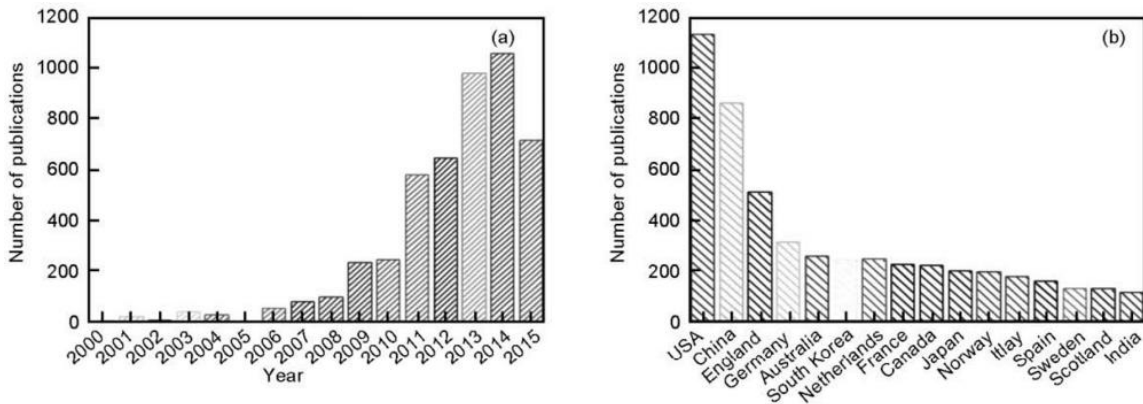


Fig. 1. Publicaciones sobre “captura y almacenamiento de carbón” (a) en años recientes, (b) por países. Imagen obtenida de Zhang et al., [30].

Los carbones porosos, en especial el carbón activado (AC) son candidatos competitivos en virtud de sus elevadas áreas de superficie específicas, calor moderado de adsorción, preparación de bajo costo, regeneración relativamente fácil y menos sensibilidad a la humedad que los otros materiales CO_2 -fílicos. Sus propiedades dependen fuertemente de la materia prima de la que fueron sintetizados, como lo son el carbón mineral (especialmente el lignito y la hulla bituminosa) y la biomasa proveniente de distintas fuentes como algas y residuos de alimentos y maderas. Sin embargo, la adsorción de H_2S también es irreversible en la mayoría de estos materiales, y requieren altas presiones para ser utilizados óptimamente [31].

Por otro lado las zeolitas (sólidos de aluminosilicato) especialmente las 13X y 4A corresponden a una de las opciones atractivas para la remoción de CO_2 utilizadas en la

tecnología PSA. Poseen una estructura en forma de panal de microporos lo que les otorga una alta área específica, resistencia mecánica y gran volumen de poro. Además poseen alta estabilidad térmica y capacidad de adsorción de gases [32].

A pesar de las buenas características de estas zeolitas poseen algunas limitaciones, como una rápida saturación en presencia humedad, lo que reduce su capacidad de adsorción de CO_2 , una alta entalpia de adsorción (superior a los 40 kJ/mol) lo que provoca que la temperatura de desorción esté entre los $120 - 150 \text{ °C}$ [31]. Además la adsorción de H_2S es irreversible en este material y en comparación con el carbón activado, poseen una menor capacidad de adsorción de CO_2 a presiones moderadas, tal como lo muestra la figura 2.

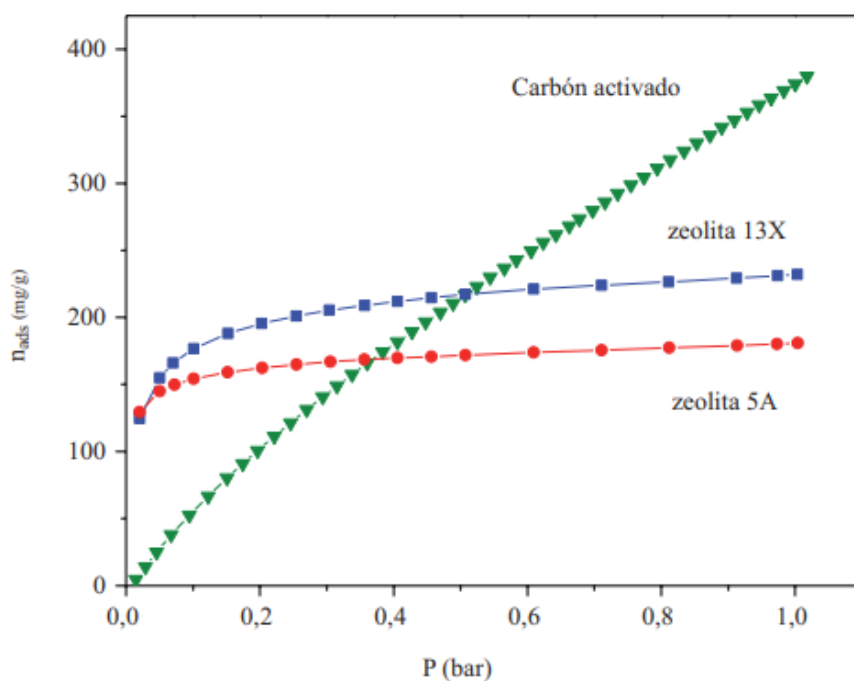


Figura 2. Capacidad de adsorción de CO_2 a 0 °C , de zeolitas 13X y 5A y un carbón activado.

Imagen tomada de Silvestre et al., [31].

La alternativa más reciente para la captación de CO_2 , es el uso de Metal Organic Frameworks. Estos materiales presentan propiedades muy atractivas para la adsorción de gases como lo son superficies específicas de hasta $6000 \text{ m}^2/\text{g}$, volúmenes de poro superiores a $2 \text{ cm}^3/\text{g}$, funcionalización de la estructura, bajas entalpías de adsorción del

orden de 20 kJ/mol , y la posibilidad de modificar las dimensiones y formas de la red cristalina [33].

Si bien existe una gran cantidad de estudios enfocados en este tema, algunas de las MOF's que han presentado mejores resultados en la captura de gases contaminantes son Cu – BTC, MOF – 5 y las MOF de la serie MIL – 101, MIL – 177 y MIL – 53 [34].

En esta tesis se escogió modelar la adsorción sobre MIL – 53(Al) debido a su alta estabilidad térmica, resistencia estructural ante la presencia de H_2S y H_2O , y alta capacidad de adsorción de CO_2 a condiciones ambientales.

2. Antecedentes

Este capítulo presenta el marco teórico sobre las propiedades químicas y físicas de las estructuras denominadas “metal-organic frameworks” (MOFs), las características de la MOF *MIL – 53(Al)*, las bases matemáticas y termodinámicas del modelado del adsorbedor, así como presentar conceptos relacionados con la teoría de adsorción en este tipo de estructuras.

2.1 Generalidades de las estructuras metal organicas (MOF's)

Los Metal Organic Frameworks (MOF's) son compuestos de coordinación formados por un ion metálico, o un complejo metálico, coordinado a una molécula orgánica multidentada (Linker), cuya estructura cristalina puede ser uni-(cadena), bi-(capa) o tridimensional [35].

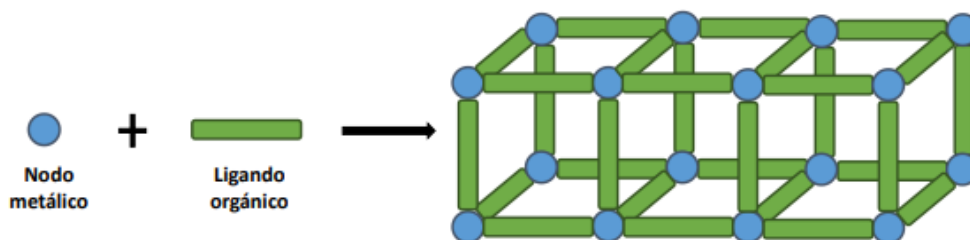


Figura 3. Esquema de la estructura de un MOF. Imagen tomada de Fernández [1].

El término MOF apareció por primera vez hace casi veinte años siendo el primer material en ser nombrado así el trimesato de cobre en capas [36]. Usualmente se suele usar como sinónimo de MOFs los denominados polímeros de coordinación (CP), sin embargo esta comparación es imprecisa, dado que el término polímero de coordinación solo considera el enlace coordinado entre el linker orgánico y el metal, sin ninguna consideración hacia la estructura final o su morfología [37].

Estos materiales poseen propiedades muy atractivas como lo son: alta área específica y porosidad, así como una flexibilidad en cuanto al diseño de su estructura mediante la manipulación del tamaño, forma y funcionalidad de sus poros [38]. Lo que ha provocado que en los últimos años el interés de la comunidad científica en su estudio haya crecido enormemente (figura 4).

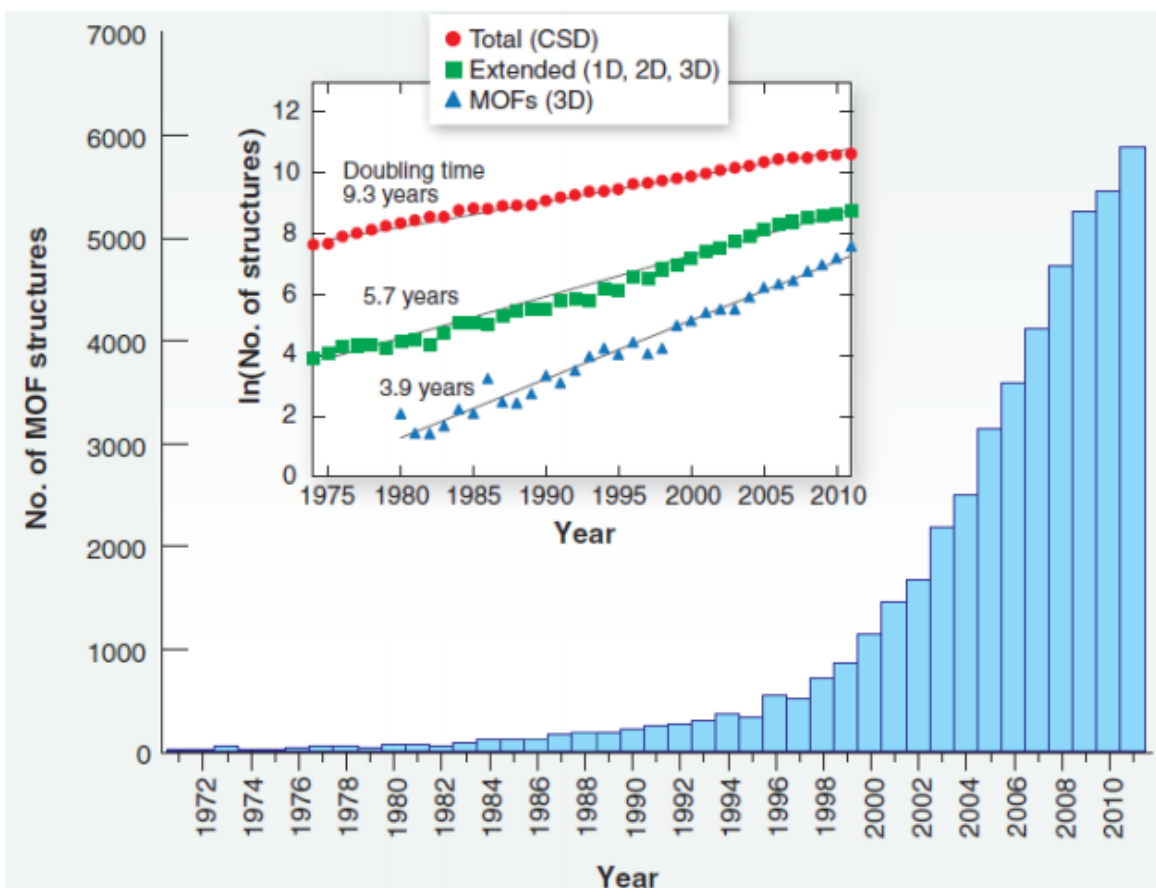


Figura 4. Número de estructuras de la familia de los MOF publicados en la base de datos de estructuras de Cambridge (CSD). Imagen tomada de Furukawa et al., [36].

Las MOF's se forman basándose en 2 elementos básicos: Ligante Orgánico o unidades de construcción secundarias (SBU) y centros metálicos o unidades de construcción primarias (PBU) [39].

Los centros metálicos pueden ser cationes individuales, y se catalogan acorde a su valencia (di, tri, tetravalentes). Los iones metálicos más utilizados son el Zn^{2+} y Cu^{2+} [33] y algunos MOFs incluyen más de un metal en su estructura. Por otro lado, los ligantes pueden ser monodentados y en la mayoría de los casos polidentados. La mayoría de los ligantes contienen en su estructura grupos carboxilatos, imidazolato, y pirazolato (figura 5).

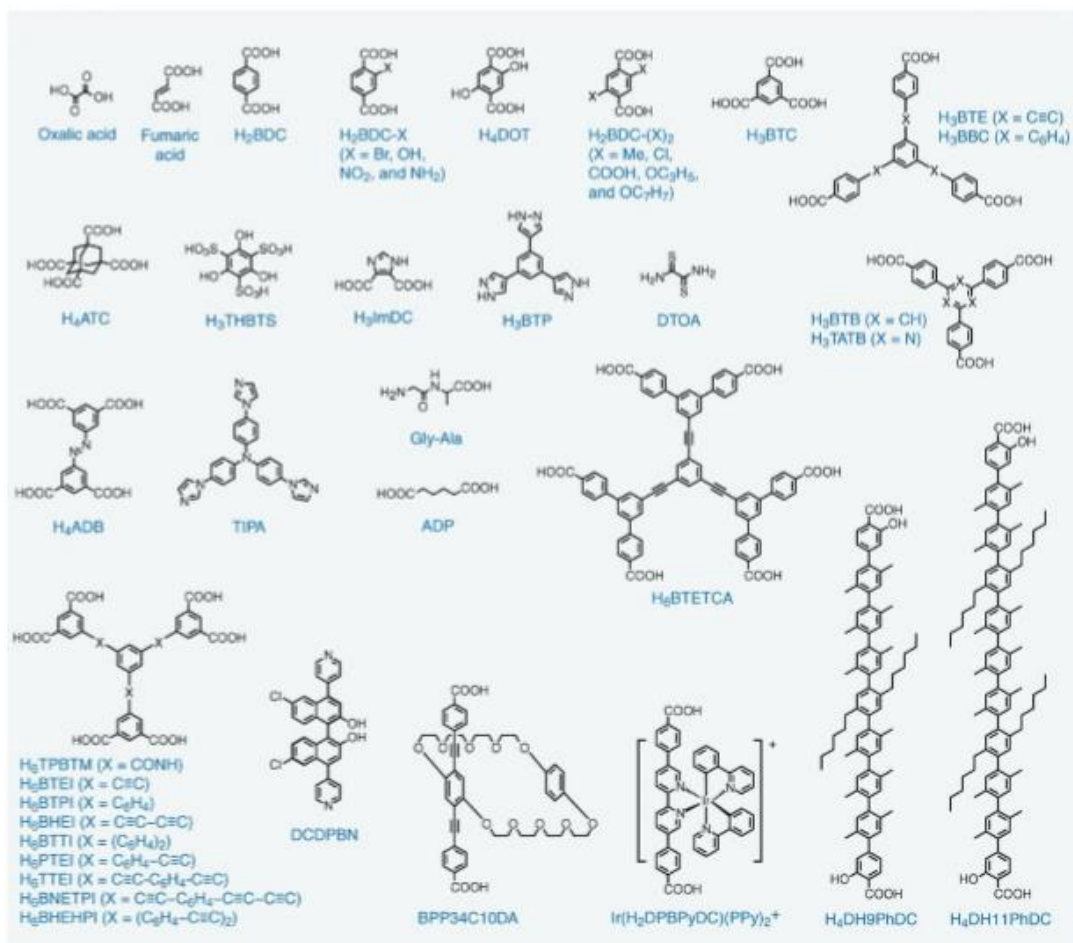


Figura 5. Ejemplos de Ligantes Orgánicos en MOFs. Imagen tomada de Furukawa et al., [36].

Por otro lado las SBU son complejos moleculares, en las que los modos de coordinación del ligando y los entornos de coordinación de metales, pueden emplearse en la transformación de estos fragmentos en redes porosas extendidas utilizando linkers orgánicos, como los vistos previamente. La consideración de los atributos geométricos y químicos de las SBU y los enlazadores conduce a la predicción de la topología de la MOF [40]. Algunos ejemplos de SBUs, se muestran en la Fig. 6.

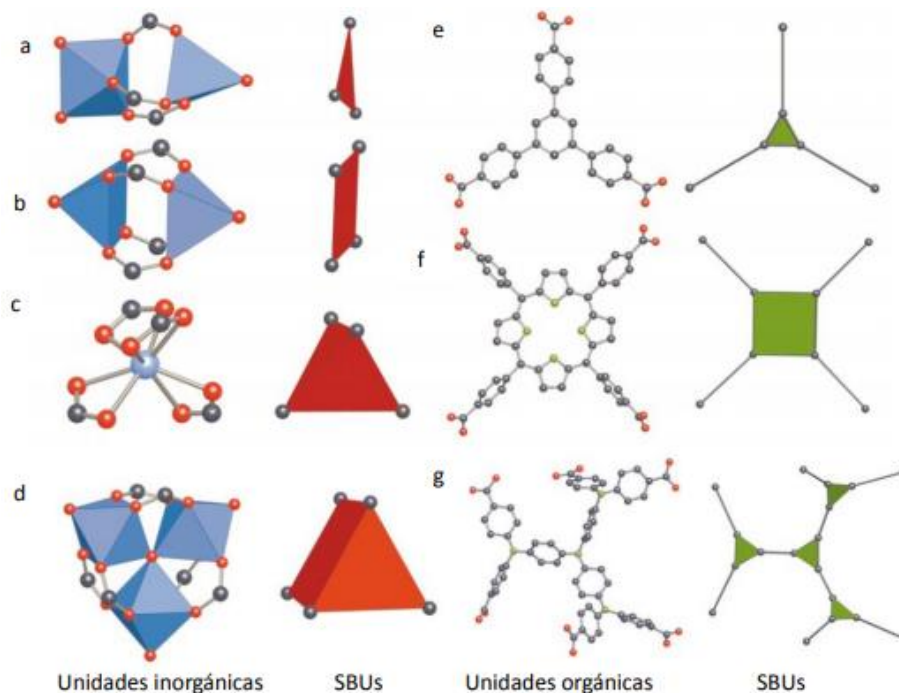


Figura 6. Ejemplos de unidades inorgánicas y orgánicas junto con sus SBUs empleados para formar MOFs con ligandos carboxílicos. Esferas Rojas: átomos de oxígeno, negras: átomos de carbono y verdes: átomos de nitrógeno. Imagen tomada de Yaghi et al., [40].

2.2 MIL – 53(Al)

El Instituto Lavoisier de Materiales sintetizó los MOFs de la serie MIL-n, constituidos por cationes trivalentes del grupo d y p, ligados con grupos funcionales carboxilatos [33]. Los materiales más destacados dentro de esta serie, son los MIL – 53 ($[M(\mu_4 - BDC)(\mu_2 - OH)]$ donde M es un centro metálico) conformados por SBU'S octaédricos $MO_4(OH)_2$. La estructura de la SBU está formada por centros metálicos ligados a seis átomos de oxígeno, cuatro correspondientes a diferentes ligandos BDC y dos provenientes grupos hidroxilo [41].

En 2004 se sintetizó mediante un método solvotermal a partir de una mezcla acuosa de $Al(NO_3)_3$ con ácido 1, 4-bencendicarboxílico, el material MIL – 53(Al) (figura 7) posee características químicas y físicas de interés en la adsorción de gases [2].

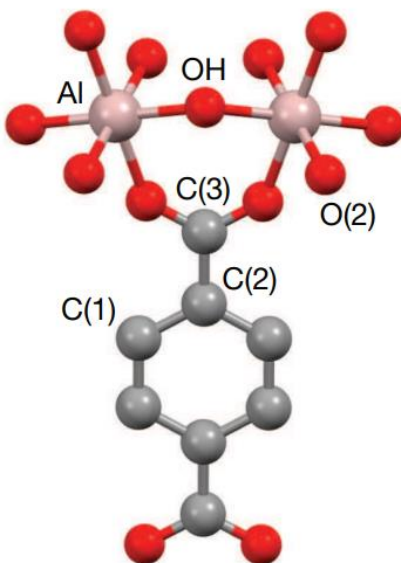


Figura 7. Vista transversal de la estructura de MIL – 53(Al). Esferas rojas: Oxígeno, grises: Carbono, Rosa: Aluminio. Imagen tomada de Mota et al., [2].

En primer lugar, la MIL – 53(Al) presenta un área específica de entre 900 a 1200 [m^2/g] y un volumen de poro de entre 1.2 a 1.8 [cm^3/g]. Además, tal y como lo muestra la figura 8, la MIL – 53(Al) posee una alta estabilidad térmica, dado que soporta temperaturas de hasta 500 °C manteniendo su integridad estructural [3], lo suficiente para ser utilizada en procesos industriales.

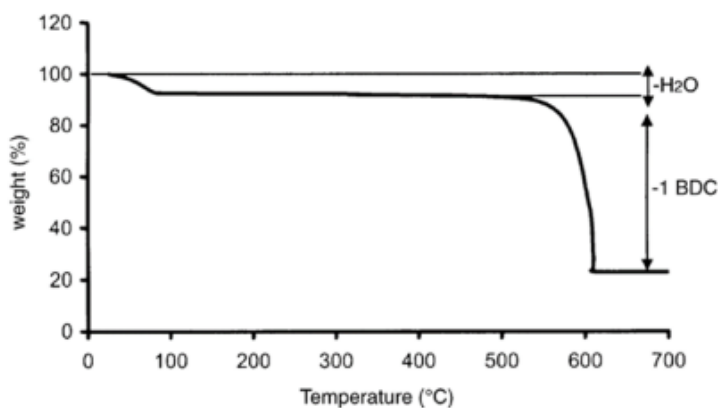


Figura 8. Curva termogravimétrica de la MIL – 53(Al). Imagen tomada de Valenzuela [3].

La MIL – 53(Al) puede ser funcionalizada con grupos $-NO_2$, $-NH_2$, $-CH_3$ y OHX , (especialmente grupos amino) e introduciendo cationes metálicos ajenos a la estructura de la MOF como lo son iones metálicos alcalinos como Li^+ , K^+ y Na^+ , con la finalidad de aumentar la capacidad de adsorción de especies químicas como el CO_2 [42][43] [44].

A diferencia de la mayoría de las MOFs, la MIL – 53(Al) presenta fenómenos respiratorios únicos (Breathing Behavior [42]), donde las dimensiones de los poros varían de tamaño tal y como lo muestra la figura 9, al someterla a estímulos externos como cambios de temperatura y presión, así como mediante la adsorción de moléculas polares como el agua, que puedan formar puentes de hidrógeno con el oxígeno del grupo carboxílico o el grupo μ -2-hidroxo de la estructura.

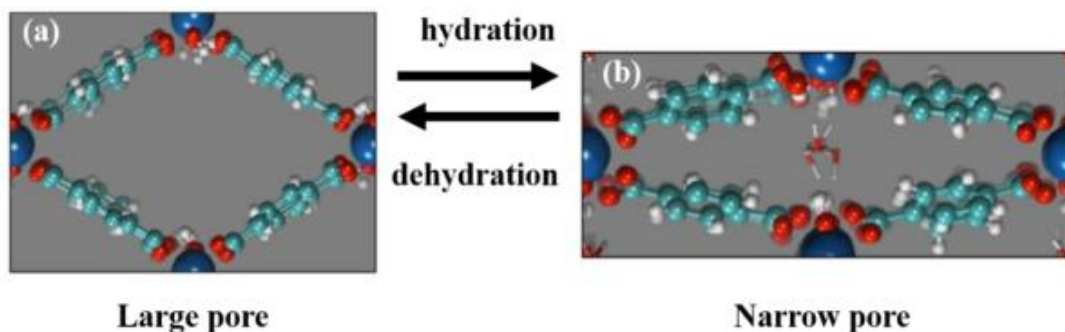


Figura 9. Ilustración del comportamiento de respiración de MIL – 53(Al) usando calor como estímulo externo. (a) forma lp deshidratada; (b) forma np hidratada. Imagen tomada de Burtch et al., [42].

Dependiendo de la molécula huésped, se ha observado una variación en las longitudes de enlace del material, estos valores se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Longitudes de enlace de la MIL – 53(Al) [12].

Enlace	Longitud de enlace
$C - O$ (Å)	1.23 – 1.39
$Al - O$ (Å)	1.82 – 2.00
$C - C$ (Å)	1.43 – 1.51
$C - C$ (Å)	1.35 – 1.46

Esta MOF muestra 4 estructuras cristalinas con la misma topología. La primera se denomina $MIL - 53(Al)_{as}$ y corresponde a la estructura luego de la síntesis del material, la segunda se le llama $MIL - 53(Al)_{htlp}$ y corresponde al material con poros libre de residuos de ligante y libre de moléculas huésped y con poros abiertos, esta se obtiene luego de un proceso de activación a altas temperaturas. La tercera estructura cristalina denotada como $MIL - 53(Al)_{htnp}$ corresponde al material sin residuos, pero con poros cerrados. Finalmente, la última estructura corresponde a la forma hidratada de la $MIL - 53(Al)$ [2]. Las dimensiones de los poros en cada estructura varían considerablemente, tal y como lo muestra la tabla 3.

Tabla 3. Dimensiones de poro de las estructuras cristalinas de la MOF $MIL - 53(Al)$ [2][12].

Estructura	Dimensiones de Poro
$MIL - 53(Al)_{as}$ (Å)	7.3 x 7.7
$MIL - 53(Al)_{htlp}$ (Å)	8.5 x 8.5
$MIL - 53(Al)_{htnp}$ (Å)	3.5 x 12.6
$MIL - 53(Al)_{it}$ (Å)	2.6 x 13.6

Este material ha probado tener una alta capacidad de adsorción de CO_2 y alta selectividad con respecto al CH_4 , así como resistencia a la presencia H_2S y H_2O , lo que lo vuelve ideal para emplearlo en procesos de enriquecimiento de biogás, empleando adsorción física.

2.3 Fundamentos de las isotermas de adsorción

La adsorción es un proceso en el que se establece un equilibrio cuando una determinada cantidad de soluto ha estado en contacto con el adsorbente el tiempo suficiente para que se logre un estado de equilibrio energético entre el soluto en la fase gaseosa y en la fase sólida, y se logra cuando no se observa un cambio en la concentración del soluto en la superficie sólida. La posición del equilibrio es característica del sistema completo: sorbente, adsorbente, pH, presión, solvente, temperatura [45].

Las isothermas de adsorción son una de las herramientas básicas para estudiar el fenómeno de adsorción. Típicamente, se utilizan correlaciones matemáticas analíticas y empíricas (en su mayoría) para el análisis y modelado de estos procesos, las cuales derivan en análisis gráficos para su aplicación en diseños operacionales y aplicaciones prácticas. En las últimas décadas se han postulado una gran variedad de isothermas de equilibrio para la adsorción, fundamentadas bajo tres principales consideraciones: teoría cinética, termodinámica y teoría de potencial.

Los modelos basados en consideraciones de la teoría cinética fueron los primeros en ser postulados, y se basan en el supuesto de que el equilibrio se establece como un estado de equilibrio dinámico en el que las velocidades de adsorción y desorción son iguales. Por otro lado, el enfoque termodinámico permite la derivación de una variedad de modelos más precisos sustentados en los conceptos termodinámicos básicos: entalpía, entropía, energía libre de Gibbs, por mencionar algunos. Finalmente, el enfoque hacia la teoría de potencial se derivó como herramienta en la obtención de curvas características. Sin embargo, los modelos para el análisis de isothermas de adsorción fueron derivados en uno o varios enfoques, con la finalidad aportar información que permita la interpretación física del fenómeno [14].

Otra forma de clasificar los modelos de isothermas de adsorción es en función del número de parámetros que utiliza, por ejemplo:

- Isothermas de dos parámetros: Langmuir, Freundlich, Dubin, Temkin, etc.
- Isothermas de tres parámetros: Redlich, Sips, Toth, Koble-Corrigan, Khan, etc.

Para describir de forma cuantitativa la adsorción, se emplea una representación gráfica llamada isoterma de adsorción, que mide a una temperatura fija, la cantidad adsorbida a una presión específica. Generalmente la cantidad se mide en $mmol/g$ y las presiones en función de su presión de vapor, es decir en presiones relativas P/P° . Esta gráfica describe el comportamiento de los fenómenos que gobiernan la retención, liberación, o movilidad de una sustancia de un medio fluido a uno sólido [45].

La IUPAC presenta una clasificación de 6 tipos de isothermas (figura 16), que sirven para describir el fenómeno de adsorción, en distintos sólidos porosos. A continuación se muestra una breve descripción de cada una de ellas [8].

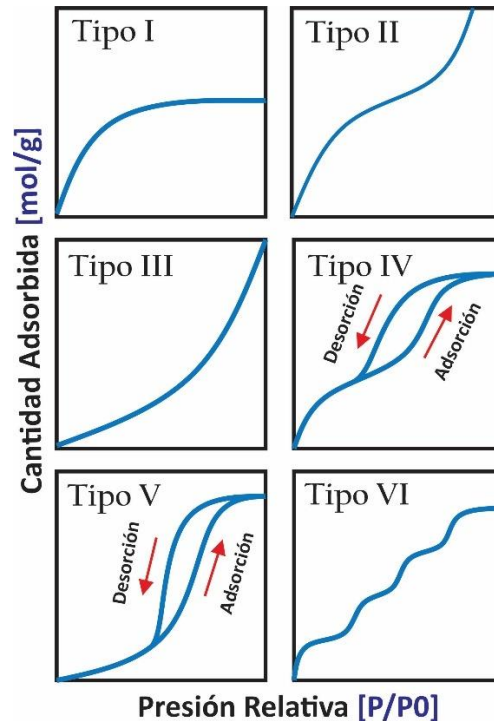


Figura 10. Representación de tipos de isothermas con base en la IUPAC. Imagen tomada de Donohue et al., [8].

1. El primer tipo de isoterma, conocida como isoterma de Langmuir, se relaciona usualmente a la presencia de quimisorción, adsorción en microporos ($<1 \text{ nm}$) y fisisorción en superficies lisas no porosas. Su comportamiento es asintótico a presiones relativas bajas, y dicho valor puede ser relacionado con el volumen de poro accesible.
2. La isoterma de tipo II, presenta la adsorción en multicapas, y es típica en sólidos mesoporos y macroporosos. Dicha adsorción es completamente reversible.
3. Conocida como isoterma de Flory – Huggings, es poco común y se presenta en sólidos macroporosos donde la interacción adsorbente-adsorbato es débil. Al igual que la isoterma de tipo II es reversible.

4. Esta isoterma es típica de sólidos mesoporosos (2 a 20 nm), en la cual se presenta una curva de histéresis atribuida a condensación capilar.
5. La isoterma de tipo III se presenta cuando las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles, y es típica de los sólidos mesoporosos.
6. Es poco usual y puede indicar un cambio en la estructura porosa, a través de la variación en la presión relativa. Este tipo de isotermas pueden ser encontradas en algunas MOF's, por lo que su estudio es de interés en este proyecto [8].

2.4 Errores empleados en modelos de adsorción

Conocer la función error utilizada en el ajuste de datos experimentales, es importante para cuantificar la distribución de adsorbatos, analizar matemáticamente los sistemas de adsorción y verificar la consistencia y supuestos teóricos de los modelos de adsorción.

De acuerdo con K. Foo et al. [14], los tipos de funciones de error más utilizados en los ajustes de datos experimentales con los modelos de isotermas son los siguientes:

Tabla 4. Resumen de las funciones error más utilizados [14].

Función error	Abreviación	Definición
Suma de errores cuadrados	SSE	$\sum_{i=1}^n (q_{ex} - q_{calc})_i^2$
Error fraccional híbrido	HYBRID	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{ex} - q_{calc}}{q_{ex}} \right _i$
Suma de errores relativos	ARE	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{ex} - q_{calc}}{q_{ex}} \right _i^2$
Suma de errores absolutos	EABS	$\sum_{i=1}^n q_{ex} - q_{calc} _i$
Prueba no-lineal de chi cuadrada	χ^2	$\sum_{i=1}^n \frac{(q_{calc} - q_{ex})^2}{q_{ex}}_i$

La función error que se utilizara en este trabajo es el Average Relative Error (ARE), dado que minimiza la distribución del error fraccional en todo el rango de datos estudiados.

2.5 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir es el más simple y utilizado en las isothermas estáticas, especialmente en las que presentan un comportamiento tipo I. El modelo de Langmuir tiene ciertas consideraciones importantes [3]:

1. La adsorción sólo forma una capa de moléculas adsorbidas.
2. La adsorción sólo puede ocurrir en sitios definidos y son finitos.
3. Los sitios de adsorción son energéticamente iguales.
4. No existen interacciones laterales.
5. Puede existir impedimento estérico debido a las moléculas adsorbidas.

La ecuación del modelo se representa como [46]:

$$q_{eq_i} = \frac{Q_{L_i} K_{eq_i} C_i}{1 + K_{eq_i} C_i} \dots (2.5.1)$$

Donde q_{eq_i} es la cantidad adsorbida al equilibrio en $kgmol$ de adsorbato por kg de adsorbente, Q_{L_i} es la capacidad máxima correspondiente a la monocapa en $kgmol$ de adsorbato por kg de adsorbente, K_{eq_i} es la constante de equilibrio de adsorción en m^3 por $kgmol$ y C_i es la concentración en la fase gas del componente i en $kgmol$ por m^3 . La ecuación 2.5.1 representa el modelo de Langmuir correspondiente a la adsorción de un componente puro.

Este modelo posee ventajas considerables como su simplicidad dado que sólo utiliza 2 parámetros, lo que facilita su manejo y ajuste mediante métodos computacionales. Sin embargo, esto sólo es aplicable en adsorciones de un solo componente, para mezclas binarias como las de este proyecto, se deben hacer extensiones de este modelo.

2.6 Extensiones del modelo de Langmuir

Cuando se presenta una adsorción en donde dos o más gases compiten por los mismos centros de adsorción, se resuelven los equilibrios simultáneamente. En el caso más simple entre 2 gases, en función de las fracciones de recubrimiento (θ_A y θ_B) y presiones parciales (P_A y P_B) se pueden expresar como:

$$K_A = \frac{N\theta_A}{N(1 - \theta_A - \theta_B)P_A} \dots (2.6.1)$$

$$K_B = \frac{N\theta_B}{N(1 - \theta_A - \theta_B)P_B} \dots (2.6.2)$$

Las soluciones para la fracción de recubrimiento, despejando de las expresiones anteriores son:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \dots (2.6.3)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \dots (2.6.4)$$

De forma general el modelo de Langmuir se puede representar de la siguiente forma [46]:

$$q_{eq_i} = \frac{Q_{L_i} K_{eq_i} C_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_{eq_i} C_i} \dots (2.6.5)$$

Este modelo es el utilizado en este trabajo, dado que posee la menor cantidad de parámetros, lo que disminuye el tiempo de procesamiento computacional y proporciona un buen ajuste en las isothermas presentes en este material.

2.7 Isothermas de adsorción CO_2 , CH_4 y H_2S , sobre MIL – 53(AI)

A. Boutin et al. [4], analizaron el comportamiento de las adsorciones estáticas de CO_2 y CH_4 a distintas temperaturas y presiones. En el caso del CH_4 tal y como lo muestra la figura 11, las isothermas a 298 K, 273 K, 250 K y 183 K, tienen un comportamiento de tipo I es decir presenta una adsorción en monocapa, sin embargo, a temperaturas más bajas

(196 K y 213 K) las isothermas son de tipo VI al presentar curva de histéresis, lo que indica un cambio del tamaño de poro en la estructura.

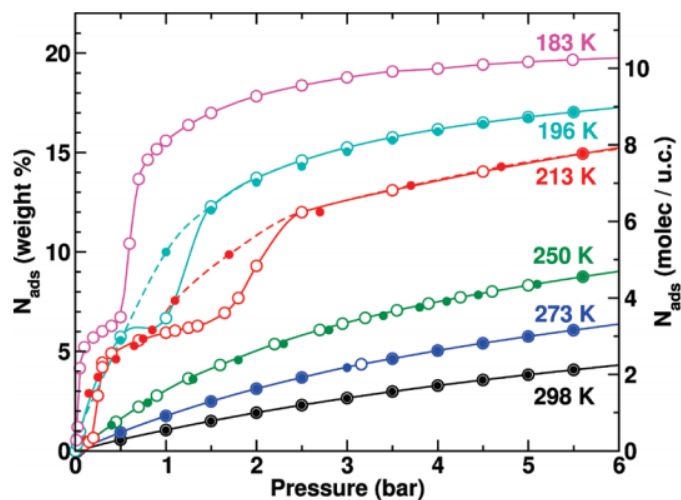


Figura 11. Isothermas de adsorción y desorción del CH₄ en MIL – 53(Al) en el rango de 0 a 6 bar y 183 K a 298 K. Imagen tomada de Boutin et al., [4].

Por otro lado, A. Boutin et al. [4], examinaron la adsorción de CO₂ en el rango de 0 a 10 bar y de 204 K a 343 K. Las isothermas a temperaturas de 320 K, 298 K, 273 K, 254 K y 204 K presentan transiciones de tamaño de poro, lo que muestra una fuerte interacción del CO₂ con el material.

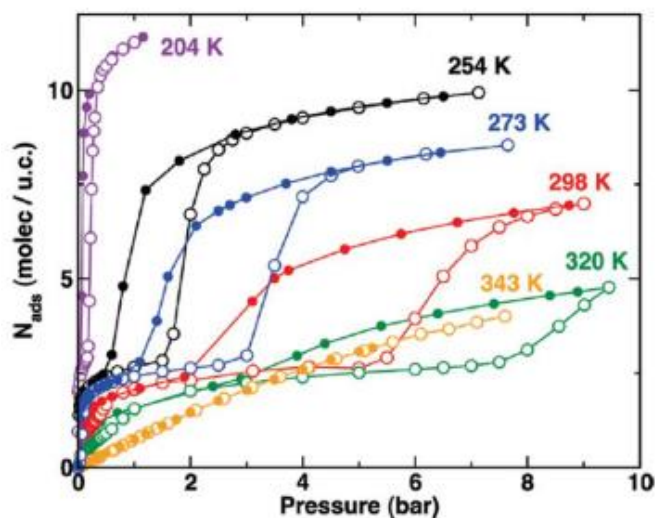


Figura 12. Isothermas de adsorción y desorción del CO₂ en MIL – 53(Al) en el rango de 0 a 10 bar y 204 K a 343 K. Imagen tomada de Boutin et al., [4].

Además, A. Boutin et al. [4], propusieron diagramas de transición $NP - LP$ a distintas temperaturas y presiones durante las adsorciones de CO_2 y CH_4 , y propusieron expresiones para calcular los valores de los parámetros de Langmuir (Keq y QL) a distintas temperaturas y tamaños de poro (tabla 5).

Tabla 5. Parametros termodinámicos de los diagramas de adsorción sobre MIL – 53(Al) [4].

Propiedad	Unidades	CO_2	CH_4
$\Delta H_{ads,np}$	[kJ/mol]	38.8	16
Keq'_{np}	$\left[\frac{molec}{uc(bar)}\right]$	$1.1 * 10^{-5}$	$1.56 * 10^{-3}$
$\Delta H_{ads,lp}$	[kJ/mol]	26	15.3
Keq'_{lp}	$\left[\frac{molec}{uc(bar)}\right]$	$8.5 * 10^{-5}$	$1.23 * 10^{-3}$
a_{np}	[molec/uc]	2.3	4.87
b_{np}	$\left[\frac{molec}{uc(K)}\right]$	0.0002	0.0035
a_{lp}	[molec/uc]	16.8	19.2
b_{lp}	$\left[\frac{molec}{uc(K)}\right]$	0.025	0.045

Las expresiones para obtener Keq y QL , son las siguientes:

$$Keq = Keq' e^{\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)} \left[\frac{molec}{uc(bar)}\right] \dots (2.7.1)$$

$$Q_L = a - bT [molec/uc] \dots (2.7.2)$$

Esta información será de utilidad cuando se modelen las curvas de rompimiento a distintas condiciones, y se comparen con las isothermas experimentales reportadas por L. Gomez et al. [15], N. Heymans et al. [6], y A. Ferreira et al., [11].

Por otro lado, L. Hamon et al. [5], probaron la adsorción de H_2S en algunas MOF de la serie MIL – 53 (Al, Cr, Fe) a 303.15 K y presiones entre 0 a 20 bar, encontraron que la MIL – 53(Al) es resistente a la adsorción sin comprometer su estructura, además tal y como lo muestran las isothermas de la figura 12, la adsorción es reversible [5] y muestran transiciones de tamaño de poro.

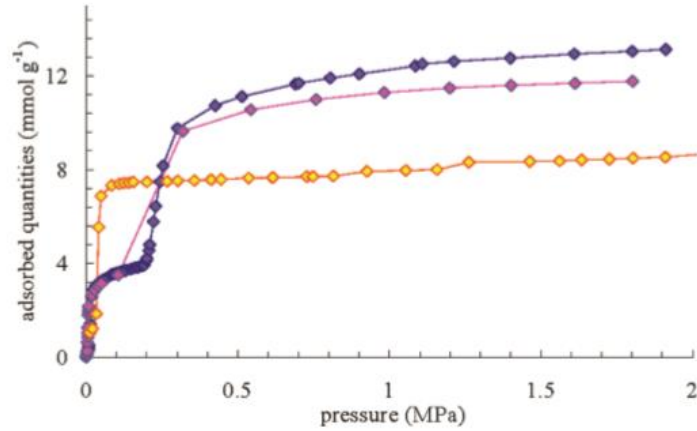


Figura 13. Isoterma de adsorción de H_2S en MIL – 53(Cr) (rosa), MIL – 53(Al) (azul) y MIL – 53(Fe) (amarillo) a 303.1 K y presiones menores a 2 MPa. Imagen tomada de Hamon et al., [5].

N. Heymans et al. [6], modelaron un adsorbedor empleando los datos de isothermas estáticas de H_2S , CH_4 y CO_2 , en pellets y polvo (figura 14).

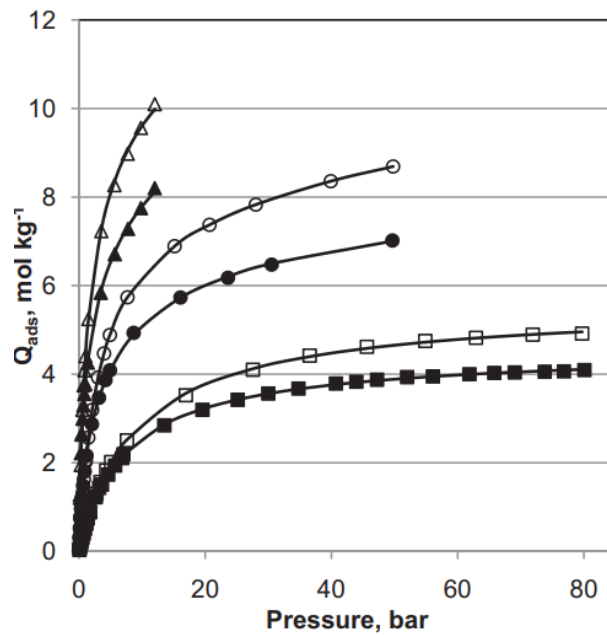


Figura 14. Isothermas de adsorción de H_2S [triángulos], CH_4 [cuadrados] y CO_2 [círculos] sobre MIL – 53(Al) a 303.15 K sobre pellets y polvo. Las figuras rellenas corresponden a los pellets y las vacías a polvo. Imagen tomada de Heymans et al., [6].

Los datos indican que la forma de las partículas influye en la adsorción de los gases y que el orden de afinidad de los gases sobre la MIL – 53(Al) es: $H_2S > CO_2 > CH_4$.

Finalmente, en los estudios realizados por B. Camacho et al. [7], P. Mishra et al. [13], y A. Boutin et al. [4], demuestran que la MIL – 53(Al) puede adsorber cantidades considerables de gases inertes como Xe y N_2 , incluso a condiciones ambientales (figura 15). El análisis del N_2 es de suma importancia dado que es utilizado regularmente como gas de arrastre en las adsorciones dinámicas.

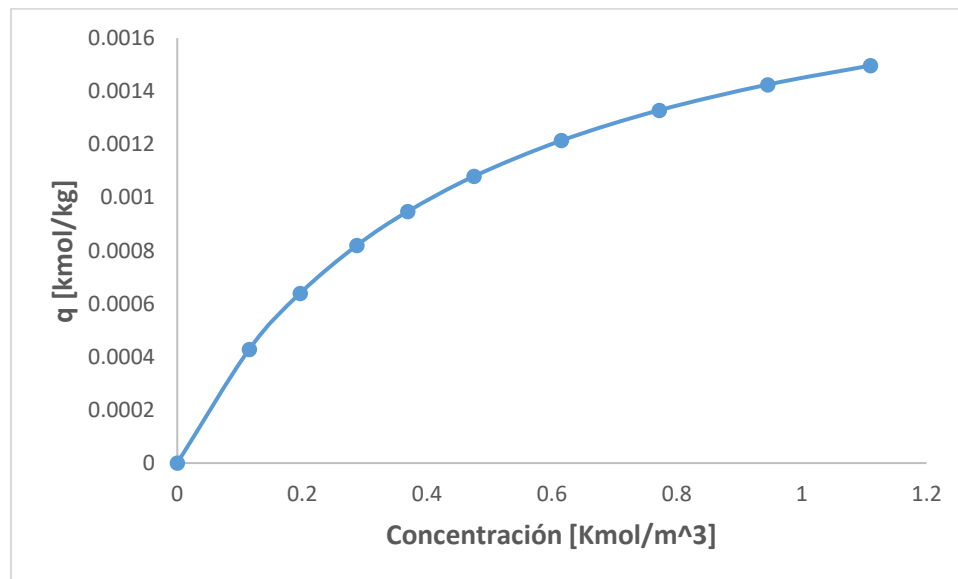


Figura 15. Isotherma de adsorción de N_2 a altas concentraciones y 298.15 K.

Otros autores han reportado estudios de adsorción de CH_4 , CO_2 y H_2S sobre la MIL – 53(Al), si bien los autores emplean modelos de adsorción diversos para reportar sus datos experimentales como el modelo de Toth y Sips, sus respectivos datos se ajustaron a un modelo de Langmuir de un solo componente para poder comparar los parámetros. Los resultados se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Resumen de parámetros de Langmuir K_{eq} y Q_L y condiciones de pretratamiento de la muestra [3][4][6][7][13].

Referencia	Componente	K_{eq} [$m^3/kgmol$]	Q_L [$kgmol/kg$]	$T[^\circ C]$	$P[bar]$	$t[h]$	Muestra
J. Valenzuela	H_2S	12.30	0.050	300	10^{-3}	12	Basolite A100
N. Heymans	H_2S	12.51	0.011	200	10^{-5}	8	Basolite A100
J. Valenzuela	CO_2	9.33	0.028	300	10^{-3}	12	Basolite A100
N. Heymans	CO_2	5.08	0.009	200	10^{-5}	8	Basolite A100
P. Mishra	CO_2	6.52	0.012	200	1	12	Sintetizado
B. Camacho	CO_2	10.90	0.005	200	1	4	Basolite A100
A. BoutinLP	CO_2	9.04	0.011	150	10^{-6}	12	Basolite A100
A. BoutinNP	CO_2	204.5	0.027	150	10^{-6}	12	Basolite A100
J. Valenzuela	CH_4	2.80	0.041	300	10^{-3}	12	Basolite A100
N. Heymans	CH_4	2.76	0.005	200	10^{-5}	8	Basolite A100
P. Mishra	CH_4	3.33	0.008	200	1	12	Sintetizado
A. BoutinLP	CH_4	1.75	0.0069	150	10^{-6}	12	Basolite A100
A. BoutinNP	CH_4	2.94	0.0046	150	10^{-6}	12	Basolite A100

Con base a lo presentado previamente, se puede concluir que la MIL – 53(Al) es una buena opción para la eliminación de contaminantes del biogás, sin embargo, se muestra que factores como las condiciones de pretratamiento, forma de partícula afectan los parámetros de adsorción. Además, con los estudios expuestos por A. Boutin et al. [4], se sabe que cerca de las condiciones ambientales se pueden presentar cambios en la estructura del material, lo cual debe ser incluido en el análisis de resultados expuestos en este proyecto. Finalmente se muestra que este material puede retener cantidades no

despreciables de gases inertes como N_2 , lo que debe ser incluido en el modelado del adsorbedor.

2.8 Fundamentos de curvas de rompimiento

En los estudios de adsorción en una columna de lecho fijo continuamente ingresan gases de alimentación, donde se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil (adsorbato) y la fase sólida (adsorbente) del lecho.

La relación c/c_0 del adsorbato en función del tiempo se les denomina curvas de rompimiento, éstas presentan una característica forma de "S" y son importantes para el diseño de una columna de adsorción, debido a que ofrecen información acerca del comportamiento dinámico de la concentración del analito en el tiempo [9].

Tal y como lo muestra el esquema de la figura 16, en un inicio al ingresar una corriente de gas que contiene un adsorbato de concentración C_0 a una columna empacada, la MOF remueve rápidamente al adsorbato de tal manera que a la salida del lecho, dicho gas se encuentra libre de adsorbato (c/c_0 igual a 0). Mientras que el volumen del gas que atraviesa la columna aumenta, la zona de transferencia de masa (MTZ) comienza a disminuir y la concentración del adsorbato aumenta con el tiempo, hasta el punto donde el lecho se satura y no se adsorbe gas (c/c_0 igual a 1) [9].

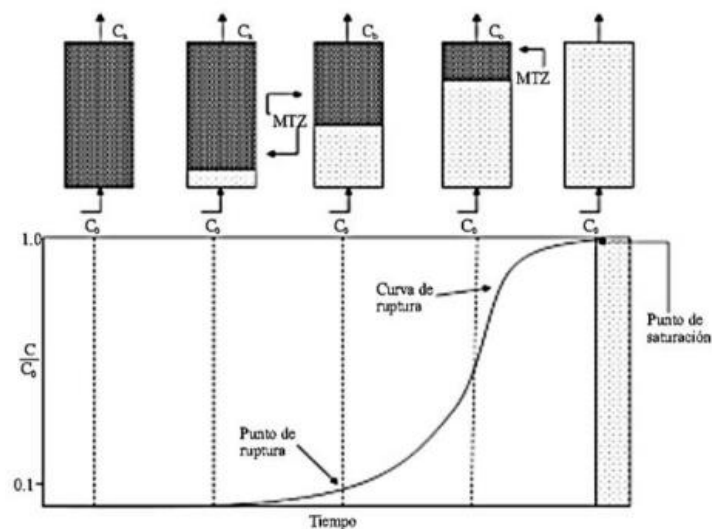


Figura 16. Esquema de curva de rompimiento. Imagen tomada de N. Alvarez [9].

En las curvas de rompimiento se estudian principalmente tres parámetros: tiempo de rompimiento, tiempo de saturación y capacidad de adsorción. Se denomina tiempo de rompimiento (Breakthrough time) al tiempo empleado para alcanzar una concentración a la salida del lecho del 10 % de la concentración inicial. En una columna con buen desempeño se espera que, en el tiempo de rompimiento, la zona de transferencia de masa alcance la salida de la columna para que incremente la concentración de soluto en la corriente de salida logrando el valor de diseño en el tiempo de rompimiento. El tiempo de saturación indica el momento en que la concentración del adsorbato es constante ($C/C_0=1$). Finalmente, la capacidad de adsorción se refiere a la concentración de gas adsorbido por gramo de adsorbente sólido.

Además el análisis de la forma de la curva de rompimiento, arroja información sobre los mecanismos de transporte del proceso de adsorción. Si el paso de difusión al interior de las paredes del material adsorbente limita la velocidad de adsorción (resistencia interna), la curva de ruptura tomará una forma opuesta a la correspondiente al caso en el que el paso limitante del proceso de adsorción sea el transporte de masa externo. Por otro lado si el proceso de adsorción es controlado por la difusión en los poros, la pendiente inicial de la curva es elevada, debido a que en las inmediaciones de la zona de transferencia de materia el gradiente de concentración del adsorbato es mayor respecto a otras zonas del lecho y la distancia media de difusión del adsorbato es una fracción del radio promedio de la partícula del adsorbente, lo cual favorece la velocidad de transferencia de masa externa [47].

Conocer dicha información ayuda a determinar la longitud del lecho, la vida útil y su tiempo de regeneración [9].

2.9 Modelado de curvas de rompimiento

Existen diversos estudios que modelan curvas de rompimiento de adsorbedores, para la remoción de contaminantes en distintos materiales. El procedimiento usual reportado se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Obtener datos de adsorción estática de forma experimental, empleando equipos como el IGA (Intelligent Gravimetric Analyser).
2. Ajustar los datos obtenidos a un modelo de adsorción, como los expuestos previamente.
3. Modelar la mezcla de gases, seleccionando la ecuación de estado adecuada para los gases.
4. Emplear teorías como la IAST para obtener parámetros para la mezcla de gases.
5. Seleccionar las condiciones de operación del adsorbedor.
6. Plantear las respectivas ecuaciones de transferencia de masa, momentum y energía, así como las condiciones iniciales y de frontera de las mismas.
7. Resolver el sistema empleando plataformas de simulación de fluidos dinámicos como COMSOL Multiphysics, o diseñando un software que resuelva el sistema de ecuaciones diferenciales parciales.
8. Comparar los resultados teóricos, con datos experimentales obtenidos en un adsorbedor piloto.

2.10 Modelo IAST

Como se mencionó en la sección anterior, para calcular los parámetros de adsorción multicomponente y calcular las selectividades de mezclas, se utiliza la teoría de solución adsorbida ideal (IAST). Este modelo emplea las siguientes tres suposiciones [48]:

1. El adsorbente se asume termodinámicamente inerte, esto cambia la termodinámica del adsorbente, como la energía interna, durante un proceso de adsorción a temperatura constante es despreciable comparada con el cambio de la misma propiedad para el gas adsorbido.
2. La fase sólida permanece a temperatura constante.
3. La definición de adsorción de Gibbs se aplica, esta definición corresponde a la técnica usual volumétrica de los datos obtenidos de isothermas experimentales.

La idea principal del modelo es introducir el concepto de presión de expansión que es la diferencia entre las tensiones superficiales solvente-sólido y solución-sólido a temperatura constante. Para un sistema multicomponente:

$$\Pi_i^0 = \Pi_{i+1}^0 = \Pi_{i+2}^0 \dots (2.10.1)$$

Myers y Prausnitz [48] emplean la presión de expansión modificada, que se define de la siguiente forma para cada componente:

$$\frac{\Pi_i^0 Sg}{RT} = \Psi_i = \int_0^{C_i^0} \frac{q_i^0}{C_i^0} dC_i^0 \dots (2.10.2)$$

Donde Sg es el área específica, C_i^0 es la concentración de la fase móvil y q_i^0 es la concentración en la fase adsorbida.

Para el modelo de Langmuir, la presión de expansión modificada, se expresa de la siguiente forma [49]:

$$\Psi_i = \int_0^{C_i^0} \frac{\left[\frac{Q_{Li} K e q_i C_i^0}{1 + K e q_i C_i^0} \right]}{C_i^0} dC_i^0 = Q_{Li} \ln(1 + K e q_i C_i^0) \dots (2.10.3)$$

Para modelos de adsorción más complejos se requiere aplicar un método numérico para resolver la integral.

Para encontrar la concentración en la fase gaseosa se despeja C_i^0 de la ecuación anterior.

$$C_i^0 = \frac{e^{\left(\frac{\Psi_i}{Q_{Li}}\right)} - 1}{K e q_i} \dots (2.10.4)$$

La concentración adsorbida para cada componente se calcula con la siguiente ecuación:

$$q_i = \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i}{q_i^0} \right] \right)} \dots (2.10.5)$$

Recordando que la suma de las fracciones molares es igual a 1.

Donde para el modelo de Langmuir:

$$q_i^0 = \frac{Q_{Li} K_{eq} C_i^0}{1 + K_{eq} C_i^0} \dots (2.10.6)$$

Finalmente la selectividad se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_{e1} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i^0}{C_1^0} \dots (2.10.7)$$

Si bien esta teoría arroja buenos resultados, su aplicación requiere un gran trabajo previo al modelado, y no puede ser incluido de forma directa en el sistema de ecuaciones diferenciales parciales acopladas.

2.11 Curvas de rompimiento en *MIL – 53(Al)*

Existen pocas investigaciones que emplean a la *MIL – 53(Al)* en la adsorción continua de contaminantes presentes en el biogás. Los trabajos encontrados corresponden a los autores: J. Valenzuela [3], L. Gomez et al. [15], N. Heymans et al. [6], y A. Ferreira et al [11].

J. Valenzuela [3] en cuyo trabajo se basó este proyecto, analizó la adsorción de CH_4 , CO_2 y H_2S , a condiciones cercanas a las ambientales, empleando un extenso desarrollo termodinámico para modelar la mezcla de gases y haciendo consideraciones como despreciar los gradientes de presión y temperatura, y considerar una adsorción de un sólo gas. A diferencia de los otros autores, él empleó un algoritmo propio para obtener los parámetros K_{eq} , Q_l y D_m , ajustando las curvas de rompimiento a distintas proporciones % V/V de mezclas $CH_4 – N_2$, $CO_2 – N_2$ y $H_2S – N_2$.

Por otro lado L. Gomez et al. [15], y N. Heymans et al. [6], utilizaron datos experimentales de adsorción estática, para modelar la adsorción dinámica mezclas binarias de $CH_4 – CO_2$ en condiciones no isotérmicas. N. Heymans et al. [6], variaron el diámetro de partícula, forma del pellet, flujo de gas y propusieron una curva ternaria incluyendo el H_2S . L. Gomez et al. [15], estudiaron mezclas equimolares de $CH_4 – CO_2$, variando presiones de operación, diámetro de partículas y flujo de gas. N. Heymans et al. [6], encontraron que la forma de los pellets repercuten en la adsorción, y determinaron el orden de afinidad de

adsorción de las especies CO_2 , CH_4 y H_2S . L. Gomez et al. [15] encontraron que la separación mas eficiente de la mezcla $CH_4 - CO_2$, se produce a menores tamaños de partículas, altas presiones y bajos flujos de entrada.

Finalmente A. Ferreira et al. [11], modelaron las fases presentes en ciclo PSA. A diferencia de los 3 autores anteriores, ellos no emplearon el método IAST para predecir los valores de los parámetros en la mezcla, en su lugar utilizaron la isoterma de Langmuir multicomponente dentro de su sistema de ecuaciones diferenciales parciales.

En la tabla 7 se muestra un resumen de las dimensiones físicas y condiciones de operación de los adsorbedores utilizados por los 4 autores antes mencionados, así como las propiedades del adsorbente, y modelos utilizados para calcular las propiedades de la mezcla de gas y la adsorción.

Tabla 7. Resumen de parámetros y propiedades físicas de adsorbedores [11][3][6][15].

Propiedad	Unidades	J. Valenzuela	L. Gomez	N. Heymans	A. Ferreira
ρ_b	$[kg/m^3]$	400	385	400	380
Dm	$[m^2/s]$		$1.12 * 10^{-6}$	n.d.	$1.37 * 10^{-6}$
dp	$[m]$	$20*10^{-6}$	$5 - 500*10^{-6}$	$20*10^{-6}$	$20*10^{-6}$
m	$[kg]$	0.0001	0.0016	0.2	0.0523
ϵ_{t0}		n.d.	0.719	n.d.	n.d.
ϵ_b		0.497	0.573	0.497	0.36
R_i	$[m]$	0.0045	0.0035	0.025	0.0108
R_0	$[m]$	0.0055	0.0045	n.d.	n.d.
L	$[m]$	0.01	0.25	0.25	0.284
T_{in}	$[K]$	298.15	294.15	303 a 353	303
P_{in}	$[bar]$	0.78	2 - 25	1 - 10	1 - 4
Q	$[ml/min]$	25	10, 25 y 50	30 - 200	50
Sg	$[m^2/g]$	1070	984.2	829.9	826
Modelo adsorción		Langmuir	DMY	Toth	Langmuir multicomponente
EOS		Peng-Robinson	Gas Ideal	Gas Ideal	Gas Ideal
Estado térmico		Isotérmico	No-Isotermico	No-Isotermico	No-Isotermico
Software		Mathematica	COMSOL Multiphysics	COMSOL Multiphysics	COMSOL Multiphysics

Estos 4 estudios se utilizarán como referencias para corroborar la exactitud y aplicabilidad del modelo propuesto en este trabajo.

2.12 Modelado de mezcla de gases

Como se muestra en la tabla 7, la mayoría de los autores consideraron la mezcla de gas de forma ideal, lo que puede repercutir de manera importante (errores de hasta el 2 %) en las propiedades de la mezcla. Por este motivo se requiere modelar de forma mas precisa dicha mezcla. Regularmente las ecuaciones de estado cúbicas (EOS) son las más utilizadas por en el modelado de gases, debido a la facilidad de obtener el factor de compresibilidad Z y densidad de la mezcla. Algunas ecuaciones usadas en termodinámica en Ingeniería Química se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Ejemplos de ecuaciones cúbicas, donde se muestra el término atractivo, término de compresibilidad crítica $Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c}$, valor de la función en el punto crítico $\alpha_c^3 = \frac{a(T_c)(P_c)}{R^2 T_c^2}$ y volumen molar b a condiciones críticas [50].

Autores	Térmico atractivo	Z_c	α_c^3	b
Nasrifar y Moshfegian	$\frac{a(T)}{v^2 + 2bv - 2b^2}$	0.302	0.498	$0.313v_c$
Two, Sim y Tassone	$\frac{a(T)}{v^2 + \frac{5}{2}bv - \frac{3}{2}b^2}$	$\frac{8}{27}$	$\left(\frac{7}{9}\right)^3$	$\frac{1}{4}v_c$
Kubic y Clausius	$\frac{a(T)}{(v+u)^2}$	$\frac{3}{8}\left(1 + \frac{u}{v_c}\right)^{-1}$	$\left(\frac{3}{4}\right)^3$	$\frac{1}{3}\left(1 - \frac{2u}{v_c}\right)v_c$
Schmidt y Wenzel	$\frac{a(T)}{v^2 + ubv + \omega b^2}$	$\left(3 - \frac{\omega b}{v_c}\right)^{-1}$	$\left(1 - Z_c\left(1 - \frac{b}{v_c}\right)\right)^3$	$\left[1 + \sqrt[3]{2 + u + r} + \sqrt[3]{2 + u - r}\right]^{-1}v_c$
Harmes	$\frac{a(T)}{v^2 + 3bv - 2b^2}$	0.286	0.483	$0.247v_c$
Peng y Robinson	$\frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2}$	0.307	0.457	$0.253v_c$
Soave, Redlich y Kwong	$\frac{a(T)}{v^2 + bv}$	$\frac{1}{3}$	0.427	$0.260v_c$
Van der Waals	$\frac{a(T)}{v^2}$	$\frac{3}{8}$	$\left(\frac{3}{4}\right)^3$	$\frac{1}{3}v_c$

Estas ecuaciones son obtenidas modificando el término atractivo entre las moléculas (a en $m^6 bar / kgmol^2$) y el volumen excluido de un mol de partículas (b en $m^3 / kgmol$) de la ecuación de Van der Waals, para mejorar el cálculo de propiedades como fugacidades, presiones de saturación, volúmenes, entre otras.

La ecuación más usada y la que se utilizará en este proyecto es la de Peng Robinson [51]. La forma de esta ecuación es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \dots (2.12.1)$$

Donde para componentes puros los parametros a y b :

$$a(T) = a(T_C) * \alpha(T_r, \omega) \dots (2.12.2)$$

$$\text{donde } a(T_C) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_C^2}{P_C} \right) \dots (2.12.3) \text{ y}$$

$$\alpha(T_r, \omega) = (1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}))^2 \dots (2.12.4) \text{ con}$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \dots (2.12.5)$$

$$b = 0.0778 \left(\frac{RT_C}{P_C} \right) \dots (2.12.6)$$

Para mejores resultados regularmente se requiere el uso del parámetro “ q ” (introducido por Stryjek y Vera) para componentes puros, los cuales seran utilizados para encontrar los factores de interacción binarios K_{ij} de la mezcla.

2.13 Viscosidad de los gases

Para calcular la viscosidad de mezcla de gases se emplea una variedad de ecuaciones. Para componentes puros en mezclas de gases poco densos se emplea la ecuación de Chapman-Enskog [52]:

$$\mu_i = 2.6693^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \dots (2.13.1)$$

Donde μ es la viscosidad en Poises, M es el peso molecular, T es la temperatura en K, σ es el diámetro de colisión característico de cada molécula en Angstroms y Ω_μ es la función integral de colisión.

Para calcular la viscosidad de las mezclas de gases se emplea el método de Wilke [52], donde:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{X_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n X_j \phi_{ij}} \dots (2.13.2)$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2 \dots (2.13.3)$$

$$\phi_{ji} = \frac{\mu_j M_i}{\mu_i M_j} \phi_{ij} \dots (2.13.4)$$

2.14 Modelos matemáticos para columnas de adsorción

Diversos autores como los presentados en la tabla 7, utilizan modelos matemáticos que estan basados en una serie de complejas ecuaciones diferenciales parciales y ecuaciones algebraicas, para describir la conservación de masa, energía y momentum, acopladas con ecuaciones para velocidad de adsorción e isothermas de equilibrio.

- Balance de masa en la fase fluida.

Ruthven et al., proponen la siguiente ecuación para modelar el transporte de materia en la fase fluida en un adsorbedor:

$$-D_{zi} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} (u c_i) + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right) \rho_p \frac{\partial q_i^*}{\partial t} \dots (2.14.1)$$

Donde D_{zi} puede ser estimado con la siguiente correlación:

$$\frac{\varepsilon_b D_{zi}}{D_{mi}} = 20 + \frac{ScRe}{2} \dots (2.14.2)$$

Siendo D_{mi} el coeficiente de difusión molecular del componente i , Sc y Re los números de Schmidt y Reynolds respectivamente.

Las condiciones de frontera para flujo pistón son las siguientes:

$$D_{zi} \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = -u_{z=0} (c_i - (c_i)_{z=0}) \dots (2.14.3)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \dots (2.14.4)$$

La condición inicial:

$$c_{i,t=0} = 0 \dots (2.14.5)$$

- Modelo de resistencia de capa de fluido externo

El modelo mas utilizado propuesto por Levan et al., se basa en que la resistencia a la transferencia de masa, entre la fase adsorbida en las partículas y la fase gaseosa externa, se localiza en una capa externa alrededor de las partículas. Suponiendo que la velocidad de transferencia de masa entre la capa externa es igual al flux difusivo sobre la superficie de la partícula (figura 17), el cambio de la concentración de gas adsorbido con respecto al tiempo, puede expresarse con la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial q_i^S}{\partial t} = \frac{3k_{fi}}{R_p} (q_{eq} - q_i^S) \dots (2.14.6)$$

Donde k_{fi} alrededor de las partículas puede ser estimada con la relación propuesta Wakao y Funazkri:

$$k_{fi} = \frac{D_{mi}}{R_p} + \frac{0.55Sc^{1/3}Re^{0.6}}{R_p} \dots (2.14.7)$$

También puede emplearse la siguiente correlación:

$$k_{fi} = 1.17u \left(\frac{ud_p}{\nu} \right)^{-0.42} \left(\frac{D_{mi}}{\nu} \right)^{\frac{2}{3}} \dots (2.14.8)$$

La condición inicial para resolver la ecuación

$$q_{i,t=0}^S = 0 \dots (2.14.9)$$

Las ecuaciones anteriores a excepción de la ecuación 2.14.7, se emplearon en este proyecto.

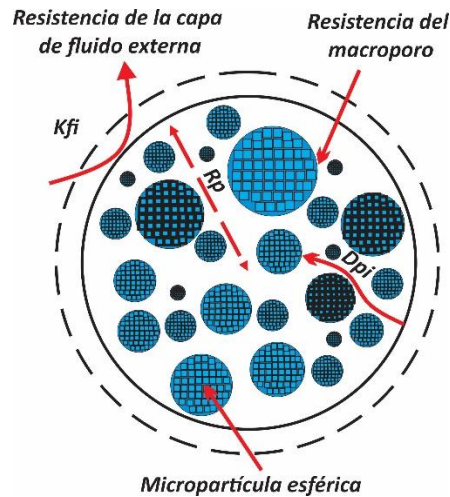


Figura 17. Esquema de la transferencia de materia del sistema.

2.15 Método de diferencias finitas

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales parciales acopladas, se emplea el método de diferencias finitas. Éste consiste en una aproximación de las derivadas parciales por expresiones algebraicas con los valores de la variable dependiente en un limitado número de puntos seleccionados.

Como resultado de la aproximación, la ecuación diferencial parcial que describe el problema es reemplazada por un número finito de ecuaciones algebraicas, en términos de los valores de la variable dependiente en puntos seleccionados. El valor de los puntos seleccionados se convierte en las incógnitas. El sistema de ecuaciones algebraicas debe ser resuelto y puede llevar un número largo de operaciones aritméticas [53].

Entre los esquemas utilizados en el método de diferencias finitas, el más adecuado es el de Crank – Nicolson.

2.16 Esquema de Crank Nicolson

El esquema de Crank-Nicolson está basado en la regla trapezoidal, dando convergencia de segundo orden en el tiempo. Por ejemplo, en una dimensión, la ecuación diferencial parcial es:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = F\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) \dots (2.16.1)$$

Entonces, dejando $u(i\Delta z, n\Delta t) = u_i^n$, la ecuación del esquema para Crank-Nicolson es una combinación del método de Euler hacia adelante en n y el método de Euler hacia atrás en $n + 1$ figura 17. (nota, el esquema no es simplemente un promedio de ambos métodos, como la ecuación tiene una implícita dependencia en la solución):

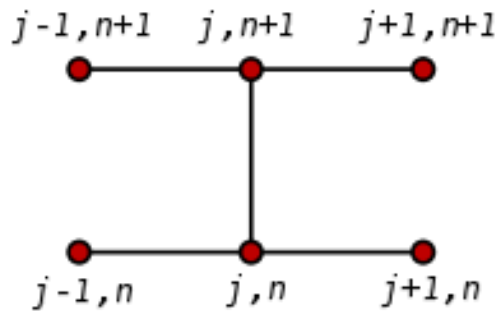


Figura 18. Representación del esquema de Crank-Nicolson para un problema 1D [10].

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = F_i^n\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) \quad (\text{forward Euler}) \dots (2.16.2)$$

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = F_i^{n+1}\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) \quad (\text{backward Euler}) \dots (2.16.3)$$

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left[F_i^{n+1}\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) + F_i^n\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) \right] \quad (\text{Crank} \\ - \text{Nicolson}) \dots (2.16.4)$$

La función F debe ser discretizada espacialmente mediante diferencias centrales.

Para ecuaciones difusivas (y para muchos otros tipos de ecuaciones), puede demostrarse que el método de Crank-Nicolson es incondicionalmente estable [10].

3. hipótesis

La implementación de un modelo que considere la adsorción competitiva de mezclas binarias de especies presentes en biogás (CO_2 , H_2S , N_2 y CH_4) sobre MIL – 53(Al) en una columna empacada, reproducirá con precisión curvas de rompimiento y proveerá una aproximación de coeficientes de difusión molecular de las mezclas, así como de los parámetros de isothermas estáticas de dichas especies lo que permitirá modelar adecuadamente micro adsorbedores.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Plantear las bases de un modelo que utilicé curvas de rompimiento experimentales, para obtener parámetros de adsorción y coeficientes de difusión binaria y utilizarlo para estudiar la adsorción competitiva de mezclas binarias de especies presentes en biogás (CO_2 , H_2S , N_2 y CH_4) sobre MIL – 53(Al).

4.2 Objetivos Particulares

- Desarrollar el modelo de la mezcla binaria de forma teórica.
- Desarrollar el programa basado en el modelo propuesto en Mathematica, en lugar de utilizar software como COMSOL Multiphysics.
- Hacer un análisis comparativo de los ajustes de curvas de rompimiento, con los reportados por distintos autores en la literatura especializada.
- Analizar las ventajas de utilizar la metodología empleada en este trabajo.
- Construir isothermas de adsorción con los valores de K_{eq} y Q_L , y hacer el análisis con los valores reportados en la literatura.
- Demostrar que la aproximación que provee el modelo de adsorción competitivo de Langmuir es equiparable al usado con la teoría IAST.

- Analizar el comportamiento de los valores calculados de coeficientes de difusión molecular de las mezclas.
- Determinar si la consideración de una adsorción competitiva de los gases CO_2 , CH_4 y H_2S con el N_2 repercute de forma significativa.
- Seleccionar qué consideración empleada en el modelo, repercute más negativamente en los resultados.

5. Metodología experimental

En este capítulo se muestran de forma los procedimientos utilizados para lograr los objetivos planteados en esta tesis. Se presentan los pasos seguidos para el modelado fisicoquímico de los gases CH_4 , CO_2 y H_2S presentes en el biogás, el procedimiento utilizado para plantear la adsorción dinámica sobre $MIL - 53(Al)$, así como la metodología empleada para ajustar las curvas de rompimiento a condiciones ambientales, y concentraciones cercanas a las presentes en el biogás, es decir de 30 % a 45 % V/V, para el CH_4 y CO_2 , y menores al 10 % V/V para el H_2S . Además, se presenta el método de comparación de entre los resultados obtenidos mediante la teoría IAST, contra la adsorción multicomponente del modelo de Langmuir.

5.1 Ajuste del factor de compresibilidad “Z”

Para realizar un correcto ajuste primero se requiere calcular el parámetro “q” y los parámetros de interacción binaria “ K_{ij} ”, para lo cual se emplean los siguientes pasos:

5.1.1 Ajuste del parámetro “q”

El parámetro “q” se obtiene mediante el siguiente procedimiento:

1. Usar la ecuación de Wilson para estimar una presión de vapor inicial:

$$P^0 = P_c e^{5.37(1+\omega)\left(1-\frac{T}{T_c}\right)} \dots (5.1.1.1)$$

Donde P_c es la presión crítica de la sustancia *bar*, ω es el factor acéntrico, y T_c es la temperatura crítica de la sustancia *K* [54].

2. Obtener los parámetros *a* y *b* de la ecuación PRSV, empleando las siguientes ecuaciones:

$$a = \frac{\Omega_a (RT)^2 \alpha}{P_c} \dots (5.1.1.2)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \dots (5.1.1.3)$$

Donde Ω_a y Ω_b son constantes adimensionales que dependen de la ecuación de estado cúbica. Para la ecuación PRSV son respectivamente 0.457 y 0.078, y α es un factor adimensional dependiente de la temperatura:

Si $T \leq T_c$, entonces

$$\alpha = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) - q \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \left(0.7 - \frac{T}{T_c} \right) \right)^2 \dots (5.1.1.4)$$

Si $T > T_c$, entonces

$$\alpha = e^{\frac{2(c-1)}{c} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^c \right)} \dots (5.1.1.5)$$

Donde m es función únicamente de ω , c es una función de m y q . Para obtener m y c se emplean las siguientes expresiones:

$$c = 1 + 0.5m + 0.3q \dots (5.1.1.6)$$

$$m = r_1 + r_2\omega + r_3\omega^2 + r_4\omega^3 \dots (5.1.1.7)$$

Donde r_1 , r_2 y r_3 son constantes que dependen de la ecuación de estado, en este caso son respectivamente 0.379, 1.490, - 0.171 y 0.020.

- Después se resuelve la ecuación PRSV usando la ecuación de gas real (procedimiento en anexos sección 9.4). La ecuación resultante es:

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \dots (5.1.1.8)$$

Donde A y B son funciones adimensionales de los parámetros a y b, y están definidas como:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \dots (5.1.1.9)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \dots (5.1.1.10)$$

- Se calcula el coeficiente de fugacidad para un componente puro, con la siguiente ecuación:

$$\phi^{fase} = e^{-\ln(z-B)+(z-1)-\frac{AL}{B}} \dots (5.1.1.11)$$

5. Donde ϕ es el coeficiente de fugacidad la función L está dada por:

$$L = \frac{\ln\left(\frac{z + B(1 + \sqrt{2})}{z + B(1 - \sqrt{2})}\right)}{2\sqrt{2}} \dots (5.1.1.12)$$

6. Calcular ϕ para ambas fases.
7. Emplear una función error para calcular y corregir la presión estimada inicialmente.
8. Utilizar la función ARE para minimizar el error.

5.1.2 Obtención de parámetros interacción binarios

El ajuste de los datos experimentales mediante los parámetros de interacción binarios K_{ij} , se realiza de acuerdo con las reglas de mezclado de Van der Waals :

$$k_{ij} = k_{ji}$$

$$k_{ii} = k_{jj} = 0$$

Y se emplea el siguiente procedimiento:

1. Calcular los parámetros de interacción a, b , el factor α y los parámetros adimensionales de interacción entre gases y de volumen excluido A y B , para cada componente de la mezcla, utilizando el procedimiento anterior [58].
2. Calcular el parámetro de interacción A empleado la siguiente ecuación:

$$A = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j A_{ij} \dots (5.1.2.1)$$

Donde x_i es la fracción molar del componente i y la función A_{ij} se obtiene con la expresión:

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}) \dots (5.1.2.2)$$

Y para la regla el volumen excluido:

$$B = \sum_{i=1}^n x_i B_i \dots (5.1.2.3)$$

3. Calcular el coeficiente de fugacidad de la mezcla por medio de la ecuación

$$\phi_i^{fase} = e^{-\ln(z-B) + (z-1)\frac{B_i}{B} + \frac{A}{B}\left(\frac{B_i}{B} - \frac{A_i}{A}\right)L} \dots (5.1.2.5)$$

Donde la función A_i se define como:

$$A_i = \frac{1}{N} \frac{\partial AN^2}{\partial N_i} = 2 \sum_{j=1}^n x_j A_{ij} \dots (5.1.2.6)$$

4. Obtener el coeficiente de fugacidad de cada componente en cada fase.
 5. Usando la siguiente expresión se encuentra el valor de la constante de equilibrio físico:

$$K_i = \frac{\phi_i^{liquido}}{\phi_i^{vapor}} \dots (5.1.2.7)$$

6. Calcular la presión de vapor para cada componente puro, con la ecuación de Wilson.
 7. Calcular la presión de la mezcla mediante la ecuación:

$$P_m = \sum_{i=1}^n x_i P_i^0 \dots (5.1.2.8)$$

8. Inicializar los valores de fracciones molares de la fase vapor.
 9. Ajustar las variables a los datos experimentales. Se emplea la siguiente ecuación de avance de presión:

$$P_1 = P_m + \Delta P \dots (5.1.2.9)$$

Donde ΔP se ajusta empíricamente. Además se emplea una función objetivo, en este caso la mejor función es la siguiente:

$$F = \ln \left(\sum_{i=1}^n x_i K_i(T, P, i, x_i, y_i, k_{ij}) \right) \dots (5.1.2.10)$$

10. Recalcular la fracción molar de la fase vapor:

$$y_{ni} = x_i K_i(T, P, i, x_i, y_i, k_{ij}) \dots (5.1.2.11)$$

11. Normalizar las fracciones molares de la fase vapor:

$$s_y = \sum_{i=1}^n y_i \dots (5.1.2.12)$$

$$y_{mi} = \frac{y_{ni}}{s_y} \dots (5.1.2.13)$$

12. Se corrige la presión inicial estimada con la siguiente ecuación:

$$P = \frac{P - F}{F - \Delta F} (P - P_1) \dots (5.1.2.14)$$

13. El proceso se repite hasta alcanzar un valor de convergencia menor al 1 %. La función de convergencia utilizada es la siguiente:

$$s = \sum_{i=1}^n |x_i \phi_1^{Liquido} - y_i \phi_1^{Vapor}| \dots (5.1.2.15)$$

Una vez obtenidos los factores "q", y parámetros de interacción binarios "k_{ij}", para cada compuesto y mezcla estudiada, se puede calcular el factor de compresibilidad resolviendo la ecuación 5.1.1.8. Considerando las reglas de mezclado.

5.2 Obtención del modelo de la columna de adsorción

Para el modelamiento del adsorbedor se hicieron las siguientes consideraciones [3]:

- Proceso isotérmico.
- Velocidad del fluido constante, y caída de presión despreciable por lo que el balance de momentum es igual a cero.
- Propiedades constantes (densidad (ρ), viscosidad (μ) y coeficientes moleculares (D_m)).
- La transferencia de masa se puede describir por medio de la ley de Fick.

- Proceso unidireccional.
- Partículas de sólido con geometría esférica.
- La adsorción se puede describir por el modelo de Langmuir multicomponente.

Para obtener el modelo del adsorbedor se siguió el siguiente procedimiento:

1. Utilizar la ecuación 2.13.1 para modelar el balance de masa en la fase fluida para cada componente.
2. Emplear la ecuación 2.13.3 para el balance en la fase sólida, sustituyendo la q_{eq_i} por el modelo multicomponente de Langmuir, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3}{r_p} k_{m_i} \left(\frac{Q_{L_i} K_{eq_i} C_i}{1 + \sum_{l=1}^{nc} (K_{eq_l} C_l)} - q_i \right) \dots (5.2.1)$$

3. Usar las ecuaciones 2.13.4 y 2.13.5 para calcular el coeficiente de dispersión axial y el coeficiente de transferencia de masa respectivamente.
4. Utilizar las condiciones en la frontera expresadas en los antecedentes.
5. Plantear las siguientes variables adimensionales:

$$x_i = \frac{C_i}{C_{i0}} \therefore C_i = x_i C_{i0}; \dots (5.2.2)$$

$$\tau = \frac{tv_z}{L} \therefore t = \frac{\tau L}{v_z}; \dots (5.2.3)$$

$$\lambda = \frac{z}{L} \therefore z = \lambda L; \dots (5.2.4)$$

$$y_i = \frac{q_i}{Q_{max}} \therefore q_i = y_i Q_{max} \dots (5.2.5)$$

6. Con las variables adimensionales y las ecuaciones del punto 1 y 2, transformar las ecuaciones, condiciones adimensionales y condiciones de frontera a forma adimensional. Las ecuaciones obtenidas son las siguientes:

Para la fase fluida:

$$\frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = \alpha_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial \lambda^2} - \beta_i \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \dots (5.2.6) \text{ donde}$$

$$\beta_i = \left(\frac{\rho_b Q_{max} (1 - \varepsilon)}{C_{i0} \varepsilon} \right) \dots (5.2.7) \text{ y}$$

$$\alpha_i = \frac{1}{(Re)(Sc)} = \frac{1}{Pe_i} \dots (5.2.8)$$

Para la fase sólida:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \gamma_i \left(\delta_i \frac{x_i}{(1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l x_l])} - y_i \right) \dots (5.2.9)$$

Donde $K_{eqi} C_{i0} = \zeta_i \dots (5.2.10)$; $\gamma_i = \frac{3k_{m_i} L}{r_p v_z} \dots (5.2.11)$; $\delta_i = \frac{Q_{L_i}}{Q_{max}} \zeta_i \dots (5.2.12)$

Las condiciones iniciales de forma adimensional:

$$\tau = 0; \quad 0 \leq \lambda \leq 1; \quad x_i = 0 \dots (5.2.13)$$

$$\tau = 0; \quad 0 \leq \lambda \leq 1; \quad y_i = 0 \dots (5.2.14)$$

Las condiciones de frontera de forma adimensional:

$$\lambda = 0; \quad \tau > 0; \quad x_i = 1 + \varepsilon \alpha_i \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} \dots (5.2.15)$$

$$\lambda = 1; \quad \tau > 0; \quad \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = 0 \dots (5.2.16)$$

7. Discretizar las ecuaciones diferenciales parciales:

Para la fase fluida:

$$\begin{aligned} & ((x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k) + \beta_i ((y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k) \\ & - \theta_i ((x_i)_{j+1}^{k+1} - 2(x_i)_j^{k+1} + (x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j+1}^k - 2(x_i)_j^k + (x_i)_{j-1}^k) \\ & + \eta (3(x_i)_{j+1}^{k+1} + 3(x_i)_j^{k+1} - 7(x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j-2}^{k+1} + 3(x_i)_{j+1}^k \\ & + 3(x_i)_j^k - 7(x_i)_{j-1}^k + (x_i)_{j-2}^k) = 0 \dots (5.2.17) \end{aligned}$$

Donde:

$$\left(\frac{\alpha_i \Delta \tau}{2(\Delta \lambda)^2} \right) = \theta_i \dots (5.2.17) \text{ y } \left(\frac{\Delta \tau}{16 \Delta \lambda} \right) = \eta \dots (5.2.18)$$

Para la fase sólida:

$$\begin{aligned} & (y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k \\ & - \iota_i \delta_i \left(\frac{(x_i)_j^{k+1}}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l (x_l)_j^{k+1}]} + \frac{(x_i)_j^k}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l (x_l)_j^k]} \right. \\ & \left. - \frac{(y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k}{\delta_i} \right) = 0 \dots (5.2.19) \end{aligned}$$

Donde:

$$\frac{\Delta \tau \gamma_i}{2} = \iota_i \dots (5.2.20)$$

8. Discretizar las condiciones iniciales y de frontera:

Condiciones iniciales:

para el primer nodo en tiempo $k = 1$ y $1 \leq j \leq NNj - 1$ $(x_i)_j^1 = 0$
 para el primer nodo en tiempo $k = 1$ y $1 \leq j \leq NNj - 1$ $(y_i)_j^1 = 0$

Condiciones de frontera:

para el primer nodo en espacio $J = 1$; $k > 0$;

$$(x_i)_0^k = (x_i)_2^k + \kappa_i(1 - (x_i)_1^k) \dots (5.2.21)$$

para el primer nodo en espacio $J = NNi - 1$; $k > 0$;

$$(x_i)_{NNi-1}^k = (x_i)_{NNi+1}^k \dots (5.2.22)$$

El procedimiento completo se presenta en los anexos, sección 9.3.

5.3 Ajuste de curvas de rompimiento

Para ajustar las curvas de rompimiento se requiere variar los parámetros Keq_i , QL_i y Dm_i , que corresponde a la constante de equilibrio, adsorción máxima de monocapa y coeficiente de difusión molecular, de cada componente de la mezcla. Debido a que las mezclas son binarias ($CH_4 - N_2$, $CO_2 - N_2$ y $H_2S - N_2$) el parámetro $Dm_1 = Dm_2$, se requiere ajustar 5 parámetros. Se utilizó un ajuste semi-empírico de acuerdo con el siguiente procedimiento:

1. Ajustar los datos de las curvas experimentales reportados en el trabajo de J. Valenzuela [3], a una función de distribución de Boltzman utilizando el software Origin, la expresión de la distribución es la siguiente:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A_1 - A_2}{e^{\left(\frac{t-t_0}{dt}\right)}} - A_2 \dots (5.3.1)$$

Donde $\frac{C}{C_0}$ es la fracción molar de la curva de rompimiento y t es el tiempo.

2. Emplear las isotermas estáticas reportadas por B. Camacho et al. [7], y P. Mishra et al. [13], para obtener los parámetros Keq y QL del N_2 .
3. Elaborar un programa en Mathematica 2.0, empleando el algoritmo mostrado en el siguiente diagrama de flujo presentado en la figura 18, parte del código se encuentra en los anexos sección 9.6.
4. Analizar los valores del arreglo $TotalARE$ y ajustar los nuevos valores de ΔD_m , D_{max} , ΔKeq , K_{max} , ΔQL y QL_{max} hasta obtener un error menor al 1 %.

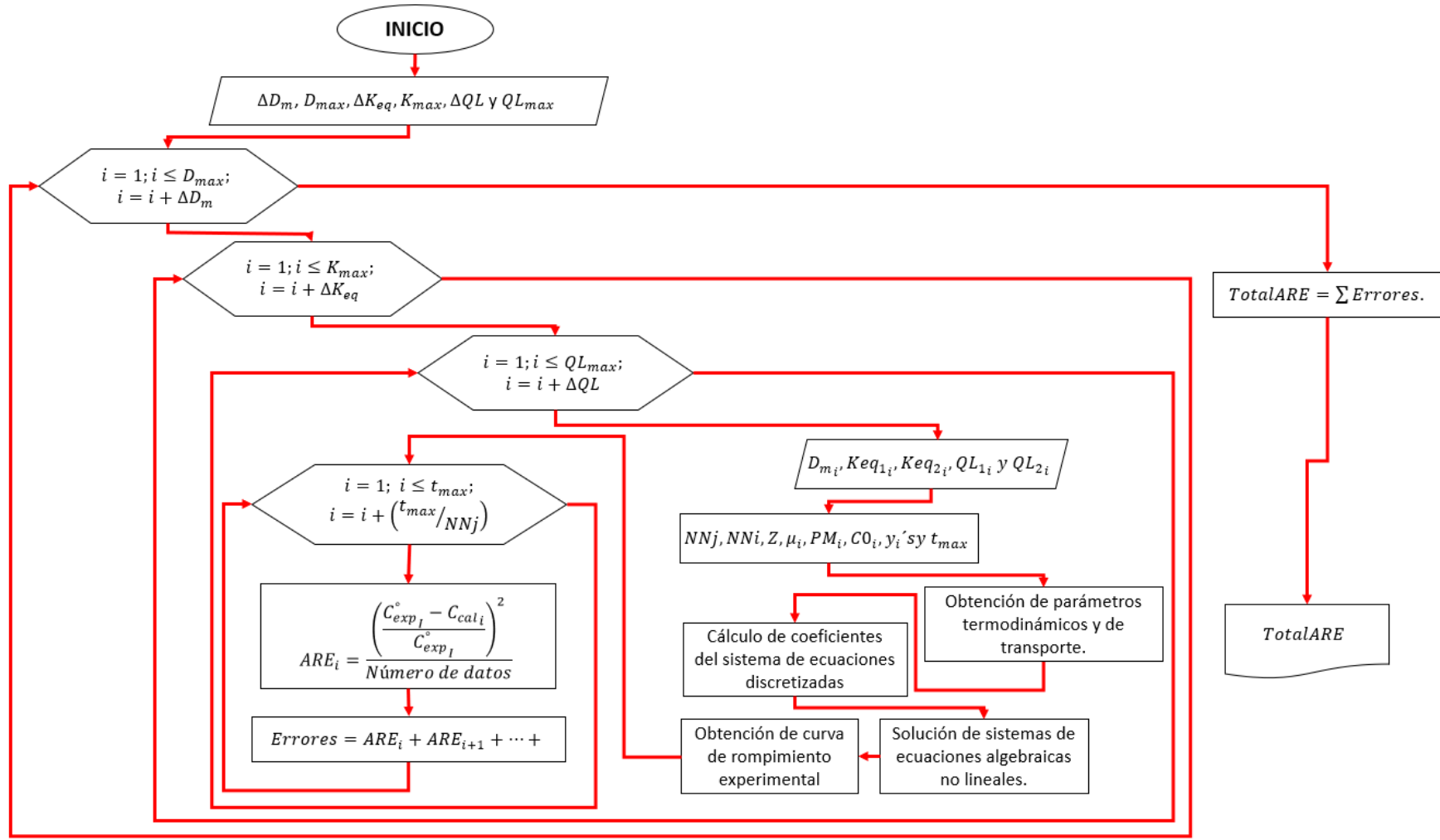


Figura 19. Diagrama de flujo del programa utilizado para ajustar las curvas de rompimiento.

5.4 Algoritmo de implementación IAST

Para ajustar los datos experimentales reportados en [48], con los obtenidos mediante el ajuste de las curvas de rompimiento para mezclas binarias, se empleó el siguiente procedimiento:

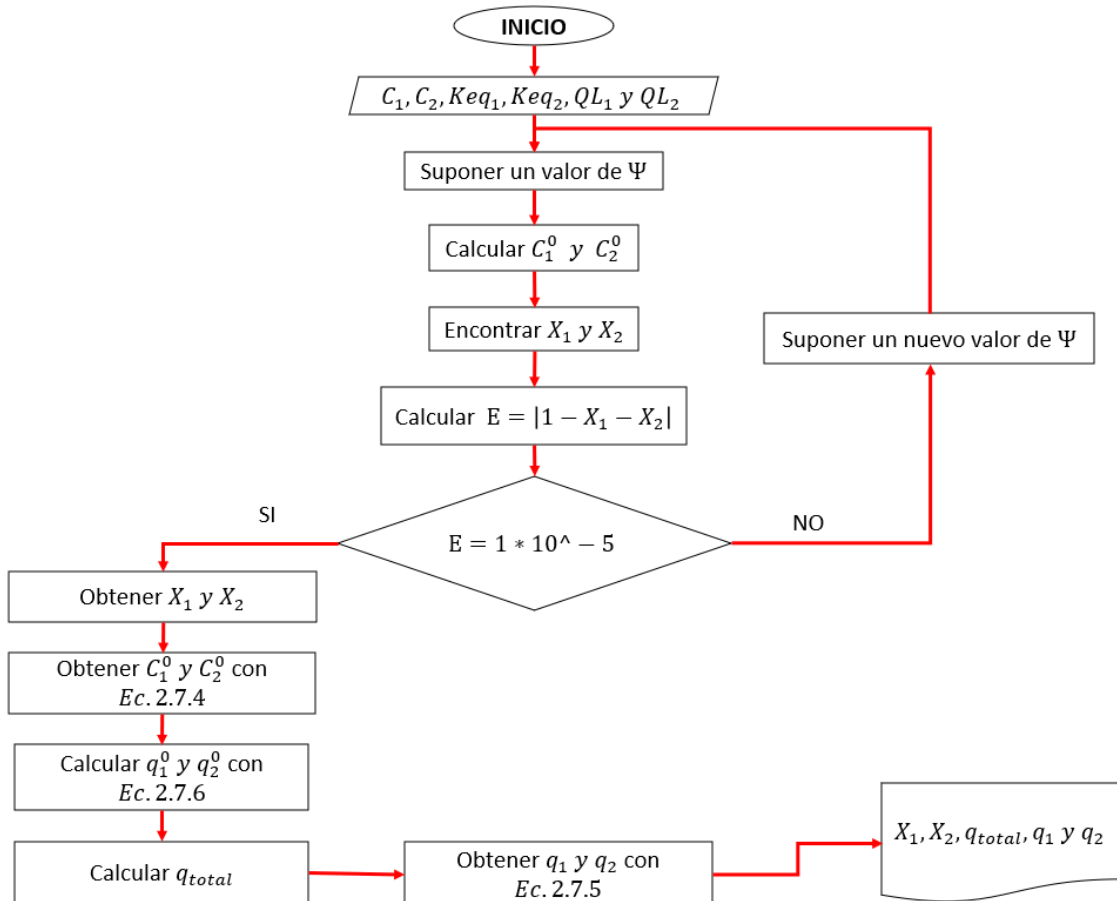


Figura 20. Diagrama de flujo del programa utilizado para ajustar las isothermas estáticas de componentes individuales utilizando el modelo IAST.

6 Resultados y su discusión

En este capítulo se muestran los valores factores de interacción binario y de compresibilidad para las mezclas de gases estudiadas. Posteriormente se presentan los parámetros Q_L , K_{eq} y D_m obtenidos del modelamiento matemático de un adsorbedor empacado con MIL – 53(Al) y su ajuste a las curvas de rompimiento experimentales reportadas. Además, se analiza el efecto que tiene considerar la adsorción de N_2 , en los resultados de coeficiente de difusión molecular de las mezclas reportados por J. Valenzuela [3]. Después se comparan las predicciones de Q_L y K_{eq} de la teoría IAST, contra el modelo de adsorción multicompetente de Langmuir, con la finalidad de validar el modelo propuesto. Finalmente se recrean isothermas de adsorción con los parámetros obtenidos, y se comparan con las reportadas en la literatura.

6.1 Factores de compresibilidad calculados.

Los parámetros de interacción binarios promedios para las mezclas estudiadas, junto al rango empleado para el ajuste, se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Factores de interacción binario promedio.

Mezcla de gases	k_{ij}	Rango de temperatura [K]
$CH_4 - N_2$	-0.081	210 – 273
$CO_2 - N_2$	0.0343	110 – 180
$H_2S - N_2$	0.096	200 – 350
$CH_4 - CO_2$	0.115	150 – 250

Los resultados obtenidos de factor de compresibilidad "Z" a las distintas concentraciones modeladas, se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Resumen de factores de compresibilidad.

Mezcla binaria de gases	Proporción	T [K]	P [bar]	Z
	de gases [%]			
$CO_2 - N_2$	30 – 70	298.15	0.78	0.9989
	35 – 65	298.15	0.78	0.9987
	40 – 60	298.15	0.78	0.9985
	44 – 56	298.15	0.78	0.9983
$CH_4 - N_2$	30 – 70	298.15	0.78	0.9995
	35 – 65	298.15	0.78	0.9994
	40 – 60	298.15	0.78	0.9993
	45 – 55	298.15	0.78	0.9992
$H_2S - N_2$	3 – 97	298.15	0.78	0.9997
	5 – 95	298.15	0.78	0.9996
	8 – 92	298.15	0.78	0.9996
	10 – 90	298.15	0.78	0.9994
$CO_2 - CH_4$	50 – 50	303.15	1	0.9976
	53 – 47	303.15	4	0.9953

Los resultados obtenidos son consistentes con lo reportado en la literatura, por lo que se puede confiar en las predicciones de las propiedades de la mezcla de gases en el adsorbedor [3].

6.2 Adsorción dinámica

Empleando el modelo planteado en la sección de metodología, específicamente las ecuaciones adimensionales 5.2.17 y 5.2.19, con sus correspondientes condiciones iniciales y de frontera, se creó un programa en Mathematica 2.0 siguiendo el diagrama de flujo de la figura 18, para ajustar las curvas de rompimiento experimentales de las mezclas binarias $N_2 - CH_4$, $N_2 - CO_2$ y $N_2 - H_2S$, reportadas por J. Valenzuela [3].

Las Figuras 21, 22 y 23 muestran ejemplos de los ajustes de las curvas de rompimiento de las mezclas reportadas considerando la adsorción de N_2 y sólo tomando en cuenta los efectos difusivos externos en dirección axial. El resto de los ajustes se presentan en el anexo 9.2.

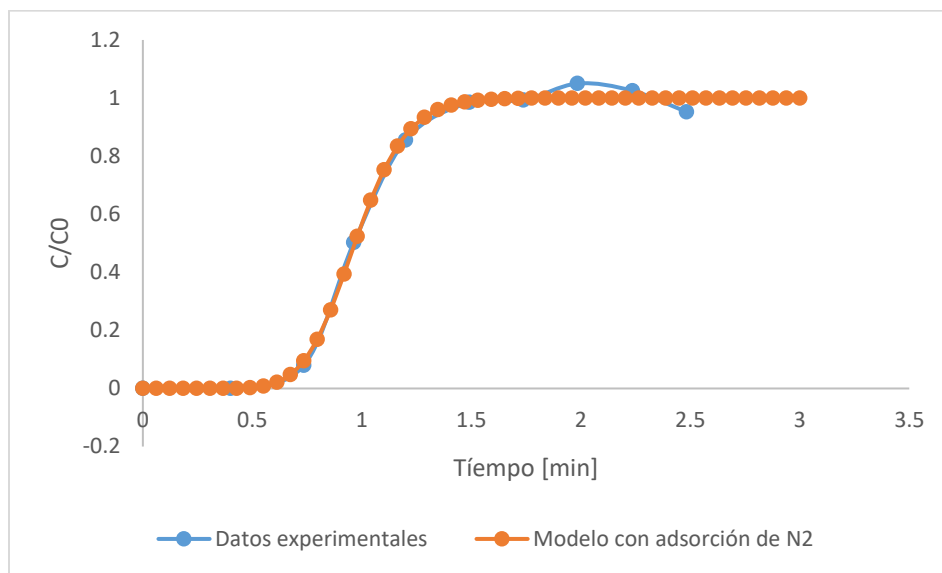


Figura 21. Curvas de rompimiento de CO_2 al 35 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

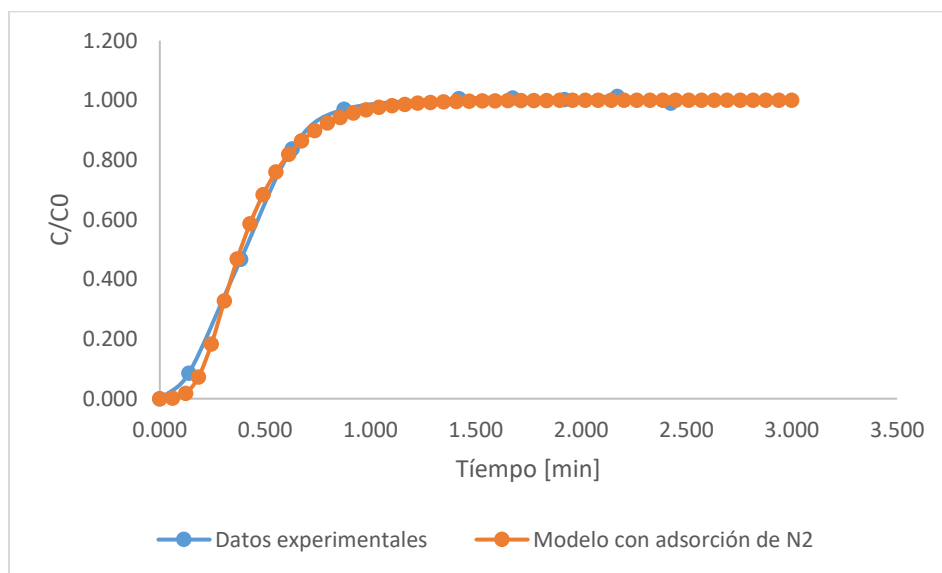


Figura 22. Curvas de rompimiento de CH_4 al 35 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

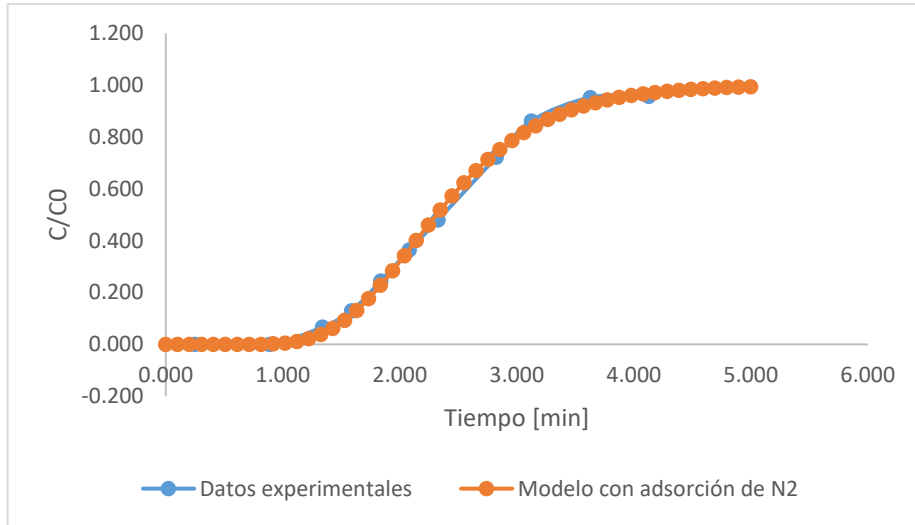


Figura 23. Curvas de rompimiento de H_2S al $10\% V/V$ @ 298.15 K y 0.78 bar

Las figuras 21-23 muestran que el modelo propuesto puede reproducir las curvas de rompimiento experimentales. Para visualizar de mejor forma dichos ajustes, se construyeron las gráficas de paridad, donde se comparan los datos experimentales vs los modelados (figura 24, 25 y 26).

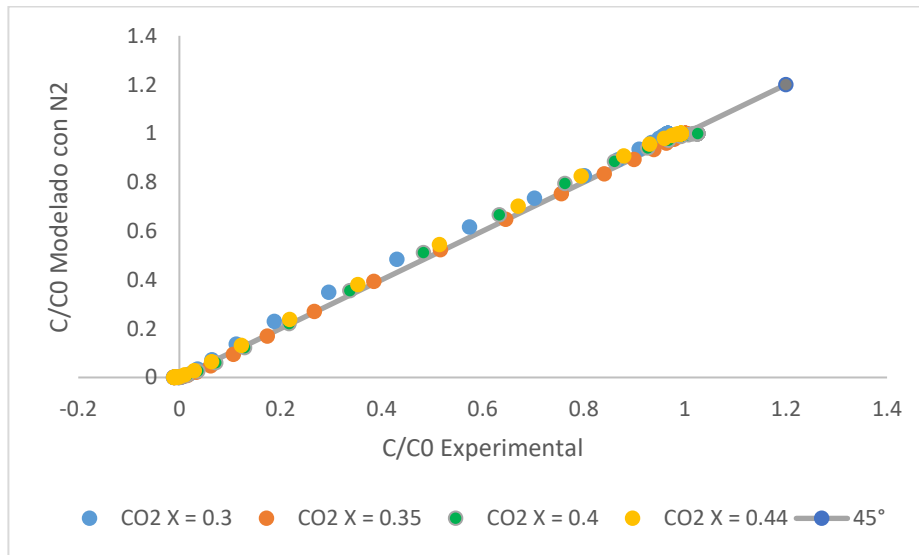


Figura 24. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio de modelo multicomponente con adsorción de N_2 , en la adsorción dinámica de CO_2 @ 298.15 K y 0.78 bar .

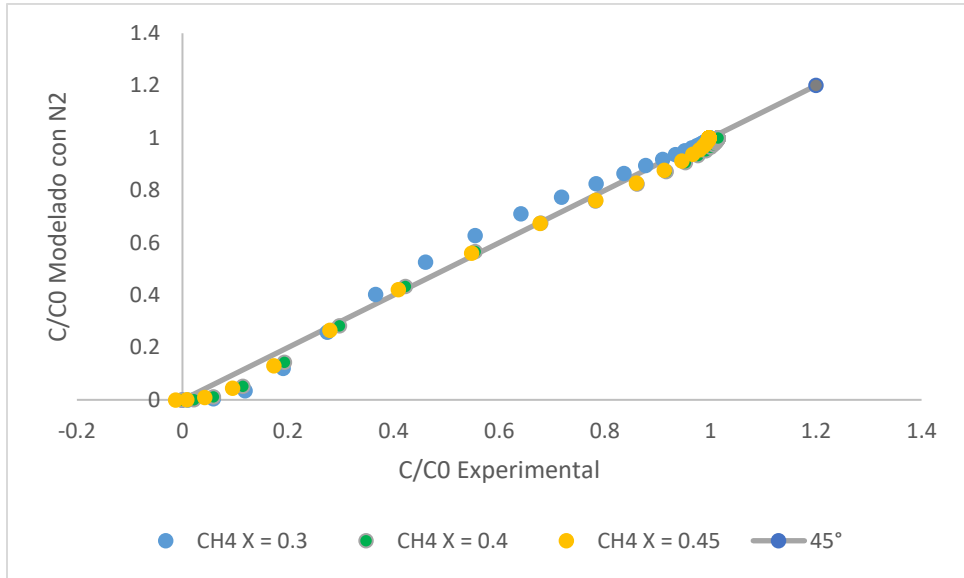


Figura 25. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio de modelo multicomponente con adsorción de N_2 , en la adsorción dinámica de CH_4 @ 298.15 K y 0.78 bar.

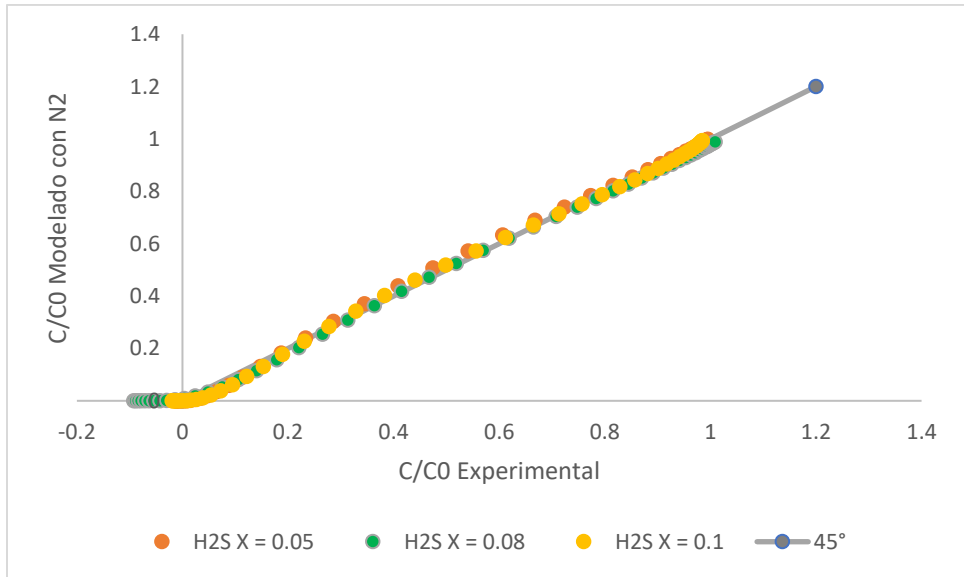


Figura 26. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio de modelo multicomponente con adsorción de N_2 , en la adsorción dinámica de H_2S @ 298.15 K y 0.78 bar.

Algunas curvas de rompimiento experimentales muestran variaciones una vez que alcanzan el valor de $C/C_0 = 1$, esto el autor lo atribuye a errores de medición en el cromatógrafo de gases [3], por lo que no se tomaron en cuenta para calcular el error relativo promedio. El resumen de los errores relativos promedio se muestra en la Tabla 12.

Los valores se encuentran muy cercanos a la línea de 45° , lo que indica un buen ajuste para cada combinación de mezclas. Los puntos de las figuras, especialmente los relacionados con la adsorción de la mezcla $CH_4 - N_2$, muestran una leve forma sinusoidal en torno a la línea central, esto posiblemente se deba a la falta de precisión por número de nodos en el arreglo de mallas en el método numérico.

Para cada corrida de datos se seleccionó un arreglo de 25×100 nodos, correspondientes al tiempo y distancia respectivamente, que fue la configuración más adecuada en relación de precisión vs tiempo de cómputo. En promedio un tiempo de procesamiento de 5 minutos para cada valor específico de Q_{L_i} , K_{eq_i} y D_{m_i} en una computadora con especificaciones expuestas en el anexo.

En la Tabla 11 se muestra el resumen de los parámetros Q_{L_i} , K_{eq_i} y D_{m_i} para las distintas proporciones de gases al inicio del adsorbedor.

Tabla 11. Valores de Q_{Li} , K_{eqi} , D_{mi} y ARE de la adsorción dinámica de CO_2 , CH_4 y H_2S @ 298.15 K y 0.78 bar, utilizando el modelo de adsorción binaria.

Adsorción dinámica de CO_2				
Fracción molar	$Q_{Li} \left(\frac{kgmol}{kg} \right) \times 10$	$K_{eqi} \left(\frac{m^3}{kgmol} \right)$	$D_{mi} \left(\frac{m^2}{s} \right) \times 10^6$	ARE [%]
0.30	3.1	8.47	4.78	0.871
0.35	3.1	8.47	4.25	0.207
0.40	3.1	8.47	2.9	1.281
0.44	3.1	8.47	2.3	1.438
Adsorción dinámica de CH_4				
Fracción molar	$Q_{Li} \left(\frac{kgmol}{kg} \right) \times 10$	$K_{eqi} \left(\frac{m^3}{kgmol} \right)$	$D_{mi} \left(\frac{m^2}{s} \right) \times 10^6$	ARE [%]
0.30	4.16	2.79	42.2	4.101
0.35	4.13	2.78	28.9	3.583
0.40	4.18	2.79	23.7	4.041
0.45	4.2	2.78	21.6	2.390
Adsorción dinámica de H_2S				
Fracción molar	$Q_{Li} \left(\frac{kgmol}{kg} \right) \times 10$	$K_{eqi} \left(\frac{m^3}{kgmol} \right)$	$D_{mi} \left(\frac{m^2}{s} \right) \times 10^6$	ARE [%]
0.03	5.01	12.76	9.9	4.380
0.05	5.0	12.77	6.6	1.231
0.08	5.01	12.78	10.9	1.135
0.10	5.0	12.76	8.7	2.070

Los ajustes obtenidos en las curvas de rompimiento fueron buenos dado que presentan errores menores al 5 %. Los valores de las constantes de equilibrio K_{eq} son coherentes, dado que las magnitudes obtenidas son en orden descendente H_2S , CO_2 y CH_4 , lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura [6].

Por otro lado, las magnitudes de capacidad máxima de monocapa (Q_L) obtenidas presentan el siguiente orden: $H_2S > CH_4 > CO_2$, lo cual no coincide con los valores reportados de Q_L en experimentos estáticos que es: $H_2S > CO_2 > CH_4$. Las causas de estas diferencias pueden deberse a los siguientes factores:

1. Diámetros cinéticos: Si analizamos los diámetros cinéticos de las moléculas adsorbidas ($H_2S = 0.36 \text{ nm}$, $CH_4 = 0.39 \text{ nm}$ y $CO_2 = 0.33 \text{ nm}$), la cantidad máxima de monocapa para el H_2S y CO_2 , es correcto porque ambas moléculas ocupan el mismo sitio de adsorción ($\mu_2 - OH$) y el H_2S al tener mayor tamaño, debe tener un mayor valor de Q_L .
2. Impedimento estérico: Las dimensiones de los poros de la estructura limitan el acceso al tránsito de la molécula de metano, lo que puede limitar la adsorción.
3. Limitaciones del modelo de adsorción: Dado que el modelo de Langmuir considera la competencia en el mismo sitio de adsorción, y el metano no tiene un sitio específico de adsorción, lo que repercute en la predicción de los parámetros.

6.3 Análisis de los resultados de coeficientes de difusión molecular (D_{m_i})

Los valores del D_{m_i} presentan magnitudes coherentes con lo esperado. El valor de D_{m_i} del CH_4 presenta valores en un orden superior con respecto a los obtenidos para H_2S y CO_2 asociándose a las interacciones intermoleculares de baja intensidad (no presenta momentos polares). Por otro lado, los valores encontrados para el H_2S y CO_2 son menores, ya que ambos presentan momentos polares altos de $9.8(10^{-40})$ y $13.71(10^{-40}) \text{ cm}^2$, siendo el H_2S el que presenta en proporción (concentración vs D_{m_i}) el menor valor de coeficiente de difusión, dado que tiene un mayor momento polar, así como interacciones entre los hidrógenos y el azufre de las moléculas circundantes (aproximadamente $1-2 \text{ kJ/mol}$), lo que interfiere con el transporte de las moléculas.

El método utilizado para modelar adsorbedores tal y como se explica en la sección de antecedentes (sección 2.9), no considera el cálculo de D_{m_i} , estos son obtenidos de la literatura o calculados de forma experimental. La ventaja del método propuesto por J. Valenzuela [3], y en este trabajo, es que se pueden ajustar dichos valores a la par de los parámetros de adsorción.

La comparación entre los valores de D_{m_i} para la adsorción binaria de gases, contra los presentados para un modelo de un solo componente se muestran en las Figuras 27-29.

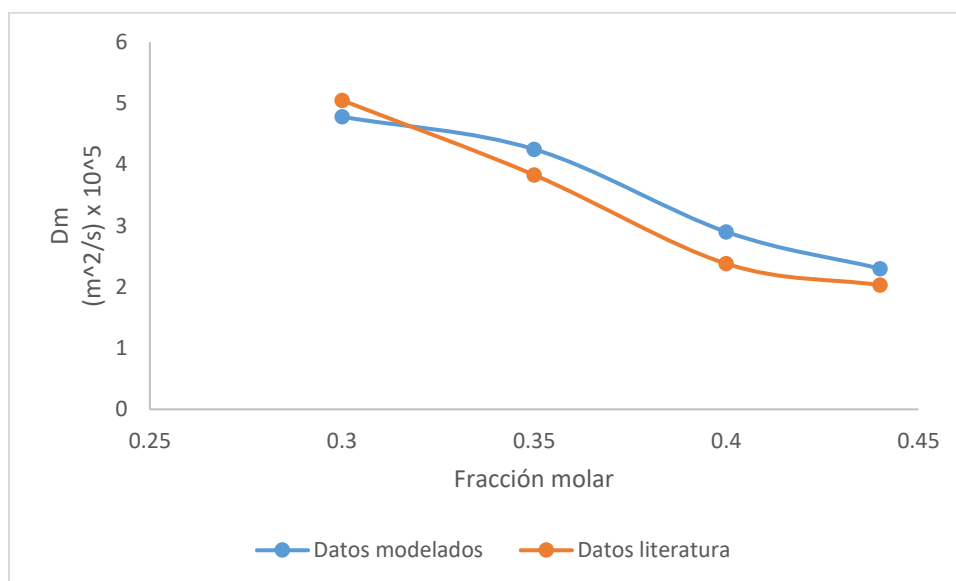


Figura 27. Comparación de valores de D_{m_i} para adsorción de la mezcla $CO_2 - N_2$ vs adsorción de CO_2 , @ 298.15 K y 0.78 bar.

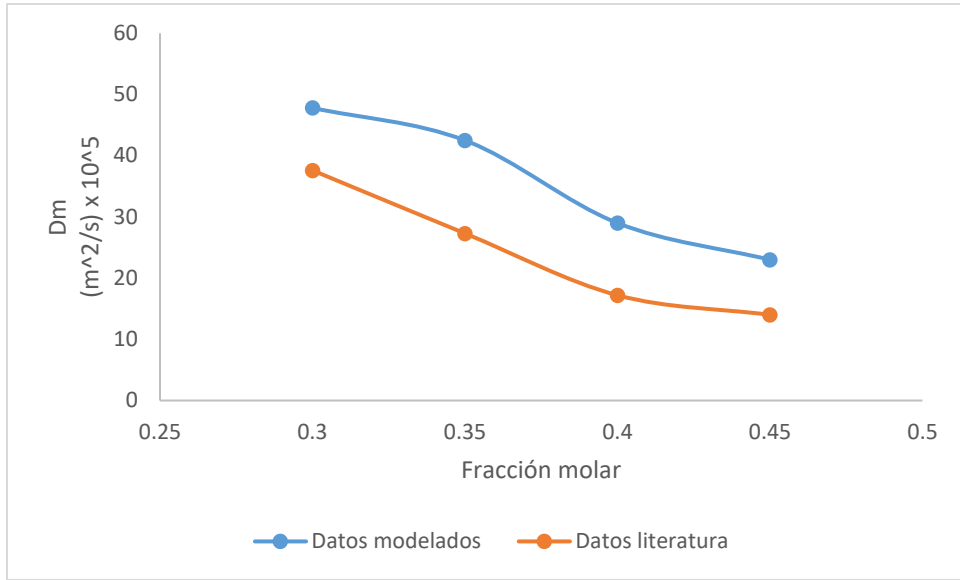


Figura 28. Comparación de valores de D_{m_i} para adsorción de la mezcla $CH_4 - N_2$ vs adsorción de CH_4 , @ 298.15 K y 0.78 bar.

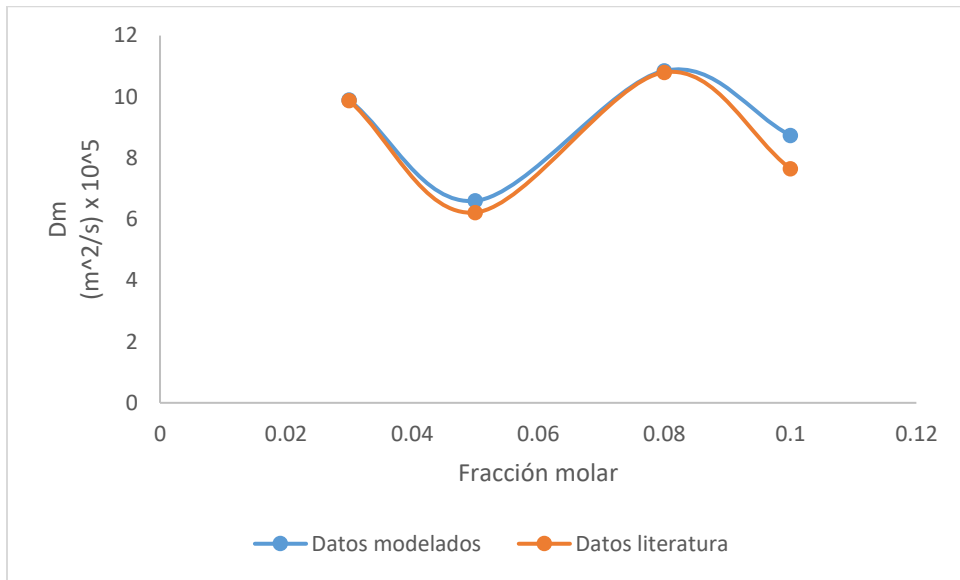


Figura 29. Comparación de valores de D_{m_i} para adsorción de la mezcla $H_2S - N_2$ vs adsorción de H_2S , @ 298.15 K y 0.78 bar.

La relación entre coeficientes de difusión molecular y fracción molar de las mezclas $CO_2 - N_2$ y $CH_4 - N_2$, presenta una relación descendente, es decir a mayor concentración inicial

del gas no diluido (CO_2 y CH_4) menor es el valor de D_{m_i} , esto se debe a que, al aumentar la concentración, las moléculas de estos gases interactúan entre sí, lo que disminuye la velocidad de transporte en el lecho del adsorbedor. El caso de la mezcla $H_2S - N_2$ presenta un comportamiento distinto, presentando 2 máximos, esto se puede atribuir a que en ciertas concentraciones se puede formar de un dímero de H_2S , lo que repercute en la velocidad de difusión de la mezcla.

Por otro lado, los resultados muestran que la inclusión del modelo de adsorción multicomponente incrementa los valores del coeficiente de difusión molecular. Esto se relaciona con la competencia de sitios donde el N_2 , que es el gas que se encuentra en mayor concentración evita que las especies H_2S , CH_4 y CO_2 , ocupen los sitios de adsorción, lo que disminuye la resistencia al transporte de a, la especie. Esto se demuestra analizando el incremento presentado en cada mezcla, entre menor sea la diferencia entre las K_{eq} , mayor es el aumento en el coeficiente de difusión molecular.

6.4 Validación del modelo con curvas de rompimiento de mezclas $CO_2 - CH_4$ reportadas en la literatura

L. Gomez et al. [15], N. Heymans et al. [6], y A. Ferreira et al. [11], presentaron estudios similares al expuesto en esta tesis, las dimensiones de los adsorbedores y sus condiciones de operación se muestran en la tabla 7.

L. Gomez et al. [15], emplearon un pequeño adsorbedor con 1.6 g de $MIL - 53(Al)$ para estudiar la adsorción mezclas binarias equimolares de $CO_2 - CH_4$, a distintos flujos de gas (Q), tamaño de partícula y presión de operación.

Las figuras 30, 31 y 32 muestran la comparación de las curvas de rompimiento a distintos flujos modelados en este trabajo vs los reportados experimentalmente por L. Gomez et al [15].

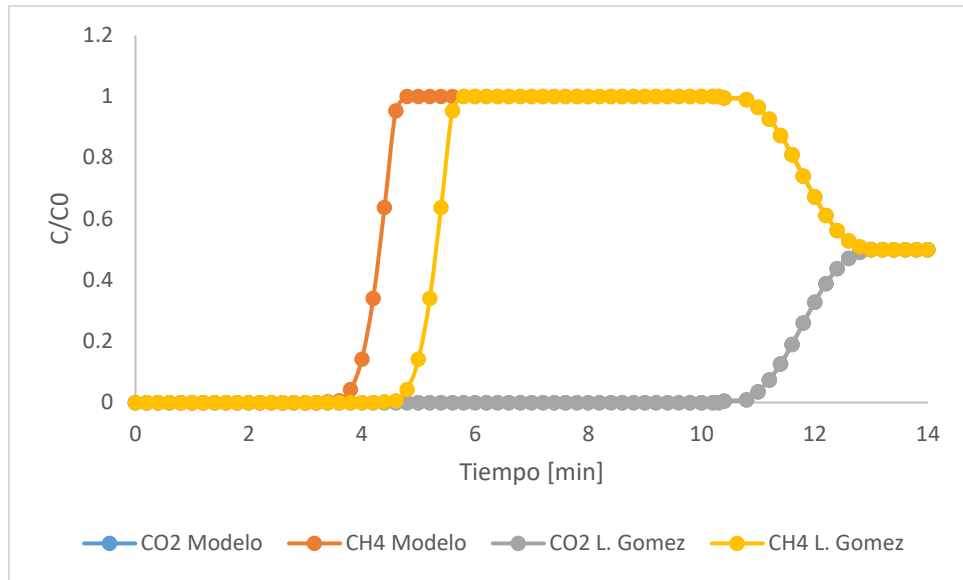


Figura 30. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$, a flujo de $10 [mL/min]$, @ $294.15 K$ y $2 bar$.

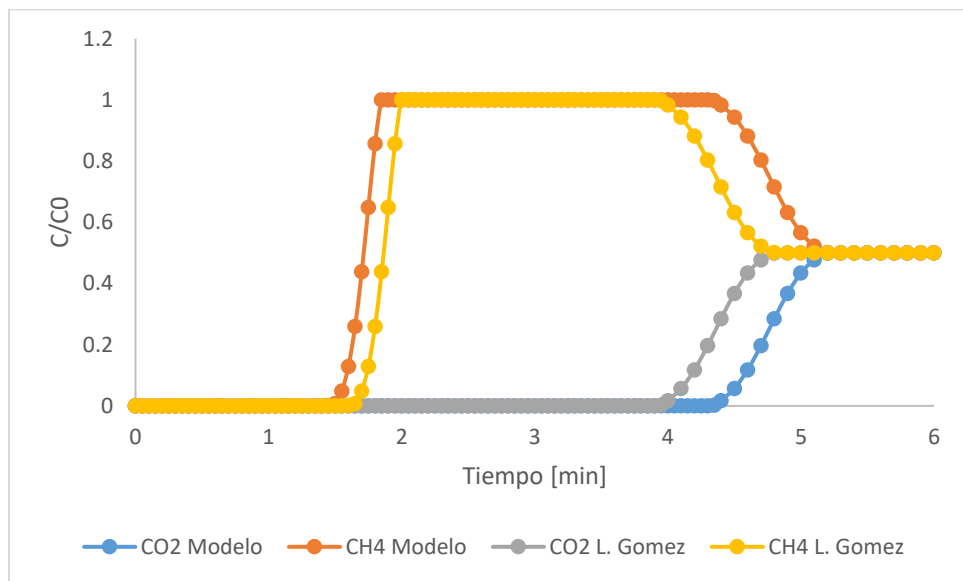


Figura 31. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$, a flujo de $25 [mL/min]$, @ $294.15 K$ y $2 bar$.

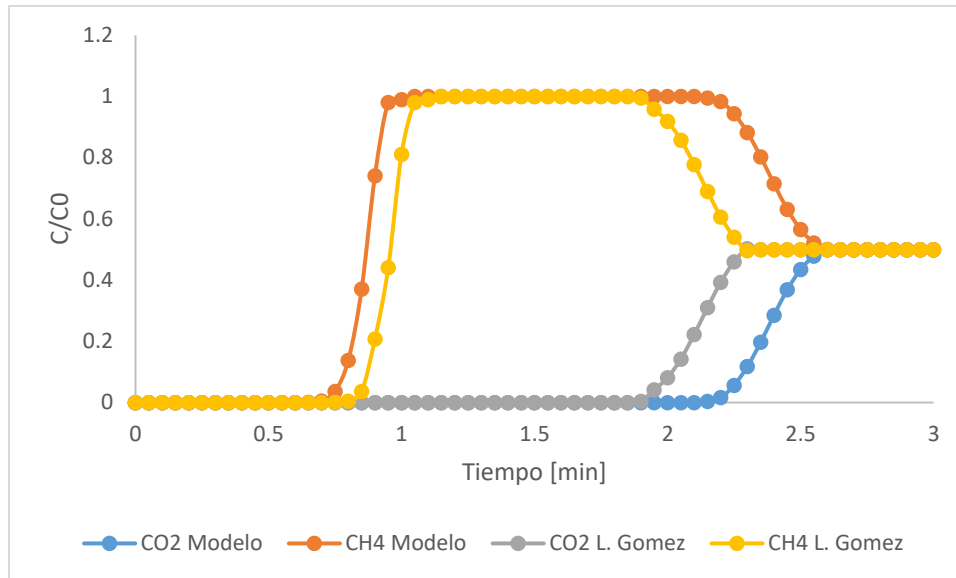


Figura 32. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$, a flujo de $50 [mL/min]$, @ $294.15 K$ y $2 bar$.

Las curvas de rompimiento simuladas son considerablemente cercanas a las obtenidas experimentalmente por L. Gomez et al. [15], las variaciones se deben a que nuestro modelo no considera la difusión interna y los efectos térmicos. La resistencia a la difusión interna provoca que las curvas de ambos gases tengan un mayor tiempo de rompimiento y la que la pendiente de la curva disminuya, dado que el gas demora más en saturar el lecho. Por otro lado, la adsorción aumenta la temperatura de la $MIL - 53(Al)$, lo que a la vez disminuye los valores de K_{eq} y Q_L de ambas especies, y al mismo tiempo aumenta los valores de D_m , lo que reduce el tiempo de rompimiento y aumenta la pendiente de la curva, Luis G. et al. [15], reporta que para flujos de $10 [mL/min]$, $25 [mL/min]$ y $50 [mL/min]$, se alcanzan temperaturas máximas de $375 K$, $385 K$ y $392 K$ respectivamente. Ambos efectos son opuestos por lo que se necesita analizar qué efecto tiene mayor importancia en cada gas. Las curvas modeladas para CH_4 muestran tiempos de rompimiento menores a los experimentales, y las aproximaciones mejoran a medida que el flujo aumenta, lo opuesto a lo mostrado con el CO_2 , es decir los tiempos de rompimiento son mayores a los experimentales y los ajustes son mejores a menor flujo.

Si usamos las ecuaciones 2.2.1 y 2.2.2, propuestas por A. Boutin et al. [4], podemos saber que la adsorción del CO_2 es más sensible a los cambios de temperatura que la del CH_4 , lo que explica porque a flujos pequeños los valores modelados se aproximan a los datos experimentales. Por otro lado N. Heymans et al. [6], y A. Ferreira et al. [11], emplearon adsorbentes más grandes (con 200 g y 52.3 g de MOF respectivamente) por lo que los efectos de la difusión de masa interna, transferencia de energía y caída de presión quedan en evidencia, ya que, al simular sus datos experimentales, tal y como lo muestran las figuras 33 y 34, se presentan mayores tiempos de rompimiento en ambos gases y una mayor pendiente en la forma de las curvas. La adsorción es un proceso exotérmico, por lo que la temperatura del adsorbente se incrementa considerablemente (hasta 100 °C en este caso [11]), lo que a su vez disminuye la capacidad de adsorción de la MIL – 53(Al), esto provoca que el tiempo de rompimiento obtenido por el modelo sea mayor que el experimental. Por otro lado, si solo se analiza los efectos de difusión en los poros y la caída de presión, el modelo debería calcular un mayor tiempo de rompimiento, en comparación a los datos experimentales. Al comparar ambos fenómenos se puede concluir, que los efectos térmicos tienen un mayor impacto en el sistema, por lo que deben ser los primeros en ser considerados al elaborar un modelo más robusto.

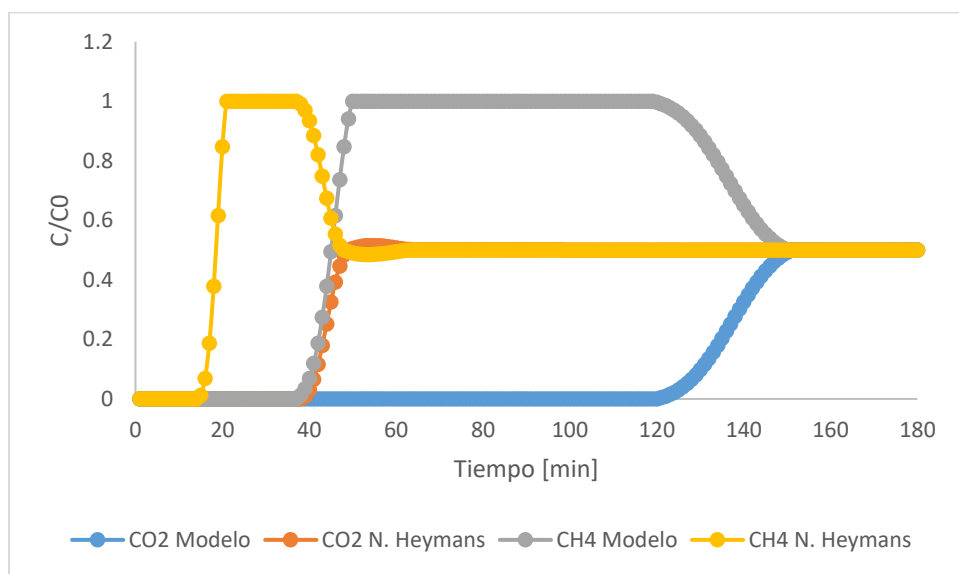


Figura 33. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$ reportados por N. Heymans, a flujo de 80 [mL/min], @ 294.15 K y 1 bar [6].

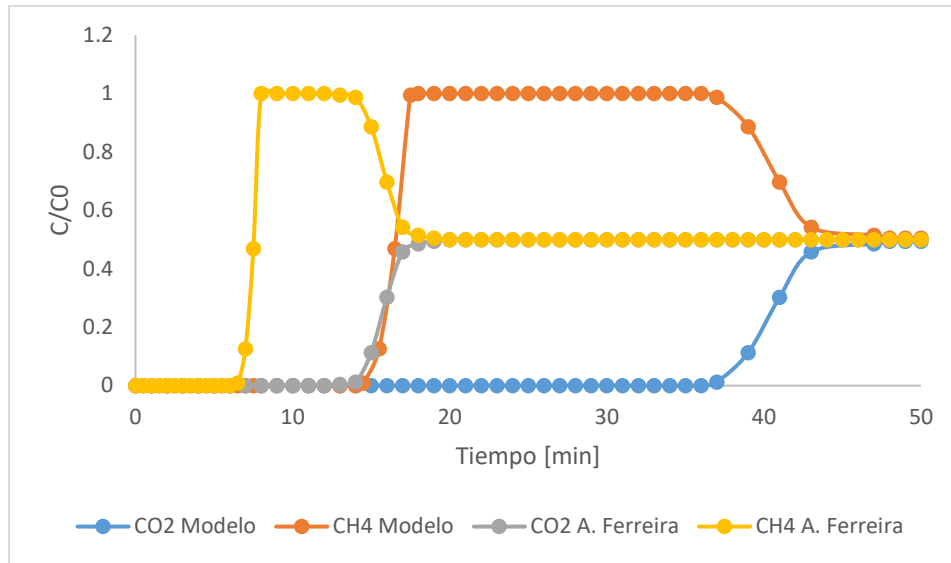


Figura 34. Comparación de curvas de rompimiento de mezcla equimolar de $CO_2 - CH_4$ reportados por A. Ferreira, a flujo de $50 [mL/min]$, @ $294.15 K$ y $4 bar$ [11].

6.5 Comparación del modelo multicomponente de Langmuir respecto al IAST

Como se explicó en los antecedentes (sección 2.9) el procedimiento usual para modelar un adsorbedor, emplea la teoría IAST para calcular los parámetros de adsorción de mezclas. Sin embargo, el modelo planteado en esta tesis utiliza el modelo multicomponente de Langmuir, debido a que se puede incluir de forma directa en las ecuaciones diferenciales parciales de este modelo, sin necesidad de un ajuste de parámetros previo.

Para verificar si ambos métodos calculan valores cercanos, se creó un programa basado en el diagrama de flujo de la Figura 20, y se comparó con el modelo multicomponente de Langmuir. La figura 35 muestra los resultados obtenidos, para la mezcla $CH_4 - N_2$, donde se utilizaron los parámetros reportados por P. Mishra et al. [13], para CH_4 y los parámetros de B. Camacho et al. [7], para N_2 .

Por otro lado, en la figura 36, se presentan las isothermas estáticas, para la mezcla $CO_2 - CH_4$, utilizando los parámetros reportados por A. Boutin et al [4].

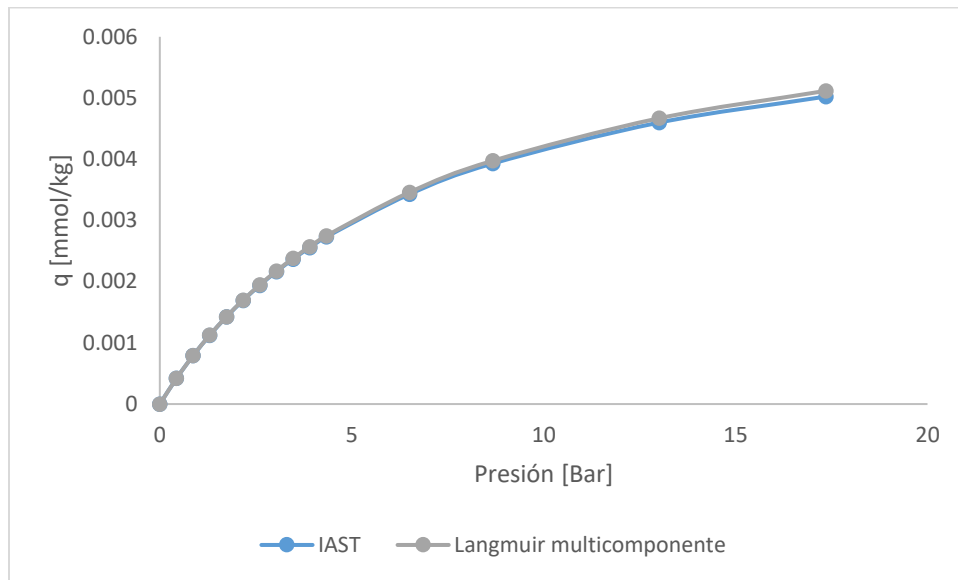


Figura 35. Comparación de isothermas estáticas de CH_4 en presencia de N_2 , empleando los modelos IAST y adsorción multicomponente de Langmuir, a 298.15 K.

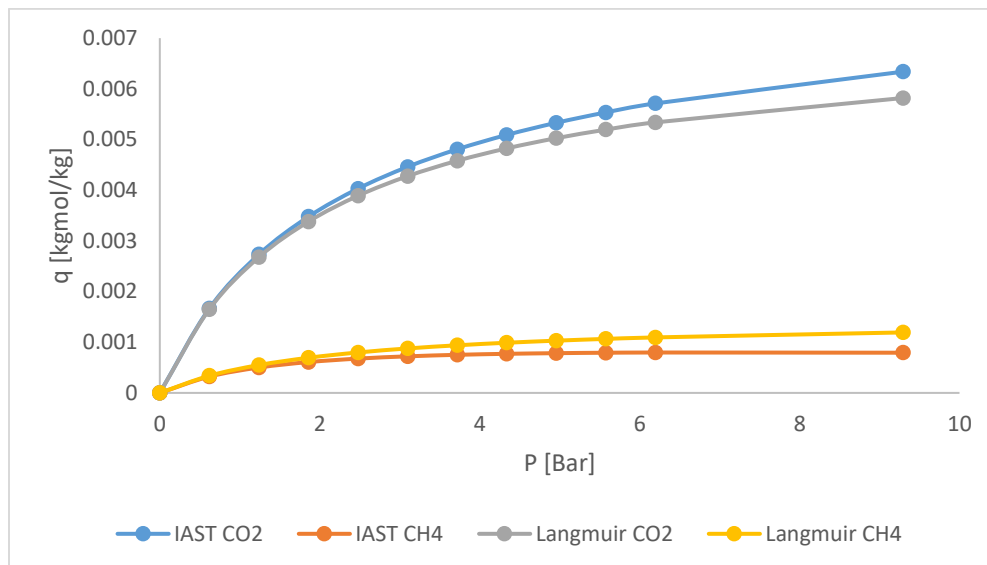


Figura 36. Comparación de isothermas estáticas de CH_4 y CO_2 , empleando los modelos IAST y adsorción multicomponente de Langmuir, a 298.15 K.

La primera mezcla, dado que la adsorción de N_2 es muy pequeña, la aproximación empleando ambos métodos es prácticamente la misma. Por otro lado, la mezcla $CO_2 - CH_4$, muestran excelentes aproximaciones (con errores menores al 1 %) a presiones menores de 3 bar, siendo el modelo IAST el que presenta menores valores.

6.6 Comparación de isotermas estáticas

Los valores obtenidos de K_{eq_i} y Q_{L_i} obtenidos con el modelo de adsorción dinámica de mezclas binarias, se utilizan para trazar las isotermas de adsorción del CO_2 , CH_4 y H_2S a diferentes concentraciones y compararlas con las reportadas por distintos autores (figuras 37, 38 y 39) [3][4][6][7][13].

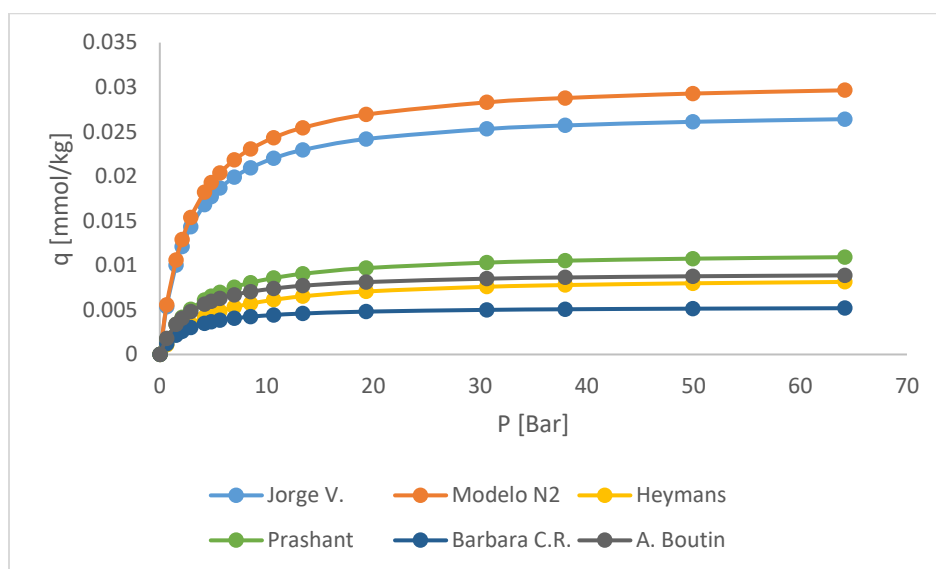


Figura 37. Comparación de la isoterma de CO_2 obtenida con el modelo multicomponente, con los reportados en la literatura.

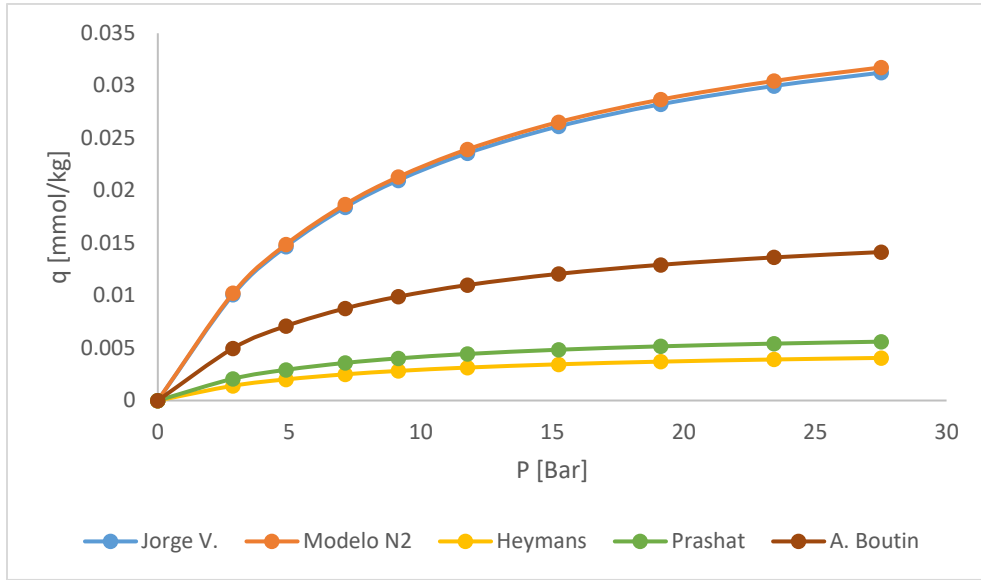


Figura 38. Comparación de la isoterma de CH₄ obtenida con el modelo multicomponente, con los reportados en la literatura.

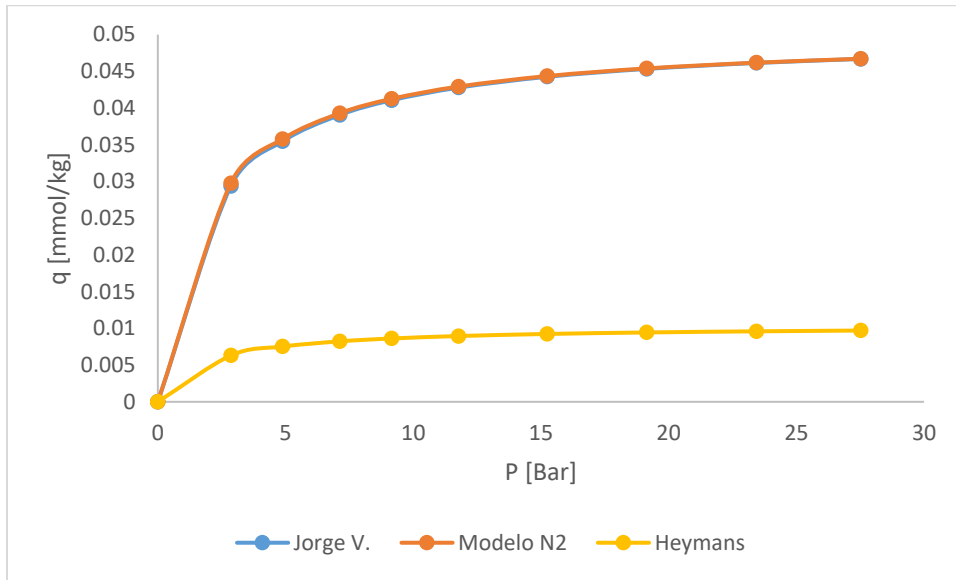


Figura 39. Comparación de la isoterma de H₂S obtenida con el modelo multicomponente, con los reportados en la literatura.

Las isothermas muestran variaciones considerables, dado que los valores de K_{eq} obtenidos por el modelo son muy similares a los reportados por la literatura, la diferencia radica en el parámetro Q_L .

La diferencia entre los valores de Q_L obtenidos por J. Valenzuela [3] y por este modelo, tienen grandes diferencias con los datos reportados por la literatura debido a:

1. Las condiciones de pretratamiento para la muestra MIL – 53(AI) utilizadas por J. Valenzuela son considerablemente más severas que los demás autores, 300°C a condiciones de vacío (10^{-3} bar) durante 12 horas (Tabla 5), lo que incrementa la cantidad de poros disponibles, y altera las dimensiones de éstos.
2. Dado que la medición de adsorción dinámica se realizó a baja presión (0.78 bar), los parámetros obtenidos se ubican en la región creciente de la isoterma estática, lo que incrementa el parámetro Q_L .

7 Conclusiones

- Con el modelo de adsorción propuesto en este trabajo, se puede calcular correctamente curvas de adsorción en micro-adsorbedores (con masa en torno a 1-2 g) para mezclas binarias.
- La metodología utilizada en este trabajo posee la ventaja de calcular los parámetros de adsorción (K_{eq} y Q_L para el modelo de Langmuir) y el coeficiente de difusión molecular D_m , lo que corresponde una gran ventaja experimental, en el diseño de adsorbedores.
- Al considerar que la adsorción de la mezcla de gases puede ser descrita con la ecuación competitiva de Langmuir (Ec. 2.6.5), las predicciones de los valores de D_m aumentan en comparación con las reportadas por J. Valenzuela.
- En el caso de la *MIL – 53(Al)* las condiciones de pretratamiento del material afectan la adsorción de los gases.
- Los efectos térmicos son los que más repercuten en la predicción de los valores del sistema.
- A bajas presiones el uso de la ecuación de adsorción competitiva de Langmuir, arroja valores cercanos a los obtenidos con la teoría IAST, lo que corresponde una ventaja sobre la metodología usual.

8 Referencias

- [1] I. G. Fernández, “Aplicación de materiales nanoestructurados metal-orgánicos (MOFs) en procesos de adsorción y catálisis heterogénea,” tesis doctoral, Universidad de Oviedo, 2015.
- [2] M. Jose, M. Daniel, and L. Diogo, “Structural Transitions in the MIL-53 (Al) metal-Organic Framework Upon Cryogenic Hydrogen Adsorption,” *J. Phys. Chem.*, vol. 53, p. 37, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06861.
- [3] J. Valenzuela, “Propiedades de adsorción-desorción de CO₂, CH₄ Y H₂S utilizando estructuras MOF MIL-53 (Al) para el mejoramiento de biogás,” tesis de maestría, Universidad Nacional Autonoma de México, Ciudad de México, 2020.
- [4] A. Boutin, F. X. Coudert, M. A. Springuel-Huet, A. V. Neimark, G. Férey, and A. H. Fuchs, “The behavior of flexible MIL-53(Al) upon CH₄ and CO₂ adsorption,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 50, pp. 22237–22244, 2010, doi: 10.1021/jp108710h.
- [5] L. Hamon *et al.*, “Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks at room temperature,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 25, pp. 8775–8777, 2009, doi: 10.1021/ja901587t.
- [6] N. Heymans, S. Vaesen, and G. De Weireld, “A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53 (Al),” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 154, pp. 93–99, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.10.020.
- [7] B. C. R. Camacho, R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves, and J. P. B. Mota, “Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53(Al) metal organic framework,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 141, pp. 150–159, 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2014.11.040.
- [8] M. D. Donohue and G. L. Aranovich, “Classification of Gibbs adsorption isotherms,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, pp. 137–152, 1998, doi: 10.1016/S0001-

8686(98)00044-X.

- [9] N. Alvarez, "Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogás," Universidad de Oviedo, tesis doctoral, 2016.
- [10] S. Gasparin *et al.*, "Numerical schemes for the solution of non-linear moisture transfer in porous materials : implicit or explicit ?," *HAL Arch.*, vol. 4, p. 35, 2017.
- [11] A. F. P. Ferreira, A. M. Ribeiro, S. Kulaç, and A. E. Rodrigues, "Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al)," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 124, pp. 79–95, 2015, doi: 10.1016/j.ces.2014.06.014.
- [12] G. A. G. Martinez, "Captura de CO₂ en el material MIL-53(Al): La influencia de la pre-adsorción de alcoholes," tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [13] P. Mishra, H. P. Uppara, B. Mandal, and S. Gumma, "Adsorption and separation of carbon dioxide using MIL-53(Al) metal-organic framework," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 51, pp. 19747–19753, 2014, doi: 10.1021/ie5006146.
- [14] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [15] L. F. Gomez, R. Zacharia, P. Bénard, and R. Chahine, "Simulation of binary CO₂/CH₄ mixture breakthrough profiles in mil-53 (al)," *J. Nanomater.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/439382.
- [16] Naciones Unidas/CEPAL, "La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: una oportunidad para América Latina y el Caribe. Objetivos, metas e indicadores mundiales," Santiago de Chile, 2018.
- [17] A. Myles, *Summary for Policymakers. In: Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 32 pp.*, 1st ed. Ginebra: IPCC,

2018.

- [18] United Nations Environment Programme, "The emissions gap report 2018," Nairobi, 2018.
- [19] C. Kauffmann and C. T. Less, "Corporate Greenhouse Gas Emission Reporting - A Stocktaking of Government Schemes," *OECD Work. Pap. Int. Invest.*, p. 75, 2012, doi: 10.1787/5k97g3x674lq-en.
- [20] M. A. El-SHARKAWY, "Global warming: causes and impacts on agroecosystems productivity and food security with emphasis on cassava comparative advantage in the tropics/subtropics," *Photosynthetica*, vol. 52, no. X, pp. 1–18, 2014.
- [21] L. E. Erickson and G. Brase, "Paris Agreement on Climate Change," Paris, 2019. doi: 10.1201/9781351116589-2.
- [22] P. G. Kougias and I. Angelidaki, "Biogas and its opportunities — A review," *Environ. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 3, 2018.
- [23] Cámara de Diputados México, *Energy Transition Law*, vol. Single Cha. 2015, pp. 1–40.
- [24] I. Vera-Romero, M. Estrada-Jaramillo, C. González-Vera, M. tejeda-Jiménez, X. López-Andrade, and A. Ortiz-Soriano, "Biogás como una fuente alternativa de energía primaria para el Estado de Jalisco, México," *Ing. Investig. y Tecnol.*, vol. XVII, no. 3, pp. 307–320, 2017, [Online]. Available: <http://www.scielo.org.mx/pdf/iit/v18n3/1405-7743-iit-18-03-00307.pdf>.
- [25] J. A. A. Venegas Venegas, S. E. Medina Cuéllar, F. Guevara Hernández, and J. A. Castellanos Suárez, "Biogás: situación actual, potencial de generación en granjas porcinas y beneficios ambientales en Puebla," *Rev. Mex. Ciencias Agrícolas*, vol. 8, no. 4, p. 1001, 2017, doi: 10.29312/remexca.v8i4.24.
- [26] V.-R. Iván, M.-R. José, E.-J. Melitón, and O.-S. Agustina, "Potencial de generación de biogás y energía eléctrica Parte I: excretas de ganado bovino y porcino," *Ing.*

- Investig. y Tecnol.*, vol. 15, no. 3, pp. 429–436, 2014, doi: 10.1016/s1405-7743(14)70352-x.
- [27] H. H. Schobert and K. Smith, “Renewable Energy from Biomass,” *Energy Soc.*, pp. 599–634, 2020, doi: 10.1201/b16677-35.
- [28] I. Homer and V. Maria, “Biogas production,” Santiago de Chile, 2017.
- [29] M. S. Shafeeyan, W. M. A. Wan Daud, and A. Shamiri, “A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no. 5, pp. 961–988, 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2013.08.018.
- [30] X. Zhang, W. Li, and A. Lu, “Designed porous carbon materials for efficient CO₂ adsorption and separation,” *New Carbon Mater.*, vol. 30, no. 6, pp. 481–501, 2015, doi: 10.1016/S1872-5805(15)60203-7.
- [31] J. Silvestre Albero, A. Silvestre Albero, M. Casco, and F. Rodríguez Reinoso, “Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂,” *An. la Real Soc. Española Química*, vol. 110, no. 1, pp. 30–34, 2014.
- [32] C. J. Rhodes, “Properties and applications of zeolites,” *Sci. Prog.*, vol. 93, pp. 223–284, 2010, doi: 10.3184/003685010X12800828155007.
- [33] C. De Wu, “Crystal Engineering of Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis,” *Sel. Nanocatalysts Nanosci. Concepts Heterog. Homog. Catal.*, pp. 271–298, 2011, doi: 10.1002/9783527635689.ch8.
- [34] H. Yi *et al.*, “Adsorption separation of CO₂, CH₄, and N₂ on microwave activated carbon,” *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, no. February, pp. 635–642, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.050.
- [35] M. L. Foo, R. Matsuda, and S. Kitagawa, “Functional Hybrid Porous Coordination Polymers,” *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 310–322, 2014.
- [36] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “The chemistry and applications of metal-organic frameworks,” *Science (80-.)*, vol. 341, no. 6149, 2013,

doi: 10.1126/science.1230444.

- [37] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: A new class of porous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 3–14, 2004, doi: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034.
- [38] S. Sorribas and C. Téllez, "MOFs : Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes MOFs : Properties and application in more efficient separations," *Grup. Español Carbón*, vol. 41, pp. 19–22, 2016.
- [39] D. A. Alvarado, "Adsorción de CO₂ MOF tipo Hoftman de Hierro y Platino," tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2020.
- [40] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003, doi: 10.1038/nature01650.
- [41] F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J. M. Grenèche, I. Margiolaki, and G. Férey, "Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks," *Chem. Commun.*, vol. 12, no. 39, pp. 4732–4734, 2008, doi: 10.1039/b809419e.
- [42] N. C. Burtch, H. Jasuja, and K. S. Walton, "Water stability and adsorption in metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 20, pp. 10575–10612, 2014, doi: 10.1021/cr5002589.
- [43] M. Kubo, A. Shimojima, and T. Okubo, "Effect of lithium doping into MIL-53(Al) through thermal decomposition of anion species on hydrogen adsorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 18, pp. 10260–10265, 2012, doi: 10.1021/jp211029y.
- [44] A. Zárate *et al.*, "CO₂ capture under humid conditions in NH₂-MIL-53(Al): The influence of the amine functional group," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 12, pp. 9978–9983, 2016, doi: 10.1039/c5ra26517g.
- [45] M. A. Merino Rodarte, "Ecodiseño de un sistema de remoción de sulfuro de

hidrógeno en un biodigestor pecuario,” Centro de investigación en materiales avanzados, 2017.

- [46] T. R. C. Van Assche, G. V. Baron, and J. F. M. Denayer, “An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior,” *Adsorption*, vol. 24, no. 6, pp. 517–530, 2018, doi: 10.1007/s10450-018-9962-1.
- [47] G. C. Ortega, “Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular,” *Prospectiva*, vol. 11, no. 1, p. 66, 2013, doi: 10.15665/rp.v11i1.28.
- [48] M. Alan and P. John, “Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption,” *Biophysics (Oxf)*, vol. 9, no. 3, pp. 316–321, 1964.
- [49] G. Santori, M. Luberti, and H. Ahn, “Ideal adsorbed solution theory solved with direct search minimisation,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 71, pp. 235–240, 2014, doi: 10.1016/j.compchemeng.2014.07.027.
- [50] J. O. Valderrama, “The state of the cubic equations of state,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1603–1618, 2003, doi: 10.1021/ie020447b.
- [51] J. S. Lopez-Echeverry, S. Reif-Acherman, and E. Araujo-Lopez, “Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 447, pp. 39–71, 2017, doi: 10.1016/j.fluid.2017.05.007.
- [52] G. M. Kremer, “The Chapman-Enskog Method,” in *An Introduction to the Boltzmann Equation and Transport Processes in Gases*, Berlin: Springer US, 2010, pp. 81–107.
- [53] E. Totter, S. Raichman, and A. Mirasso, “Aplicación Del Método De Diferencias Finitas a La Determinación De Cargas Críticas De Inestabilidad Por Corte De Placas Delgadas,” *Asoc. Argentina Matemática Apl. Comput. e Ind. ASAMACI*, vol. 5, no. September, pp. 163–166, 2015.
- [54] G. M. Wilson, “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free

Energy of Mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, pp. 127–130, 1964, doi:
10.1021/ja01056a002.

- [55] B. Kenneth, *Numerical Methods for Chemical Engineering*, 1st ed. Cambridge:
Cambridge University Press, 2007.

9 Anexos

9.1 Fundamentos de la adsorción

El fenómeno de la adsorción puede definirse como el comportamiento de un componente(adsorbato) en fase líquida o gaseoso que se concentra en la interfase de un sólido (adsorbente), en la cual la composición interfacial es distinta a la presentada en el seno de la fase fluida. Este proceso es exotérmico, siendo el calor liberado en dicho proceso conocido como entalpia de adsorción. El proceso se lleva a cabo en 3 etapas generales: Difusión externa, Difusión Interna y adsorción (Figura 39). La primera involucra la migración del adsorbato del seno del fluido hasta la capa límite de la partícula sólida. La Difusión interna corresponde al transporte del componente, en la red de porosa dentro de la partícula. Finalmente en la tercera etapa se produce la adsorción del componente sobre la superficie sólida [18].

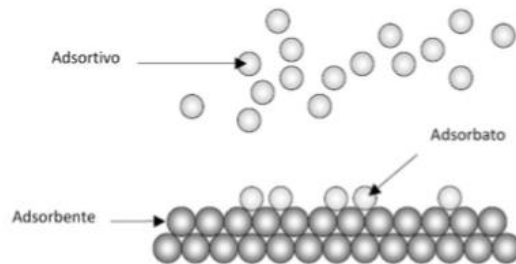


Figura 40. Representación de proceso de adsorción. Imagen tomada de Rodarte [45].

La adsorción es única en cada caso, y dependerá de las interacciones entre el adsorbato y adsorbente, así como otros factores como lo son la temperatura, e irregularidades en la superficie del adsorbato, sin embargo de forma general se pueden clasificar en 2 tipos.

Adsorción Física: En este tipo de adsorción las fuerzas de atracción son débiles, como lo son fuerzas de tipo dipolo-dipolo, o de Van der Waals, por lo que sus entalpías de adsorción se encuentre en el intervalo de 0.5 a 5 [$kcal/mol$]. Generalmente son procesos fácilmente reversibles y disminuyen al aumentar la temperatura.

Adsorción Química: Involucra fuerzas más intensas como atracción entre iones opuestos y fuerzas covalentes, al punto de propiciar entalpías de adsorción de 5 a 100 $[kcal/mol]$, que son equiparables a las entalpías de reacción, lo que provoca que en muchos casos el proceso no sea reversible, o requiera temperaturas muy altas para provocar la desorción. Finalmente este tipo de adsorción puede ocasionar una modificación en la estructura del adsorbato [18].

9.2 Curvas de rompimiento

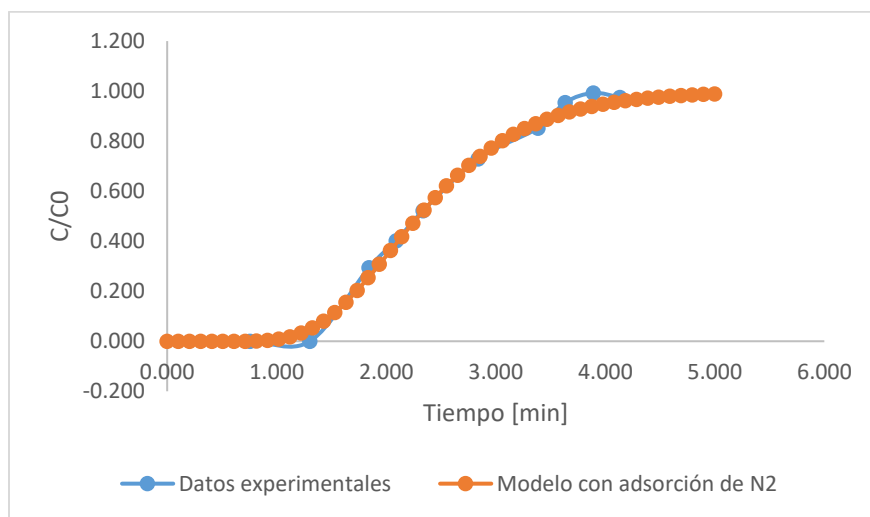


Figura 41. Curvas de rompimiento de H_2S al 8% V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

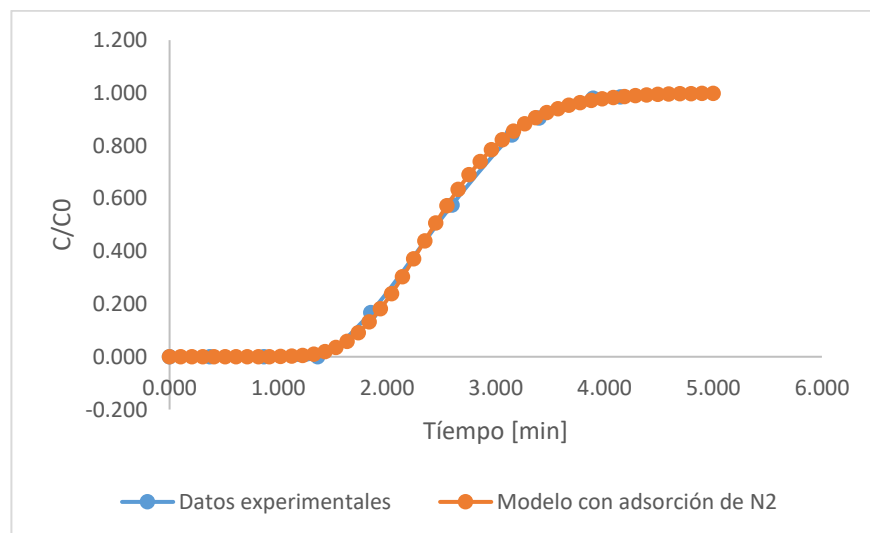


Figura 42. Curvas de rompimiento de H_2S al 5% V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

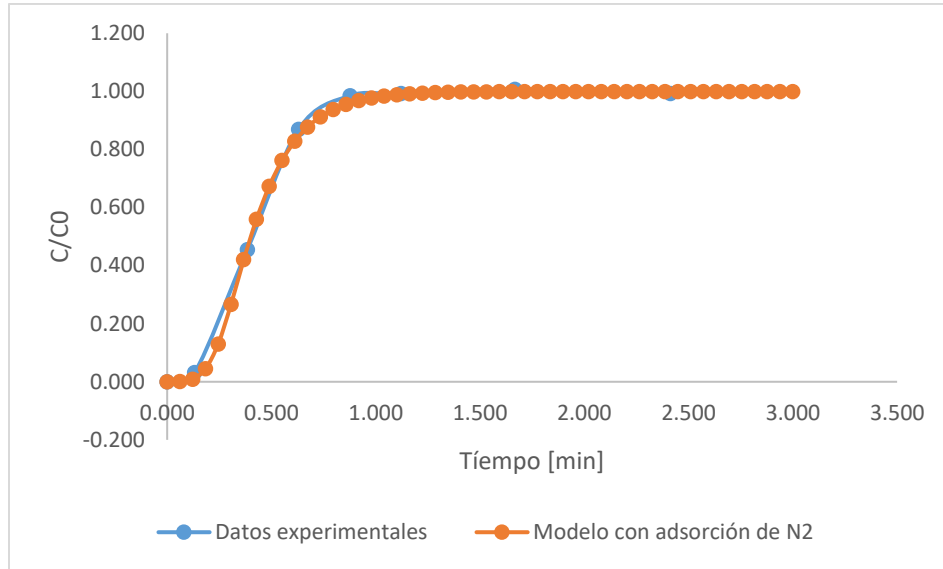


Figura 43. Curvas de rompimiento de CH₄ al 45 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

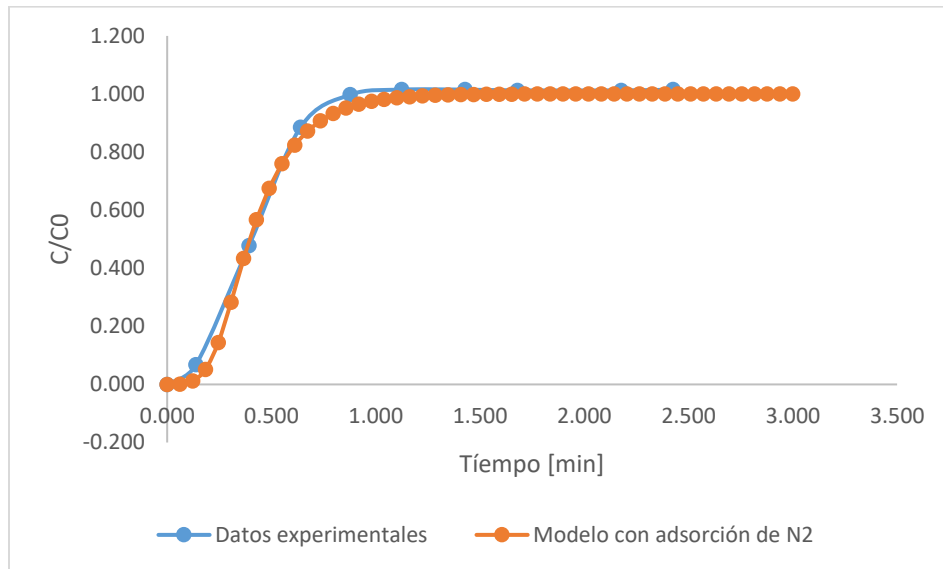


Figura 44. Curvas de rompimiento de CH₄ al 40 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

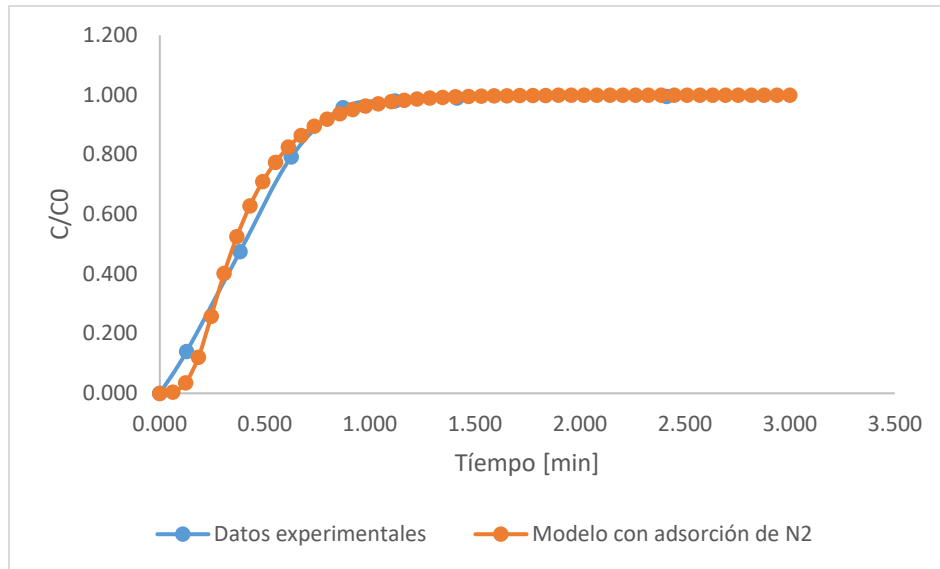


Figura 45. Curvas de rompimiento de CH_4 al 30 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

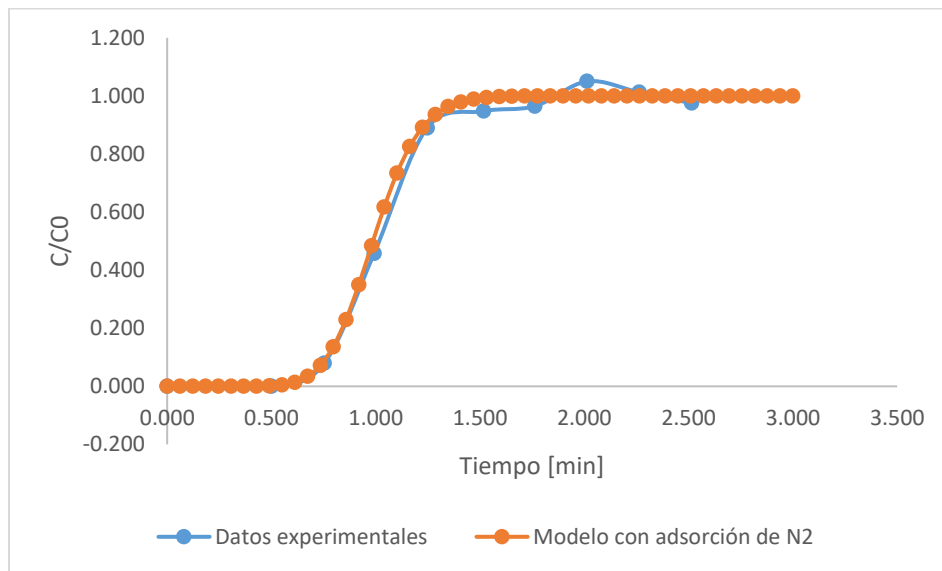


Figura 46. Curvas de rompimiento de CO_2 al 30 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

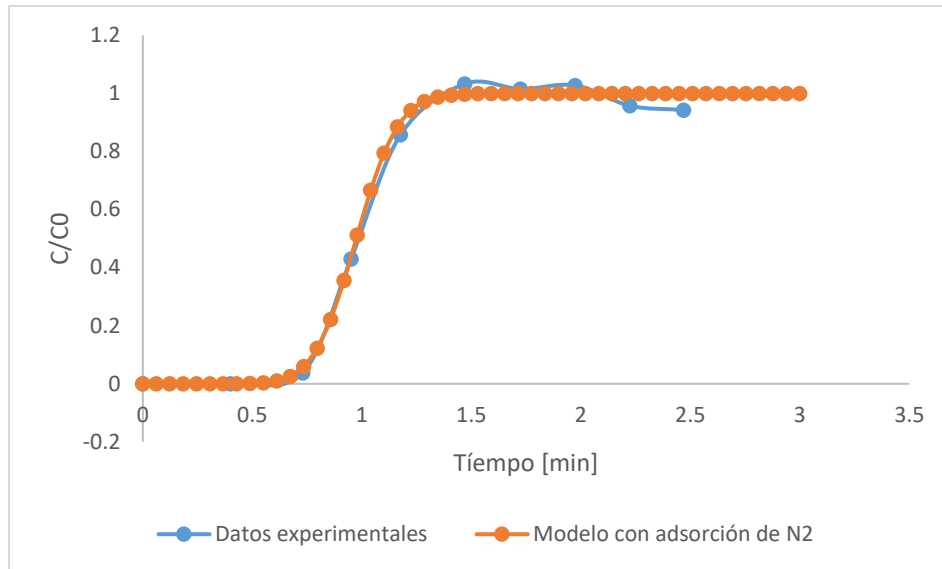


Figura 47. Curvas de rompimiento de CO_2 al 40 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

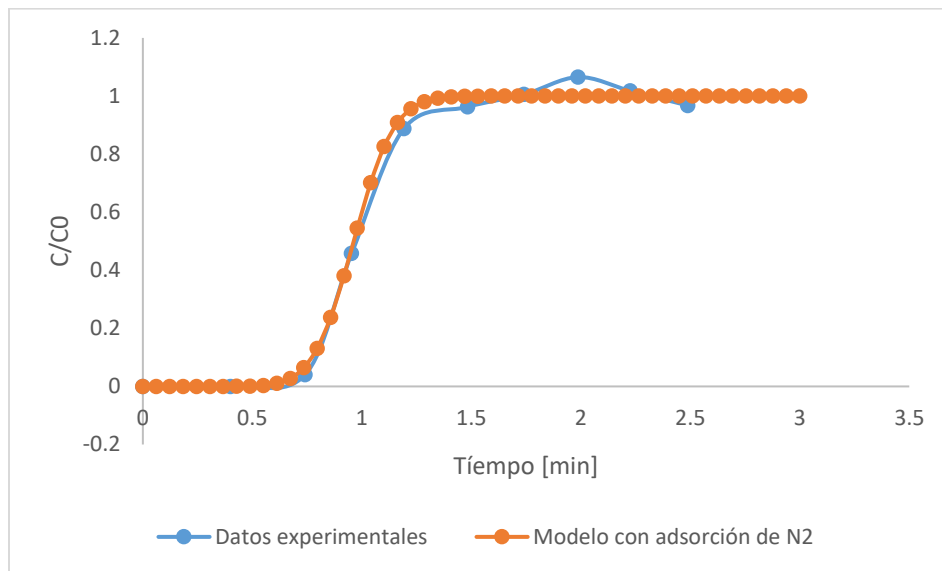


Figura 48. Curvas de rompimiento de CO_2 al 44 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

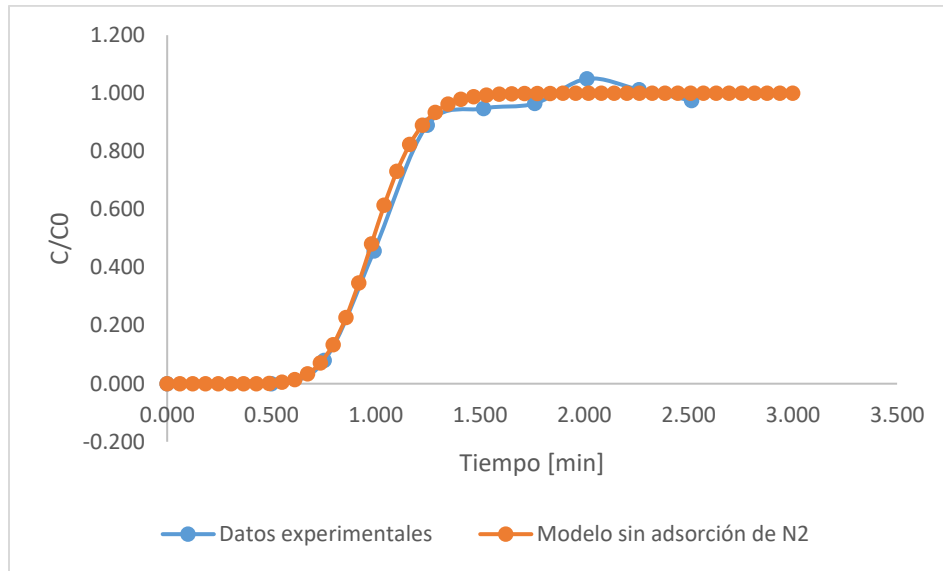


Figura 49. Curvas de rompimiento de CO₂ al 30 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

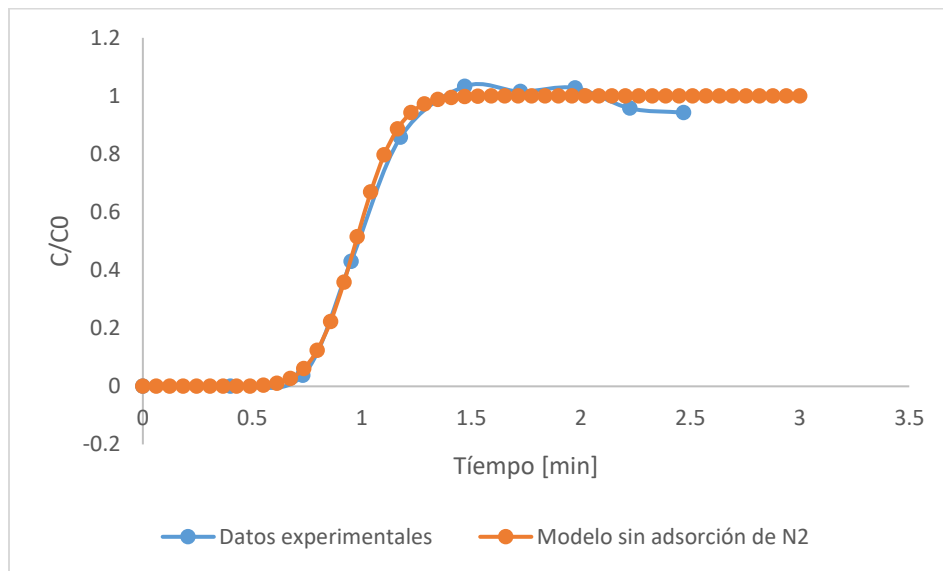


Figura 50. Curvas de rompimiento de CO₂ al 40 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

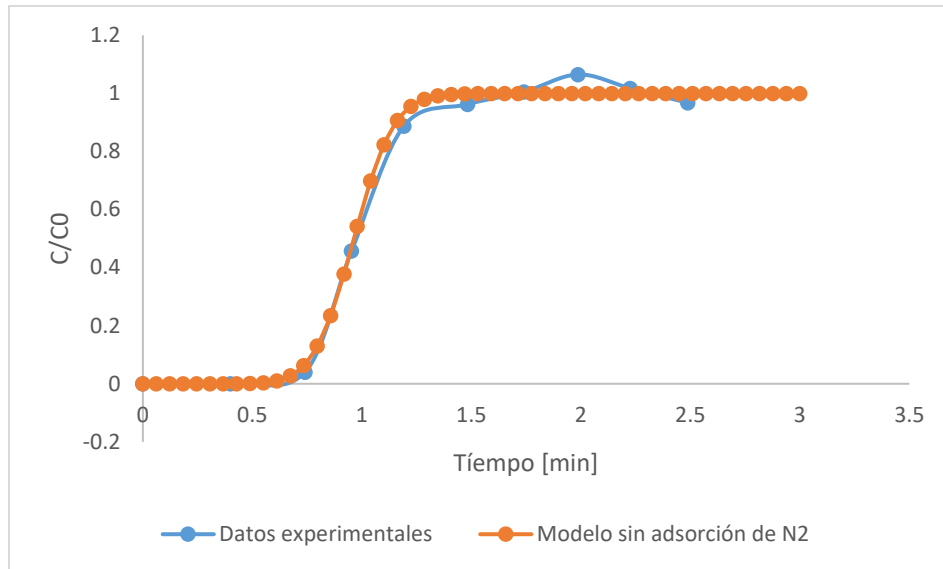


Figura 51. Curvas de rompimiento de CO₂ al 44 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

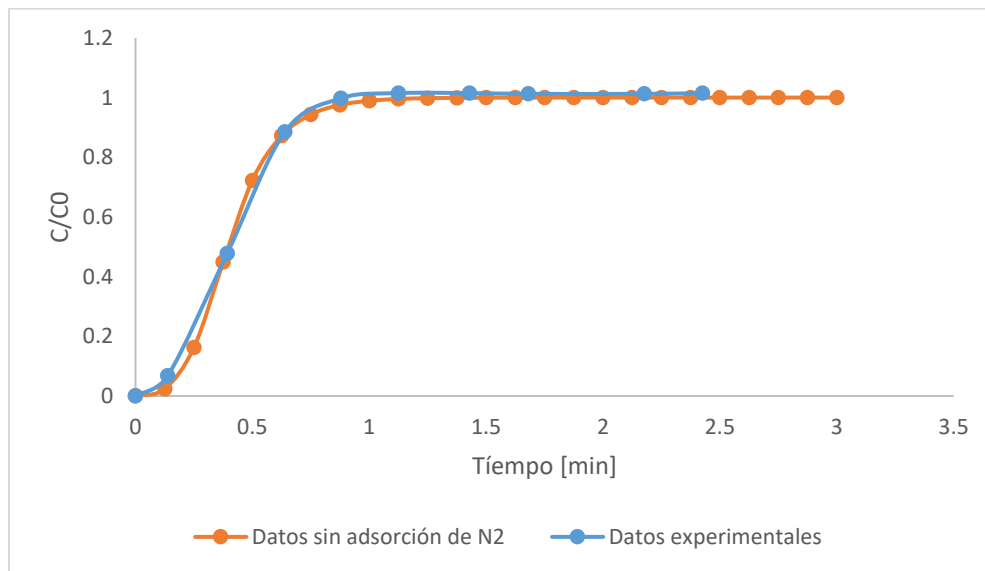


Figura 52. Curvas de rompimiento de CH₄ al 45 % V/V @ 298.15 K y 0.78 bar

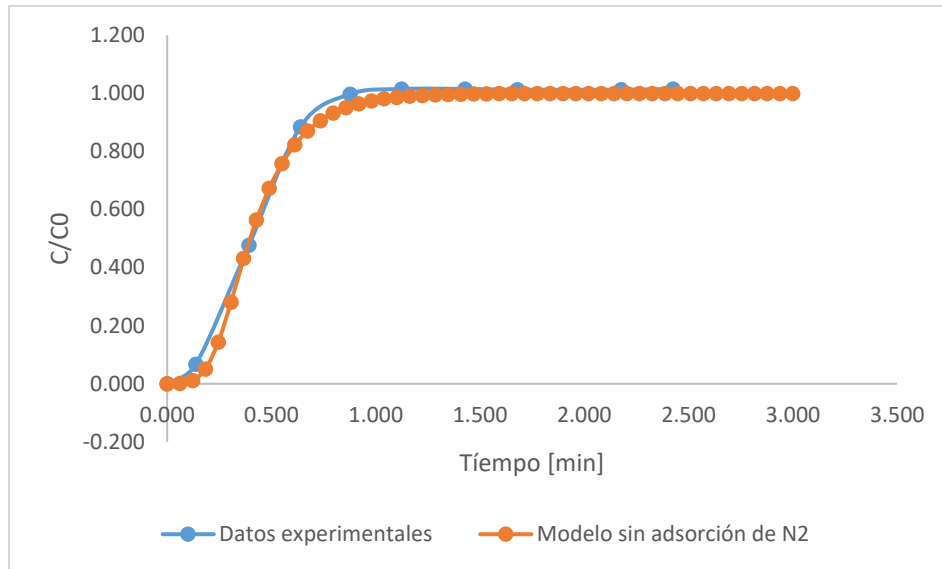


Figura 53. Curvas de rompimiento de CH_4 al $40\% V/V$ @ 298.15 K y 0.78 bar

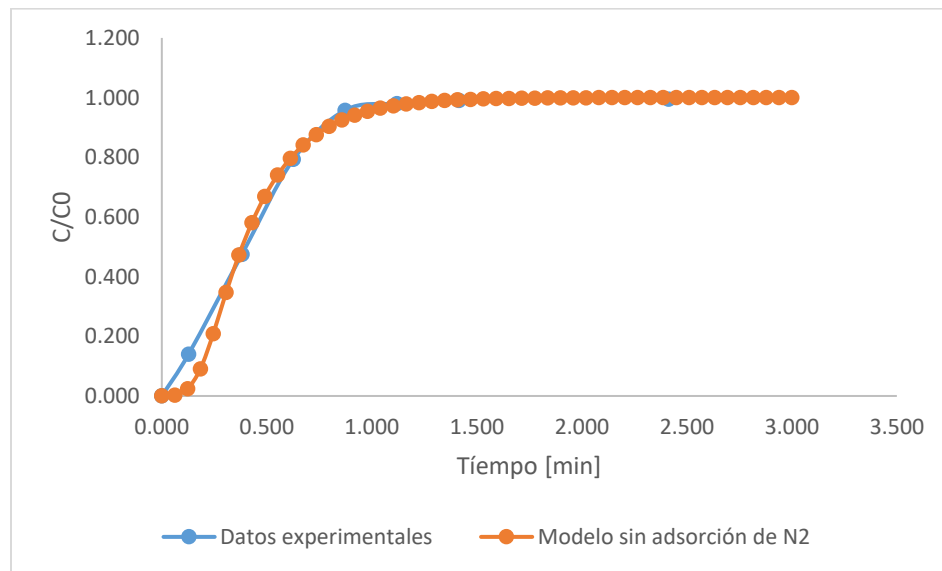


Figura 54. Curvas de rompimiento de CH_4 al $30\% V/V$ @ 298.15 K y 0.78 bar

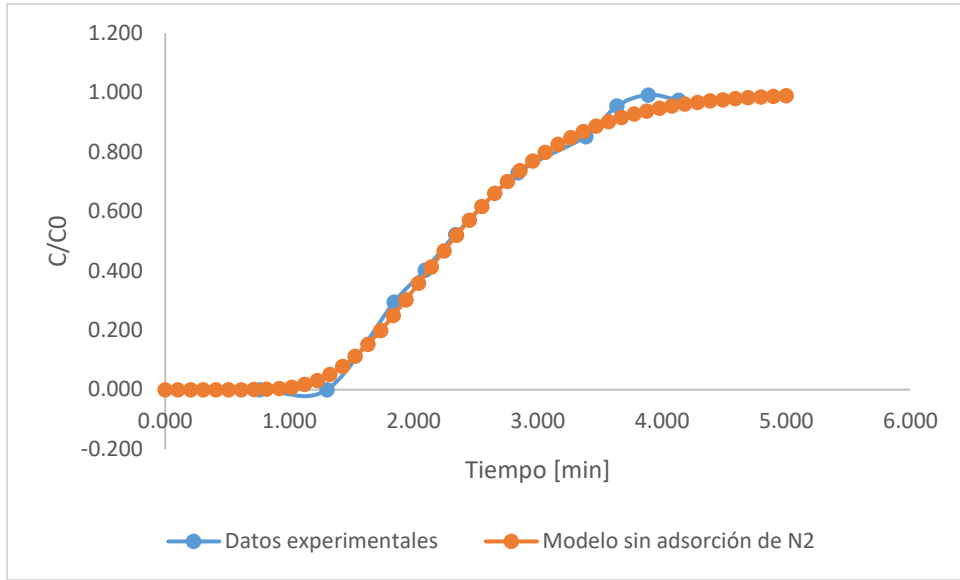


Figura 55. Curvas de rompimiento de H_2S al $8\% V/V$ @ 298.15 K y 0.78 bar

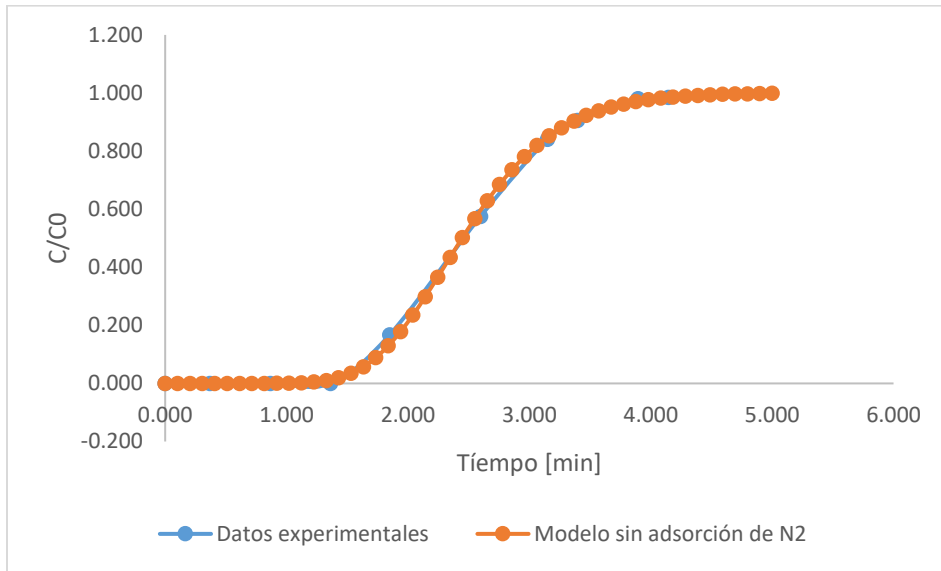


Figura 56. Curvas de rompimiento de H_2S al $5\% V/V$ @ 298.15 K y 0.78 bar

9.3 Cálculos de adimensionalización y discretización.

Debido a las diversas condiciones del proceso expuestas en el capítulo “Procedimiento experimental y modelamiento” en la sección “Ecuación de continuidad”, una forma de facilitar el cálculo es adimensionando las ecuaciones diferenciales parciales; las cuales se exponen a continuación:

Las ecuaciones de continuidad para fase fluida pueden expresarse como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{L_i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_b \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \dots (9.3.1)$$

Las ecuaciones para la fase sólida se expresan de la siguiente forma:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3}{r_p} k_{m_i} \left(\frac{Q_{L_i} K_{e q_i} C_i}{1 + \sum_{l=1}^{n_c} (K_{e q_l} C_l)} - q_i \right) \dots (9.3.2)$$

Condiciones iniciales:

$$\text{Para todo componente } i, \text{ cuando } t = 0; 0 \leq z \leq L; C_i = 0$$

$$\text{Para todo componente } i, \text{ cuando } t = 0; 0 \leq z \leq L; q_i = 0$$

Condiciones de frontera:

$$\text{Para todo componente } i, \text{ cuando } z = 0; t > 0; C_i = C_{i0} + \varepsilon \frac{D_{L_i}}{v_z} \frac{\partial C_i}{\partial z} \dots (9.3.3)$$

$$\text{Para todo componente } i, \text{ cuando } z = L; t > 0 \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \dots (9.3.4)$$

Considerando las siguientes variables adimensionales:

$$x_i = \frac{C_i}{C_{i0}} \therefore C_i = x_i C_{i0}; \dots (9.3.5)$$

$$\tau = \frac{t v_z}{L} \therefore t = \frac{\tau L}{v_z}; \dots (9.3.6)$$

$$\lambda = \frac{z}{L} \therefore z = \lambda L; \dots (9.3.7)$$

$$y_i = \frac{q_i}{Q_{max}} \therefore q_i = y_i Q_{max} \dots (9.3.8)$$

Sustituyendo las variables adimensionales:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(x_i C_{i0})}{\partial(\frac{\tau L}{v_z})} + v_z \frac{\partial(x_i C_{i0})}{\partial(\lambda L)} &= D_{L_i} \frac{\partial^2(x_i C_{i0})}{\partial^2(\lambda L)} - \rho_b \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial(y_i Q_{max})}{\partial(\frac{\tau L}{v_z})} \rightarrow \\ \left(\frac{C_{i0} v_z}{L}\right) \frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \left(\frac{C_{i0} v_z}{L}\right) \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} &= \left(\frac{D_{L_i} C_{i0}}{L}\right) \frac{\partial^2 x_i}{\partial^2 \lambda} - \left(\frac{\rho_b Q_{max} v_z (1-\varepsilon)}{L \varepsilon}\right) \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \rightarrow \\ \left[\left(\frac{C_{i0} v_z}{L}\right) \frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \left(\frac{C_{i0} v_z}{L}\right) \frac{\partial x_i}{\partial \lambda}\right] &= \left(\frac{D_{L_i} C_{i0}}{L}\right) \frac{\partial^2 x_i}{\partial^2 \lambda} - \left(\frac{\rho_b Q_{max} v_z (1-\varepsilon)}{L \varepsilon}\right) \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \left(\frac{L}{C_{i0} v_z}\right) \rightarrow \\ \frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} &= \left(\frac{D_{L_i}}{v_z}\right) \frac{\partial^2 x_i}{\partial^2 \lambda} - \left(\frac{\rho_b Q_{max} (1-\varepsilon)}{C_{i0} \varepsilon}\right) \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \dots (9.3.9) \end{aligned}$$

Haciendo las siguientes consideraciones:

$$\left(\frac{\rho_b Q_{max} (1-\varepsilon)}{C_{i0} \varepsilon}\right) = \beta_i \dots (9.3.10)$$

$$\left(\frac{D_{L_i}}{v_z}\right) = \left(\frac{\mu}{\rho v_z}\right) \left(\frac{\rho D_{L_i}}{\mu}\right) = \frac{1}{(Re)(Sc)} = \frac{1}{Pe_i} = \alpha_i \dots (9.3.11) \therefore$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = \alpha_i \frac{\partial^2 x_i}{\partial^2 \lambda} - \beta_i \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \dots (9.3.12)$$

Para la fase sólida, aplicando el mismo procedimiento.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(y_i Q_{max})}{\partial(\frac{\tau L}{v_z})} &= \frac{3}{r_p} k_{m_i} \left(\frac{Q_{L_i} K_{eq_i} (x_i C_{i0})}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [K_{eq_l} (x_l C_{l0})]} - y_i Q_{max} \right) \rightarrow \\ \left[\frac{\partial(y_i Q_{max})}{\partial(\frac{\tau L}{v_z})} = \frac{3}{r_p} k_{m_i} \left(\frac{Q_{L_i} K_{eq_i} (x_i C_{i0})}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [K_{eq_l} (x_l C_{l0})]} - y_i Q_{max} \right) \right] &\left(\frac{L}{v_z Q_{max}}\right) \rightarrow \end{aligned}$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \frac{3 k_{m_i} L}{r_p v_z Q_{max}} \left(\frac{Q_{L_i} K_{eq_i} (x_i C_{i0})}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [K_{eq_l} (x_l C_{l0})]} - y_i Q_{max} \right) \rightarrow$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \frac{3 k_{m_i} L}{r_p v_z Q_{max}} \left(\frac{Q_{L_i} (K_{eq_i} C_{i0}) x_i}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [x_l (K_{eq_l} C_{l0})]} - y_i Q_{max} \right) \rightarrow$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \frac{3 k_{m_i} L Q_{L_i} (K_{eq_i} C_{i0}) x_i}{r_p v_z Q_{max} (1 + \sum_{l=1}^{nc} [x_l (K_{eq_l} C_{l0})])} - \left(\frac{3 k_{m_i} L}{r_p v_z}\right) y_i \rightarrow$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \left(\frac{3 k_{m_i} L}{r_p v_z}\right) \left(\frac{Q_{L_i} (K_{eq_i} C_{i0}) x_i}{Q_{max} (1 + \sum_{l=1}^{nc} [x_l (K_{eq_l} C_{l0})])} - y_i \right) \dots (9.3.13)$$

Realizando las siguientes consideraciones:

$$K_{eq_i} C_{i0} = \zeta_i \dots (9.3.14); \quad \gamma_i = \frac{3k_{m_i} L}{r_p v_z} \dots (9.3.15); \quad \delta_i = \frac{Q_{L_i}}{Q_{max}} \zeta_i \dots (9.3.16)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \gamma_i \left(\delta_i \frac{x_i}{(1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l x_l])} - y_i \right) \dots (9.3.17)$$

Las condiciones iniciales de forma adimensional:

$$\tau = 0; \quad 0 \leq \lambda \leq 1; \quad x_i = 0 \dots (9.3.18)$$

$$\tau = 0; \quad 0 \leq \lambda \leq 1; \quad y_i = 0 \dots (9.3.19)$$

Las condiciones de frontera de forma adimensional:

$$\lambda = 0; \quad \tau > 0; \quad x_i = 1 + \varepsilon \alpha_i \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} \dots (9.3.20)$$

$$\lambda = 1; \quad \tau > 0; \quad \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = 0 \dots (9.3.21)$$

Discretizando las ecuaciones diferenciales parciales

Las derivadas con respecto al tiempo (dinámicas) se discretizaron hacia adelante:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial \tau} &\approx \left[\frac{dx_i}{d\tau} \right]_{\tau=\frac{1}{2}} = \frac{(x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k}{2 \left(\frac{\Delta \tau}{2} \right)} - O \left(\left(\frac{\Delta \tau}{2} \right)^2 \right) \rightarrow \\ \left[\frac{dx_i}{d\tau} \right]_{\tau=\frac{1}{2}} &= \frac{(x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k}{\Delta \tau} - O \left(\left(\frac{\Delta \tau}{2} \right)^2 \right) \approx \frac{(x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k}{\Delta \tau} \dots (9.3.22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_i}{\partial \tau} &\approx \left[\frac{dy_i}{d\tau} \right]_{\tau=\frac{1}{2}} = \frac{(y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k}{2 \left(\frac{\Delta \tau}{2} \right)} - O \left(\left(\frac{\Delta \tau}{2} \right)^2 \right) \rightarrow \\ \left[\frac{dy_i}{d\tau} \right]_{\tau=\frac{1}{2}} &= \frac{(y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k}{\Delta \tau} - O \left(\left(\frac{\Delta \tau}{2} \right)^2 \right) \approx \frac{(y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k}{\Delta \tau} \dots (9.3.23) \end{aligned}$$

Para las derivadas convectivas y difusivas:

$$\begin{aligned} \left[\frac{dx_i}{d\lambda} \right] &\approx \frac{3(x_i)_{j+1}^{k+1} + 3(x_i)_j^{k+1} - 7(x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j-2}^{k+1}}{16\Delta\lambda} \\ &\quad + \frac{3(x_i)_{j+1}^k + 3(x_i)_j^k - 7(x_i)_{j-1}^k + (x_i)_{j-2}^k}{16\Delta\lambda} = \end{aligned}$$

$$\frac{1}{16\Delta\lambda} (3(x_i)_{j+1}^{k+1} + 3(x_i)_j^{k+1} - 7(x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j-2}^{k+1} + 3(x_i)_{j+1}^k + 3(x_i)_j^k - 7(x_i)_{j-1}^k + (x_i)_{j-2}^k) \dots (9.3.24)$$

Termino difusivo:

$$\frac{\partial^2 x_i}{\partial^2 \lambda} \approx \frac{d^2 x_i}{d^2 \lambda} = \frac{(x_i)_{j+1}^{k+1} - 2(x_i)_j^{k+1} + (x_i)_{j-1}^{k+1}}{2(\Delta\lambda)^2} + \frac{(x_i)_{j+1}^k - 2(x_i)_j^k + (x_i)_{j-1}^k}{2(\Delta\lambda)^2} - O((\Delta\lambda)^2)$$

→

$$\frac{d^2 x_i}{d^2 \lambda} \approx \frac{1}{2(\Delta\lambda)^2} ((x_i)_{j+1}^{k+1} - 2(x_i)_j^{k+1} + (x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j+1}^k - 2(x_i)_j^k + (x_i)_{j-1}^k) \dots (9.3.25)$$

Sustituyendo las diferenciaciones en la ecuación de continuidad:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{(x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k}{\Delta\tau} \right) \\ & + \left(\frac{3(x_i)_{j+1}^{k+1} + 3(x_i)_j^{k+1} - 7(x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j-2}^{k+1} + 3(x_i)_{j+1}^k + 3(x_i)_j^k - 7(x_i)_{j-1}^k + (x_i)_{j-2}^k}{16\Delta\lambda} \right) \\ & = \alpha_i \left(\frac{(x_i)_{j+1}^{k+1} - 2(x_i)_j^{k+1} + (x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j+1}^k - 2(x_i)_j^k + (x_i)_{j-1}^k}{2(\Delta\lambda)^2} \right) \\ & - \beta_i \left(\frac{(y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k}{\Delta\tau} \right) \rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{(x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k}{\Delta\tau} \right) + \beta_i \left(\frac{(y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k}{\Delta\tau} \right) \right. \\ & = \alpha_i \left(\frac{(x_i)_{j+1}^{k+1} - 2(x_i)_j^{k+1} + (x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j+1}^k - 2(x_i)_j^k + (x_i)_{j-1}^k}{2(\Delta\lambda)^2} \right) \\ & \left. - \left(\frac{3(x_i)_{j+1}^{k+1} + 3(x_i)_j^{k+1} - 7(x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j-2}^{k+1} + 3(x_i)_{j+1}^k + 3(x_i)_j^k - 7(x_i)_{j-1}^k + (x_i)_{j-2}^k}{16\Delta\lambda} \right) \right] (\Delta\tau) \\ & \rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k + \beta_i ((y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k) \\ & = \left(\frac{\alpha\Delta\tau}{2(\Delta\lambda)^2} \right) ((x_i)_{j+1}^{k+1} - 2(x_i)_j^{k+1} + (x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j+1}^k - 2(x_i)_j^k + (x_i)_{j-1}^k) \\ & - \left(\frac{\Delta\tau}{16\Delta\lambda} \right) (3(x_i)_{j+1}^{k+1} + 3(x_i)_j^{k+1} - 7(x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j-2}^{k+1} + 3(x_i)_{j+1}^k \\ & + 3(x_i)_j^k - 7(x_i)_{j-1}^k + (x_i)_{j-2}^k) \dots (9.3.26) \end{aligned}$$

Realizando las siguientes consideraciones:

$$\left(\frac{\alpha_i \Delta \tau}{2(\Delta \lambda)^2}\right) = \theta_i \dots (9.3.27) \quad y \quad \left(\frac{\Delta \tau}{16\Delta \lambda}\right) = \eta \dots (9.3.28)$$

$$\begin{aligned} & ((x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k) + \beta_i((y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k) \\ &= \theta_i((x_i)_{j+1}^{k+1} - 2(x_i)_j^{k+1} + (x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j+1}^k - 2(x_i)_j^k + (x_i)_{j-1}^k) \\ & - \eta(3(x_i)_{j+1}^{k+1} + 3(x_i)_j^{k+1} - 7(x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j-2}^{k+1} + 3(x_i)_{j+1}^k + 3(x_i)_j^k \\ & - 7(x_i)_{j-1}^k + (x_i)_{j-2}^k) \dots (9.3.29) \end{aligned}$$

De forma homogénea:

$$\begin{aligned} & ((x_i)_j^{k+1} - (x_i)_j^k) + \beta_i((y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k) \\ & - \theta_i((x_i)_{j+1}^{k+1} - 2(x_i)_j^{k+1} + (x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j+1}^k - 2(x_i)_j^k + (x_i)_{j-1}^k) \\ & + \eta(3(x_i)_{j+1}^{k+1} + 3(x_i)_j^{k+1} - 7(x_i)_{j-1}^{k+1} + (x_i)_{j-2}^{k+1} + 3(x_i)_{j+1}^k + 3(x_i)_j^k \\ & - 7(x_i)_{j-1}^k + (x_i)_{j-2}^k) = 0 \dots (9.3.30) \end{aligned}$$

En la fase sólida:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_i}{\partial \tau} &= \gamma_i \left(\delta_i \frac{x_i}{(1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l x_l])} - y_i \right) \\ \left[\frac{(y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k}{\Delta \tau} \right] &= \gamma_i \left(\frac{\delta_i x_i}{(1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l x_l])} - y_i \right) \Delta \tau \rightarrow \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k &= (\Delta \tau \gamma_i) \left(\frac{\delta_i x_i}{(1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l x_l])} - y_i \right) \left(\frac{\delta_i}{\delta_i} \right) \rightarrow \\ (y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k &= (\Delta \tau \gamma_i) \delta_i \left(\frac{x_i}{(1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l x_l])} - \frac{y_i}{\delta_i} \right) \dots (9.3.31) \end{aligned}$$

Considerando el promedio de la siguiente función evaluado en $k + 1$ y k :

$$\begin{aligned} f(x_i) &= \frac{x_i}{(1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l x_l])} \\ f(x_i) &= \frac{f(x_i)_j^{k+1} + f(x_i)_j^k}{2} = \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{(x_i)_j^{k+1}}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l (x_i)_j^{k+1}]} + \frac{(x_i)_j^k}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l (x_i)_j^k]} \right); \\ y_i &= \frac{(y_i)_j^{k+1} + (y_i)_j^k}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k \\
&= \left(\frac{\Delta\tau\gamma_i}{2} \right) \delta_i \left(\frac{(x_i)_j^{k+1}}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l (x_l)_j^{k+1}]} + \frac{(x_i)_j^k}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l (x_l)_j^k]} \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{(y_i)_j^{k+1} + (y_i)_j^k}{\delta_i} \right) \right) \dots (9.3.32)
\end{aligned}$$

Considerando:

$$\frac{\Delta\tau\gamma_i}{2} = \iota_i \dots (9.3.33) \therefore$$

$$\begin{aligned}
& (y_i)_j^{k+1} - (y_i)_j^k - \iota_i \delta_i \left(\frac{(x_i)_j^{k+1}}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l (x_l)_j^{k+1}]} + \frac{(x_i)_j^k}{1 + \sum_{l=1}^{nc} [\zeta_l (x_l)_j^k]} - \frac{(y_i)_j^{k+1} + (y_i)_j^k}{\delta_i} \right) \\
&= 0 \dots (9.3.34)
\end{aligned}$$

De forma homogénea

Discretizando las condiciones iniciales:

$$\text{para el primer nodo en tiempo } k = 1 \text{ y } 1 \leq j \leq NNj - 1 \quad (x_i)_j^1 = 0$$

$$\text{para el primer nodo en tiempo } k = 1 \text{ y } 1 \leq j \leq NNj - 1 \quad (y_i)_j^1 = 0$$

Discretizando condiciones de frontera:

para el primer nodo en espacio $J = 1$; $k > 0$;

$$(x_i)_j^k = 1 + \varepsilon\alpha_i \frac{(x_i)_{j+1}^k - (x_i)_{j-1}^k}{2\Delta\lambda} \rightarrow$$

$$(x_i)_1^k = 1 + \left(\frac{\varepsilon\alpha_i}{2\Delta\lambda} \right) ((x_i)_2^k - (x_i)_0^k) \rightarrow$$

$$(x_i)_1^k = 1 + (c_i)((x_i)_2^k - (x_i)_0^k) \rightarrow$$

$$(x_i)_1^k = 1 + c_i(x_i)_2^k - c_i(x_i)_0^k \rightarrow$$

$$c_i(x_i)_0^k = 1 + c_i(x_i)_2^k - (x_i)_1^k \rightarrow$$

$$(x_i)_0^k = \frac{1}{c_i} + (x_i)_2^k - \frac{1}{c_i}(x_i)_1^k \rightarrow$$

$$(x_i)_0^k = (x_i)_2^k + \frac{1}{c_i}(1 - (x_i)_1^k)$$

$$(x_i)_0^k = (x_i)_2^k + \kappa_i(1 - (x_i)_1^k) \dots (9.3.35)$$

para el primer nodo en espacio $J = NNi - 1$; $k > 0$;

$$(x_i)_{NNi-1}^k = (x_i)_{NNi+1}^k \dots (9.3.36)$$

Sistema de ecuaciones para una mezcla binaria ($nc = 2$):

Fase fluida:

$$\begin{aligned} & (x_1)_j^{k+1} - (x_1)_j^k \\ & + \eta(3(x_1)_{j+1}^{k+1} + 3(x_1)_j^{k+1} - 7(x_1)_{j-1}^{k+1} + (x_1)_{j-2}^{k+1} + 3(x_1)_{j+1}^k + 3(x_1)_j^k \\ & - 7(x_1)_{j-1}^k + (x_1)_{j-2}^k) \\ & = \theta_1((x_1)_{j+1}^{k+1} - 2(x_1)_j^{k+1} + (x_1)_{j-1}^{k+1} + (x_1)_{j+1}^k - 2(x_1)_j^k + (x_1)_{j-1}^k) \\ & - \beta_1((y_1)_j^{k+1} - (y_1)_j^k) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (x_2)_j^{k+1} - (x_2)_j^k \\ & + \eta(3(x_2)_{j+1}^{k+1} + 3(x_2)_j^{k+1} - 7(x_2)_{j-1}^{k+1} + (x_2)_{j-2}^{k+1} + 3(x_2)_{j+1}^k + 3(x_2)_j^k \\ & - 7(x_2)_{j-1}^k + (x_2)_{j-2}^k) \\ & = \theta_2((x_2)_{j+1}^{k+1} - 2(x_2)_j^{k+1} + (x_2)_{j-1}^{k+1} + (x_2)_{j+1}^k - 2(x_2)_j^k + (x_2)_{j-1}^k) \\ & - \beta_2((y_2)_j^{k+1} - (y_2)_j^k) \end{aligned}$$

Fase sólida:

$$\begin{aligned} & (y_1)_j^{k+1} - (y_1)_j^k \\ & = \iota_1 \delta_1 \left(\frac{(x_1)_j^{k+1}}{1 + \zeta_1(x_1)_j^{k+1} + \zeta_2(x_2)_j^{k+1}} + \frac{(x_1)_j^k}{1 + \zeta_1(x_1)_j^k + \zeta_2(x_2)_j^k} \right. \\ & \left. - \frac{(y_1)_j^{k+1} - (y_1)_j^k}{\delta_1} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (y_2)_j^{k+1} - (y_2)_j^k \\ & = \iota_2 \delta_2 \left(\frac{(x_2)_j^{k+1}}{1 + \zeta_1(x_1)_j^{k+1} + \zeta_2(x_2)_j^{k+1}} + \frac{(x_2)_j^k}{1 + \zeta_1(x_1)_j^k + \zeta_2(x_2)_j^k} \right. \\ & \left. - \frac{(y_2)_j^{k+1} - (y_2)_j^k}{\delta_2} \right) \end{aligned}$$

9.4 Propiedades termodinámicas

La ecuación 5.1.1.8 se obtiene con el siguiente procedimiento:

Partiendo de la expresión original de la ecuación de Peng-Robinson:

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \rightarrow \\
 \left[P = \frac{RT(V^2 + 2bV - b^2) - a(T)(V-b)}{(V-b)(V^2 + 2bV - b^2)} \right] & \left((V-b)(V^2 + 2bV - b^2) \right) \rightarrow \\
 P(V-b)(V^2 + 2bV - b^2) &= RT(V^2 + 2bV - b^2) - a(T)(V-b) \rightarrow \\
 (PV - Pb)(V^2 + 2bV - b^2) &= RT(V^2 + 2bV - b^2) - a(T)V + a(T)b \rightarrow \\
 [PV^3 + 2bPV^2 - b^2PV - PbV^2 - 2Pb^2V - Pb^3] & \\
 &= RT(V^2 + 2bV - b^2) - a(T)V + a(T)b \left[\left(\frac{P^2}{(RT)^3} \right) \right] \rightarrow \\
 \left(\frac{PV}{RT} \right)^3 + \frac{2bP^3V^2}{(RT)^3} - \frac{b^2P^3V}{(RT)^3} - \frac{P^3bV^2}{(RT)^3} - \frac{2P^3b^2V}{(RT)^3} - \left(\frac{Pb}{RT} \right)^3 & \\
 &= \left(\frac{PV}{RT} \right)^2 + \frac{2bVP^2}{(RT)^2} - \left(\frac{Pb}{RT} \right)^2 - \frac{a(T)P^2V}{(RT)^3} + \frac{a(T)bP^2}{(RT)^3} \rightarrow
 \end{aligned}$$

Considerando las siguientes variables:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{a(T)V}{(RT)^2}; B = \frac{bP}{RT} \text{ y } Z = \frac{PV}{RT} \\
 \left(\frac{PV}{RT} \right)^3 + 2 \left(\frac{bP}{RT} \right) \left(\frac{PV}{RT} \right)^2 - \left(\frac{bP}{RT} \right)^2 \left(\frac{PV}{RT} \right) - \left(\frac{bP}{RT} \right) \left(\frac{PV}{RT} \right)^2 - 2 \left(\frac{bP}{RT} \right)^2 \left(\frac{PV}{RT} \right) - \left(\frac{bP}{RT} \right)^3 & \\
 &= \left(\frac{PV}{RT} \right)^2 + 2 \left(\frac{bP}{RT} \right) \left(\frac{PV}{RT} \right) - \left(\frac{bP}{RT} \right)^2 - \left(\frac{a(T)V}{(RT)^2} \right) \left(\frac{P^2}{RT} \right) \\
 &+ \left(\frac{a(T)}{(RT)^2} \right) \left(\frac{bP^2}{RT} \right) \rightarrow \\
 Z^3 + 2BZ^2 - B^2Z - BZ^2 - 2B^2Z - B^3 & \\
 &= Z^2 + 2BZ - B^2 - A \left(\frac{P}{RT} \right) P + \left(\frac{a(T)}{(RT)^2} \right) BP \rightarrow \\
 Z^3 + BZ^2 - 3B^2Z - B^3 - Z^2 - 2BZ + B^2 + \left[A \left(\frac{P}{RT} \right) P - \left(\frac{a(T)}{(RT)^2} \right) BP \right] \left(\frac{V}{P} \right) &= 0 \\
 \rightarrow & \\
 Z^3 + BZ^2 - 3B^2Z - B^3 - Z^2 - 2BZ + B^2 + AZ - AB &= 0 \rightarrow
 \end{aligned}$$

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (B^3 - B^2 + AB) = 0 \rightarrow$$

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \dots (5.1.1.8)$$

9.5 Información complementaria de métodos numéricos.

Las ecuaciones diferenciales parciales se clasifican acorde su orden, linealidad y condiciones de frontera.

El orden de la ecuación diferencia parcial es determinado por la derivada de mayor orden presente en la ecuación. Por ejemplo, primer, segundo y tercer orden:

- Primer orden: $\frac{\partial u}{\partial x} - \alpha \frac{\partial u}{\partial y} = 0$
- Segundo orden: $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + u \frac{\partial u}{\partial y} = 0$
- Tercer orden: $\left(\frac{\partial^3 u}{\partial x^3}\right)^2 + \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = 0$

Las ecuaciones diferenciales parciales también son caracterizadas en lineales, quasilineales y no lineales [55]. Consideran, por ejemplo, la siguiente ecuación de segundo orden:

$$a(.) \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2b(.) \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} + c(.) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + d(.) = 0 \dots (9.5.1)$$

Si los coeficientes son constantes o funciones de solo variables independientes $[(.) = (x, y)]$, entonces la ecuación es lineal. Si los coeficientes son funciones de variables dependientes y/o cualquiera de las derivadas de menor orden que la ecuación diferencial $[(.) = (x, y, u, \partial u / \partial x, \partial u / \partial y)]$, entonces la ecuación es quasi linear. Finalmente, si los coeficientes son funciones de derivadas del mismo orden como el de la ecuación $[(.) = (x, y, u, \partial^2 u / \partial x^2, \partial^2 u / \partial y^2, \partial^2 u / \partial y \partial x)]$ entonces la ecuación es no lineal.

Ecuaciones diferenciales parciales lineales con dos variables independientes son clasificados en tres formas canónicas: elípticas, parabólicas e hiperbólicas [55]. La forma general de esta clase es:

$$a \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + 2b \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} + c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + d \frac{\partial u}{\partial x} + e \frac{\partial u}{\partial y} + fu + g = 0 \dots (9.5.2)$$

Donde los coeficientes son contantes o funciones de solo variables independientes. Las 3 formas canónicas son determinadas por los siguientes criterios:

$$b^2 - ac < 0 \quad \textit{elipticas}$$

$$b^2 - ac = 0 \quad \textit{parabolicas}$$

$$b^2 - ac > 0 \quad \textit{hiperbolicas}$$

Si $g = 0$ entonces la ecuación es homogénea. Ejemplos:

Ecuación de Laplace (elíptica):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \dots (9.5.3)$$

Ecuación de conducción de calor o difusión (parabólica):

$$\alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial u}{\partial t} \dots (9.5.4)$$

Ecuación de onda (hiperbólica):

$$\alpha^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \dots (9.5.5)$$

Además, es importante conocer los tipos de condiciones de frontera para las ecuaciones diferenciales parciales se dividen en tres categorías [55]:

1. Condiciones de Dirichlet: Los valores de la variable dependiente están dados por los valores de la variable dependiente. Por ejemplo, las condiciones de Dirichlet para la ecuación de conducción de calor son:

$$T = f(x) \text{ en } t = 0 \text{ y } 0 \leq x \leq 1$$

$$T = T_0 \text{ en } t = 0 \text{ y } 0 \leq x \leq 1$$

2. Condiciones de Neumann: La derivada de la variable dependiente es una constante o una función de la variable independiente. Por ejemplo:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ en } x = 1 \text{ y } t > 0$$

3. Condiciones de Robbins: La derivada de la variable dependiente es una función de la variable dependiente en sí mismo. Ejemplo:

$$k \frac{\partial T}{\partial x} = h(T - T_f) \dots (9.5.6)$$

9.6 Códigos elaborados.

Las siguientes figuras (57 a 60) muestran las partes más importantes del código en Mathematica.

```

In[ ]:= ClearAll["Global`*"];
EquationContinuityCO2[Dm_] :=
Module[{fv, C0, T, P, z, PMI, Qmax, μi, R, L, din, rin, Atrans, Vcam, m, ρcam, ρbulk, dp, rp, Vp, mp, ε, Q, vz, V, PM, ρ, φ, μ, γ, DL,
km, α, β, γ, δ, ζ, Nni, Nnj, τ, τ, λ, Δτ, Δλ, x, y, η, θ, Lg, κ, BC1, BC2, ECx, ECy, fx, fy, f, funciones, i, j, xvar, yvar, var,
variables, varin, Solución, NSolución, NSoluciónx, NSolucióny, MSoluciónx, MSolucióny, xv, yv, s, nc, Dmi, QLi, Keqi, solxi, solyi, n, l},
nc = 2;
Dmi = {Dm, Dm};
QLi = {0.00438940588574338, 0.00692718582716832};
Keqi = {3.5740570023, 0.062814477096689};
fv = {0.46, 0.54} (*Fracción molar*);
C0 = {0.0742256, 0.0871344} (*Concentración molar de CO2,kgmol/m^3*);
T = 303.15 (*Temperatura de operación, K*);
P = 4 (*Presión de operación, bar*);
z = 0.953 (*Factor de compresibilidad*);
PMI = {16.04, 44.01} (*masa molar de los componentes (N2, CO2)*);
Qmax = 0.001 (*Capacidad máxima de adsorción, kgmol/kg*);
μi = {11 * 10^-6, (11.811 + 4.9838 * 10^-1 * T - 1.0851 * 10^-4 * T^2) * 1 * 10^-7} (*viscosidad dinámica de cada uno de los componentes, kg/m s*);
R = 83.144598 * 10^-3 (*Constante de gas ideal, m^3 bar/K kgmol*);
"Información de la cama";
L = 0.284 (*Longitud de la cama, m*);
din = 0.0216 (*diámetro interno del reactor, m*);
rin = din/2 (*radio interno del reactor, m*);
Atrans = Pi * rin^2 (*Área transversal de la cama, m^2*);
Vcam = Pi * rin^2 * L (*volumen de la cama, m^3*);
m = 0.0523 (*masa del material, kg*);
ρcam = m / Vcam (*densidad de lecho, kg/m^3*);

```

Figura 57. Ingreso de propiedades del adsorbedor.

```

"Propiedades termodinámicas y de transporte";
V = z * R * T / P (*volumen molar de la mezcla de los gases, m^3/kgmol*);
PM = Suma[i=1, 2] (fv[i] * PMi[i]) (*peso molecular promedio*);
rho = PM / V (*densidad del flujo, kg/m^3*);
phi[i, j] := 1 / Sqrt[8] * (1 + PMi[i] / PMi[j]) ^ -0.5 * (1 + (mu[i] / mu[j]) ^ 0.5 * (PMi[j] / PMi[i]) ^ 0.25) ^ 2
(*parámetros de interacción binarios para viscosidad dinámica (método de Wilke)*);
mu = Suma[i=1, 2] (fv[i] * mu[i]) / (Suma[i=1, 2] (fv[i] * phi[i, j])) (*viscosidad dinámica de la mezcla, kg/m s*);
nu = mu / rho (*viscosidad cinemática, m^2/s*);
"Correlaciones";
DL = 0.73 * Dmi + 0.5 * vz * dp / (1 + 9.49 * Dmi / (vz * dp)) (*Coeficiente de transferencia de masa, m/s*);
km = vz * 1.17 * (dp * vz / v) ^ -0.42 * (Dmi / v) ^ (2/3) (*coeficientes de transferencia de masa, m/s*);
"Coeficientes del sistema de ecuaciones diferenciales";
alpha = DL / (L * vz);
beta = rho * bulk * Qmax * (1 - e) / (C0 * e);
gamma = 3 * L * km / (rp * vz);
delta = Q * L * Keqi * C0 / Qmax;
zeta = Keqi * C0;
"Número de nodos por componente";
NNi = 20;
NNj = 200;

```

Figura 58. Cálculo de propiedades de transporte y termodinámicas.

```

"Ecuación de continuidad";
"Fase fluida";
ECx[i, j, s] :=
If[i == 1, x[i, j + 1, s] - x[i, j, s] +
eta * (3 * x[i + 1, j + 1, s] + 3 * x[i, j + 1, s] - 7 * BC1[1, j + 1, s] + 1 + 3 * x[i + 1, j, s] + 3 * x[i, j, s] - 7 * BC1[1, j, s] + 1) -
theta[s] * (x[i + 1, j + 1, s] - 2 * x[i, j + 1, s] + BC1[1, j + 1, s] + x[i + 1, j, s] - 2 * x[i, j, s] + BC1[1, j, s]) + beta[s] * (y[i, j + 1, s] - y[i, j, s]),
If[i == 2, x[i, j + 1, s] - x[i, j, s] +
eta * (3 * x[i + 1, j + 1, s] + 3 * x[i, j + 1, s] - 7 * x[i - 1, j + 1, s] + BC1[1, j + 1, s] + 3 * x[i + 1, j, s] + 3 * x[i, j, s] - 7 * x[i - 1, j, s] + BC1[1, j, s]) -
theta[s] * (x[i + 1, j + 1, s] - 2 * x[i, j + 1, s] + x[i - 1, j + 1, s] + x[i + 1, j, s] - 2 * x[i, j, s] + x[i - 1, j, s]) +
beta[s] * (y[i, j + 1, s] - y[i, j, s]),
If[i == NNi, x[i, j + 1, s] - x[i, j, s] +
eta * (3 * BC2[1, j + 1, s] + 3 * x[i, j + 1, s] - 7 * x[i - 1, j + 1, s] + x[i - 2, j + 1, s] + 3 * BC2[1, j, s] + 3 * x[i, j, s] - 7 * x[i - 1, j, s] +
x[i - 2, j, s]) -
theta[s] * (BC2[1, j + 1, s] - 2 * x[i, j + 1, s] + x[i - 1, j + 1, s] + BC2[1, j, s] - 2 * x[i, j, s] + x[i - 1, j, s]) +
beta[s] * (y[i, j + 1, s] - y[i, j, s]),
x[i, j + 1, s] - x[i, j, s] +
eta * (3 * x[i + 1, j + 1, s] + 3 * x[i, j + 1, s] - 7 * x[i - 1, j + 1, s] + x[i - 2, j + 1, s] + 3 * x[i + 1, j, s] + 3 * x[i, j, s] -
7 * x[i - 1, j, s] + x[i - 2, j, s]) - theta[s] * (x[i + 1, j + 1, s] - 2 * x[i, j + 1, s] + x[i - 1, j + 1, s] + x[i + 1, j, s] - 2 * x[i, j, s] + x[i - 1, j, s]) +
beta[s] * (y[i, j + 1, s] - y[i, j, s])
]
]
];

```

Figura 59. Ejemplo de ecuación discretizada.

```

"Solución del sistema de ecuaciones";
"Valores iniciales de las variables";
varin = Table[{var[i], 0}, {1, Length[var]}];
Solución = FindRoot[f, varin];
NSolución = var /. Solución;
NSoluciónx = {};
For[i = 1, i < Length[NSolución] * 0.5, i++,
NSoluciónx = AppendTo[NSoluciónx, NSolución[i]]
];
NSolucióny = {};
For[i = 1, i < Length[NSolución] * 0.5, i++,
NSolucióny = AppendTo[NSolucióny, NSolución[Length[NSolución] * 0.5 + i]]
];
solxi = {};
For[i = 1, i < (nc * NNi * (NNj - 1)), i = i + nc,
solxi = AppendTo[solxi, NSoluciónx[i]]
];
solyi = {};
For[i = 1, i < (nc * NNi * (NNj - 1)), i = i + nc,
solyi = AppendTo[solyi, NSolucióny[i]]
];
MSoluciónx = ArrayReshape[solxi, {NNi, NNj - 1}];
MSolucióny = ArrayReshape[solyi, {NNi, NNj - 1}];

```

Figura 60. Solución de sistema de ecuaciones.