



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN E
ISOTERMAS DE MEZCLAS DE OLEFINAS Y PARAFINAS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

GUADALUPE JAQUEBET VARGAS BUSTAMANTE

TUTOR

JORGE BALMASEDA ERA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

DR. SAÚL IVAN HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 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.

Aprobado por:



Dr. Jorge Balmaseda Era
IIM
UNAM



Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva
Facultad de Química
UNAM



Dr. Saúl Iván Hernández Hernández
Facultad de Ciencias
UNAM

Fecha de aprobación: Septiembre ,
2021

Dedicatoria

Dedico este trabajo con todo mi corazón a mi madre

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutor, el Dr. Jorge Balmaseda Era quien con sus conocimientos y apoyo me guio a través de cada una de las etapas de este proyecto para alcanzar los resultados que buscaba.

A los miembros de mi comité tutor, la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva y el Dr. Saúl Iván Hernández Hernández, por su dirección, dedicación, apoyo y tiempo, que me permitieron alcanzar los objetivos de esta tesis.

También deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Pedro Ortíz, por la dedicación y apoyo que me brindo en este trabajo, por las sugerencias e ideas, así como por su apoyo incondicional y amistad. Gracias por la confianza ofrecida desde que se inició el proyecto. Al Dr. Luis Felipe del Castillo por compartir sus conocimientos y tiempo dedicado a esta labor.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONA-CyT), a la DGAPA-UNAM a través del proyecto PAPIIT IG100618 y al Instituto de Investigación de Materiales (IIM-UNAM) por su apoyo financiero y por brindarme todos los recursos y herramientas que fueron necesarios para llevar a cabo esta investigación.

Gracias al Dr. Samuel Tehuacanero, al M. en C. Salvador López Morales y a la I.Q. Eriseth Morales por todo el apoyo técnico brindado, por su tiempo y amistad.

Quiero agradecer a toda mi familia, por apoyarme en todo momento. En especial, quiero hacer mención a mi mamá y a mis primitos, que siempre estuvieron ahí para darme palabras de apoyo y un abrazo reconfortante para renovar energías.

También quiero agradecer al amor de mi vida, Erick Benítez, por su amor, apoyo, comprensión y solidaridad en todo momento.

RESUMEN

Esta tesis describe el desarrollo y la aplicación de una técnica de cromatografía que permite medir las propiedades de transporte a partir del seguimiento de la curva de desorción de una pequeña muestra de adsorbente en condiciones cuidadosamente controladas.

Los resultados experimentales del estudio de diferentes adsorbentes se analizaron utilizando la técnica de cromatografía en columna de longitud cero (ZLC), la cual ha sido ampliamente utilizada para medir las difusividades intrapartículas. Sin embargo, cuando se opera a un caudal lo suficientemente bajo, proporciona información al equilibrio, incluidas las constantes de la Ley de Henry y las isothermas de adsorción. Para la determinación de estas propiedades, se implementó un hardware y una Interfaz gráfica de usuario desarrollada en LabVIEW que permitió la operación semiautomática del sistema y la recopilación de las curvas de desorción.

El estudio se realizó en cuatro diferentes materiales nanoporosos con diferentes características clave para la separación de etano y etileno, siendo esta una de las parejas de olefinas y parafinas más importantes en la industria petroquímica. Para ello se determinaron los coeficientes de difusión y la capacidad de adsorción de etano y etileno en Zeolita 5A, ZIF-8, Basolite C300 y COK-18. Todos los experimentos se realizaron en condiciones experimentales próximas a las de los gases de combustión típicos de una central de combustibles fósiles. A partir de los resultados obtenidos se observó que los materiales basados en cobre son los adsorbentes con mayor adsorción entre todos los candidatos. Este estudio también mostró que la zeolita 5A, la Basolite® C300 y el COK-18 mostraron mayor afinidad hacia el etileno. Mientras que el ZIF-8 tuvo un comportamiento diferente, y en este caso la capacidad de adsorción del etano fue mayor que la del etileno.

Los procesos de desgasificación mostraron que una incorrecta deshidratación en los adsorbentes causaba problemas en la transferencia de masa. Estas resistencias fueron más notables

en la zeolita 5A, ya que la presencia de moléculas de agua contribuyeron en una disminución en la capacidad de adsorción y en la rapidez de difusión. Por otra parte, en el caso del ZIF-8 se produjo una razón de desorción significativamente menor, debido al fenómeno de apertura de compuerta, que es característico de los ZIF. Cabe destacar que la presencia de cationes de cobre en la Basolite[®] C300 y en el COK-18 dieron como resultado una mayor interacción con las moléculas de etileno; por lo que, la adsorción se vio favorecida, mientras que la rapidez de difusión fue superior debido al mayor tamaño de poro de estos materiales. Además, se observó una cinética de desorción más rápida a temperaturas mayores para los tres adsorbentes.

En conclusión, las ventajas que ofrece el pequeño tamaño de la columna y la pequeña cantidad de muestra requerida demostraron que la técnica de ZLC es una herramienta muy útil para el estudio de mediciones en condiciones cinéticas y al equilibrio en una amplia gama de nuevos materiales nanoporosos.

TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos	II
RESUMEN	III
Lista de Tablas	XI
Lista de Figuras	XIV
Lista de símbolos y abreviaturas	XIX
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1: Marco teórico	5
1.1 Olefinas ligeras en la industria petroquímica	5
1.1.1 Etileno	5
1.1.2 Perspectiva mundial del etileno	7
1.2 Producción de etileno por craqueo con vapor de hidrocarburos (Steam cracking)	9
1.2.1 Zona Caliente	10
1.2.2 Zona Fría	10
1.3 Obtención de etileno a partir de etanol	13
1.4 Procesos de separación de etano-etileno	14
1.5 Procesos alternativos de separación	17

1.5.1	Reacción de complejación de olefinas con cationes metálicos	20
1.6	Difusión y adsorción en sólidos porosos: fundamentos y métodos de medición .	22
1.6.1	Mecanismos de Difusión	22
1.6.2	Resistencias internas a la transferencia de masa	25
1.6.3	Resistencia Externa a la transferencia de Masa	30
1.7	Técnicas experimentales para estudiar la difusión	31
1.7.1	Mediciones de la tasa de adsorción	32
1.7.2	Métodos cromatográficos	32
1.7.3	Espectroscopia de RMN	33
1.8	Adsorción en sólidos microporosos	33
1.8.1	Adsorción física: caracterización de la textura porosa	34
1.8.2	Técnicas de medición del equilibrio y cinética de adsorción	37
Capítulo 2: Cromatografía en columna de longitud cero		40
2.1	Modelo matemático	42
2.1.1	Control cinético	46
2.1.2	Control de equilibrio	47
2.1.3	Equilibrio de Langmuir	48
2.1.4	Cálculo de la isoterma completa	49
2.1.5	Análisis de momento	50
2.1.6	Extensión del método ZLC a sistemas binarios	51
Capítulo 3: Diseño experimental e interfaz gráfica de la ZLC		54
3.1	Operación del sistema de ZLC	55

3.2	Interfaz gráfica del usuario	56
3.3	Adquisición y generación de datos	58
3.4	Caracterización de los adsorbentes y mediciones en la ZLC	60
3.4.1	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier(FT-IR)	60
3.4.2	Análisis termogravimétrico (TGA)	61
3.4.3	Microscopía electrónica de Barrido	61
3.4.4	Difracción de rayos X en polvo	61
3.5	Procedimiento experimental del sistema semiautomático ZLC	61
Capítulo 4: Estudio de caso I: Adsorción de etano y etileno en zeolita 5A		64
4.1	La ciencia de la Zeolita	64
4.2	Definición	64
4.3	Estructura de la zeolita	65
4.3.1	Propiedades	67
4.3.2	Características modificables	68
4.4	zeolita A (LTA)	69
4.4.1	Relación Si/Al	71
4.5	Caracterización de la zeolita 5A	72
4.5.1	Datos proporcionados por Sigma-Aldrich y formula química de la Zeolita 5A	72
4.5.2	Análisis Vibracional	73
4.5.3	Análisis termogravimétrico	74
4.5.4	Microscopía Electrónica de Barrido	77
4.6	Equilibrio de adsorción etano-etileno	78

4.6.1	Estimación de parámetros cinéticos de la zeolita 5A	81
Capítulo 5:	Estudio de caso II: Adsorción de etano y etileno en ZIF-8	84
5.1	Aplicaciones de los MOF	85
5.2	Síntesis y estudio del ZIF-8	86
5.3	Síntesis y caracterización del ZIF-8 en metanol	89
5.3.1	Difracción de Rayos X	90
5.3.2	Análisis termogravimétrico	91
5.3.3	Análisis vibracional	92
5.3.4	Microscopía Electrónica de Barrido	93
5.4	Equilibrio de adsorción etano-etileno	94
5.5	Estimación de parámetros cinéticos en ZIF-8	96
Capítulo 6:	Estudio de caso III: Adsorción de etano y etileno en basolite C300	99
6.1	Basolite C300	99
6.2	Caracterización de la Basolite C300	101
6.2.1	Datos proporcionados por Sigma-Aldrich	101
6.2.2	Análisis termogravimétrico	102
6.2.3	Análisis Vibracional	102
6.3	Equilibrio de adsorción etano-etileno	103
6.4	Estimación de parámetros cinéticos en Basolite C300	106
Capítulo 7:	Estudio de caso IV: Adsorción de etano y etileno en COK-18	108
7.1	Caracterización del COK-18	109

7.1.1	Análisis termogravimétrico	110
7.1.2	Análisis Vibracional	110
7.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido	111
7.2	Equilibrio de adsorción etano-etileno	111
7.3	Estimación de parámetros cinéticos en COK-18	114
Conclusiones		116
Trabajos futuros		119
Appendices		120
.1	Apéndice A: Configuración de la ZLC	121
.1.1	Conexiones analógicas MFC Z512 y calibración de caudales	121
.1.2	Recopilación y análisis de datos	123
.1.3	Calibración del detector de ionización de llama (FID)	124
.1.4	Cuantificación de metano y etano por cromatografía	125
.1.5	Medición de volumen muerto	126
.1.6	Investigación del paso de control en ZLC: proceso cinético o de equilibrio	127
.2	Apéndice B: Datos experimentales de ZLC	129
.2.1	Áreas bajo la curva de etano y etileno en los diferentes adsorbentes	133
.3	Apéndice C: Estudio de caracterización de la zeolita 5A	136
.3.1	Volumen molar de la fase adsorbida	136
.4	Apéndice D Caso de estudio I: adsorción de metano y etano en zeolita 5A y Basolite C300	138

.4.1	Estudio de caso II: Difusión de metano y etano en zeolita 5A y basolita C300	140
.4.2	Medición ZLC de equilibrios binarios	144
.5	Apéndice E: Estudio de caracterización del ZIF-8	145
	Referencias	161

ÍNDICE DE TABLAS

1.1	Propiedades físicas y químicas del etileno.	6
1.2	Temperaturas de Separación de Hidrocarburos	11
1.3	Rendimiento de carga para el cracking de vapor	12
1.4	Propiedades fisicoquímicas del etano - etileno	14
1.5	Corrientes típicas de alimentación y producto en un proceso de absorción física con aceite [4].	19
4.1	Relaciones moleculares de cada catión óxido.	72
4.2	Otras propiedades de las muestras de zeolita 5A.	72
4.3	Masas molares utilizadas en análisis termogravimétrico	76
4.4	Parámetros experimentales de equilibrio en la Basolite C300: capacidad límite de adsorción (n_{ad} experimental y calculada) y constante de Langmuir (K_L). Además, se informa: el coeficiente de determinación (R^2) y la estadística de Fisher (F).	80
4.5	Parámetros y difusividad molecular calculada a partir de las curvas de desorción de ZLC de etileno y etano en la zeolita 5A a diferentes temperaturas y un caudal de 45 ml/min.	83
5.1	Parámetros experimentales de equilibrio en la Basolite C300: capacidad límite de adsorción (n_{ad} experimental y calculada) y constante de Langmuir (K_L). Además, se informa: el coeficiente de determinación (R^2) y el estadígrafo Fisher (F).	95

5.2	Parámetros y difusividad molecular calculada a partir de las curvas de desorción de ZLC de etileno y etano en el ZIF-8 a diferentes temperaturas y un caudal de 45 ml/min.	97
6.1	Propiedades físicas de la Basolite® C300 reportadas por Sigma-Aldrich. [170] .	101
6.2	Parámetros experimentales de equilibrio en la Basolite C300: capacidad límite de adsorción (n_{ad} experimental y calculada) y constante de Langmuir (K_L). Además, se informa: el coeficiente de determinación (R^2) y el estadígrafo Fisher (F).	105
6.3	Parámetros y difusividad molecular calculada a partir de las curvas de desorción de ZLC de etileno y etano en la Basolite C300 a diferentes temperaturas y un caudal de 45 ml/min.	107
7.1	Parámetros experimentales de equilibrio en la Basolite C300: capacidad límite de adsorción (n_{ad} experimental y calculada) y constante de Langmuir (K_L). Además, se informa: el coeficiente de determinación (R^2) y la estadística de Fisher (F).	113
7.2	Parámetros y difusividad molecular calculada a partir de las curvas de desorción de ZLC de etileno y etano en el COK18 a diferentes temperaturas y un caudal de 45 ml/min.	115
7.3	Relación de la capacidad de adsorción de C_2H_6 y C_2H_4 en todos los adsorbentes estudiados a 311 K	117
4	Conectores analógicos del controlador de flujo másico Z512	121
5	Datos estándar para el cálculo del área de los picos	126
6	Algunos datos útiles en el cálculo del volumen molar.	137
7	Volumen molar del adsorbato (v). Se calculó dividiendo el volumen de poro accesible (Table 6) por capacidad límite de microporos en isoterma de adsorción Langmuir-Freundlich n_m	138
8	Temperatura experimental T , relación de constante de tiempo L y constante adimensional de la ley de Henry K para mediciones de equilibrio de metano y etano en zeolita 5A.	138
9	Difusividad de metano y etano en zeolita 5A y Basolita® C300 en condiciones cinéticas.	143

10	Asignación de bandas FTIR para las características espectrales de ZIF-8 [138] y características adicionales presentes en los espectros que se muestran en la Figura 4.3 y la Figura 4.11.	145
----	---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Representación molecular del etileno [19]	6
1.2	Derivados del etileno [22].	7
1.3	Materias primas para la producción de etileno a nivel mundial [1].	8
1.4	Demanda mundial del etileno [1].	9
1.5	Diagrama del proceso de craqueo con vapor de hidrocarburos empleando nafta como alimentación	12
1.6	Diagrama de obtención de etileno a partir de etanol	13
1.7	Destilación criogénica para la separación olefina/parafina [4]	15
1.8	Examen estadístico de la energía mundial 2019[1]	17
1.9	Proceso de absorción con aceite.	18
1.10	Proceso de absorción basada en complejación metálica [4]	20
1.11	Complejo π entre olefinas y cationes metálicos [27]	21
1.12	Representación de los diferentes mecanismos de difusión a través de un adsorbente poroso. Donde las esferas azules y negras representan una mezcla de gases con diferente peso molecular.	29
1.13	Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo.	36
1.14	Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.	36
2.1	Configuración experimental de columna de longitud cero (ZLC).	41

2.2	Diagrama esquemático de la columna ZLC.	42
2.3	Esquema para el modelo ZLC	43
3.1	Dibujo esquemático del aparato experimental semiautomático para determinar: coeficientes de difusión e isothermas de adsorción, gases puros y mezclas	56
3.2	Interfaz gráfica de usuario de LabVIEW para la configuración de experimentos semiautomáticos.	57
3.3	Data acquisition task	59
3.4	Data generation task	60
4.1	Configuración tetraédrica de la Unidad Primaria de Construcción.	65
4.2	Configuración tetraédrica de la Unidad Primaria de Construcción.	66
4.3	Estructura de faujasita que muestra sitios de cationes (I, II, III) y ubicaciones de átomos de oxígeno (1, 2, 3, 4).	67
4.4	Representaciones lineales de la estructura de la zeolita: a) jaula alfa (supercaja), jaula beta (sosalite) u octaedro truncado; b) celda unitaria de la zeolita tipo A; c) sitios de cationes en el tipo A (hay ocho sitios I, tres II y doce sitios III por celda unitaria) [80]	70
4.5	Espectro FTIR en la región de estiramiento O–H y la región de flexión HOH en la zeolita 5A.	73
4.6	Espectro FTIR en la región de estiramiento Si–O–T (T = Si or Al) en la zeolita prístina 5A	74
4.7	Curvas termogravimétricas (verde) y termogravimétricas derivadas (azul) de la zeolita 5A.	75
4.8	Fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la zeolita 5A (izquierda) y distribución del tamaño de partícula (derecha).	77
4.9	Comparación de isothermas derivadas de la integración de curvas de respuesta de ZLC de etileno y etano en zeolita 5A a diversas temperaturas.	80
4.10	Curvas de desorción para etano y etileno en una muestra de zeolita 5A a diferentes temperaturas y con caudal de purga 45 mL/min.	83

5.1	El ángulo M–Im–M en los ZIF es similar al ángulo Si–O–Si en zeolitas (145°), que proporciona estabilidad adicional a la estructura en comparación con MOF [117].	87
5.2	Poros del ZIF-8. [127]	88
5.3	Patrón de difracción en polvo del ZIF-8, sintetizado en metanol.	91
5.4	Curvas termogravimétricas (verde) y termogravimétricas derivadas (azul) del ZIF-8.	92
5.5	Espectro FTIR del ZIF-8 sintetizado.	93
5.6	Micrografía SEM del ZIF-8 polvo (a) y su distribución de tamaño de partícula (b).	93
5.7	Isotermas de adsorción derivadas de la integración de las curvas de respuesta de ZLC de etano y etileno en ZIF8 a diversas temperaturas.	95
5.8	Curvas de desorción de ZLC para etano y etileno en ZIF-8 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 45 mL/min.	98
6.1	A) Estructura 2-D del Cu ₃ (BTC) ₂ vista a lo largo de la dirección (100), B) Nodo de Cu-BTC y Cu en forma de rueda de paleta [153].	100
6.2	A) Espectro infrarrojo y B) Curva termogravimétrica de Basolite® C300.	103
6.3	Comparación de isotermas derivadas de la integración de curvas de respuesta de ZLC de etileno y etano en Basolite® C300 a diversas temperaturas.	105
6.4	Curvas de desorción de ZLC para etano y etileno en Basolite® C300 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 45 mL/min.	107
7.1	Estructura cristalina de COK-18. Material tal como está hecho (arriba) y COK-18 activado a 443 K (abajo) [185].	109
7.2	A) Espectro en el infrarrojo y B) Curva termogravimétrica del COK-18.	110
7.3	Micrografía SEM del COK-18 polvo (Izquierda) y distribución del tamaño de partícula (derecha).	111
7.4	Comparación de isotermas derivadas de la integración de curvas de respuesta de ZLC de etileno y etano en el COK18 a diversas temperaturas.	113

7.5	Curvas de ZLC para etano y etileno en COK-18 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 45 mL/min.	115
6	Curva de calibración de flujo de etano vs voltaje	122
7	Curva de calibración de flujo de metano vs voltaje	122
8	Curva de calibración de flujo de Etileno vs voltaje	123
9	Curva de calibración de flujo de helio vs voltaje	123
10	(a) Señal cruda obtenida del Cromatografía en columna de longitud cero (ZLC). (b) Curva de respuesta normalizada del ZLC.	124
11	Las curvas de calibración del detector de ionización de llama en (a) concentraciones altas y (b) bajas.	125
12	Cromatograma correspondiente a la mezcla metano/etano en la columna analítica.	126
13	a) Comparación entre la columna vacía y la zeolita. Se ejecuta una prueba en blanco utilizando una columna vacía: el área resultante debajo de la curva en blanco es el volumen muerto del sistema. (b) Estudio de la respuesta en blanco con y sin disco de sinterización.	127
14	A) Curvas en blanco de etileno a diferentes flujos. B) Curvas en blanco de etano a diferentes flujos.	128
15	Curvas de ZLC para etano y etileno en una muestra de zeolita 5A a diferentes temperaturas y con caudal de purga 10 mL/min.	129
16	Curvas de ZLC para etano y etileno en una muestra de ZIF-8 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 10 mL/min.	130
17	Curvas de ZLC para etano y etileno en una muestra de Basolite® C300 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 10 mL/min.	131
18	Curvas de ZLC para etano y etileno en una muestra de COK-18 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 10 mL/min.	132
19	Área bajo la curva de etano y etileno en zeolita 5A	133
20	Área bajo la curva de etano y etileno en ZIF-8	134
21	Área bajo la curva de etano y etileno en CuBTC	135

22	Área bajo la curva de etano y etileno en COK-18	136
23	Comparison of the adsorbent capacity of Zeolite 5A and Basolite® C300 of (a) methane and (b) ethane in helium at 298 K, and 5 sccm.	139
24	Curvas experimentales de desorción de (a) Metano y (b) Etano mediante ZLC, usando 7.3 mg de zeolita 5A a 298 K.	141
25	Curvas experimentales de desorción de (a) Metano y (b) Etano mediante ZLC, usando 7.3 mg de Basolite C300 a 298 K.	142
26	Curvas de desorción ZLC bicomponente de metano y etano sobre zeolita 5A a 298 K y caudal de 5 sccm. Las curvas simuladas usando la Ecuación (2.3) están representadas por líneas mientras que los datos experimentales están representados por símbolos.	144

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

C : Concentración molar (mol/m^3).

C : Concentración en la fase fluida (mol/m^3).

C_p : Concentración en los macroporos (mol/m^3).

C_0 : Concentración inicial en fase fluida (mol/m^3).

C_T : Concentración total en fase gaseosa. (mol/m^3).

D : Difusividad (m^2/s).

D_e : Difusividad efectiva (m^2/s).

D_e : Difusividad intrapartícula (m^2/s).

D_K : Difusividad de Knudsen (m^2/s).

D_{macro} : Difusividad de macroporos (m^2/s).

D_{micro} : Difusividad de microporos (m^2/s).

$D_{L,i}$: Coeficiente de dispersión axial del compuesto en la fase de fluido a granel (m^2/s).

D_m : Difusividad molecular (m^2/s).

H : Constante de la ley de Henry.

L : Parámetro adimensional ZLC definido en la ecuación 2.5.

M_s : Masa del sólido (kg).

M_m : Masa molar (kg/mol).

n : Concentración en los microporos.

n_{ads} : cantidad adsorbida.

P : Presión.

q : Concentración molar en la fase estacionaria (mol/m^3).

q_s : Capacidad de saturación.

r_c : radio de micropartículas (m).

R : Radio de partícula del absorbente (m).

r_p : radio de poro (m).

T : Temperatura.

t : Time (s).

V : Volumen (m^3).

V_g : volumen de la fase fluida (m^3).

V_s : Volumen de la fase estacionaria o el volumen de adsorbente en columna (m^3).

V_m : volumen de la fase móvil (m^3).

Re : número de Reynolds.

Q : Tasa de flujo volumétrico (m^3/s).

A : Área de vector transversal / tasa de superficie (m^2).

J_n : Flujo molar ($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s})$).

J : Flujo de difusión. ($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s})$).

\bar{q} : Tiempo promedio de q (mol/m^3).

q_e : Concentración en fase sólida en equilibrio (mol/m^3).

q^* : Fase adsorbida de equilibrio final concentración (mol/m³).

q_0 : Concentración de tiempo cero concentración (mol/m³).

$\bar{q}_s = \lim_{p \rightarrow \infty} \bar{q}$: Concentración de saturación (mol/m³).

ρ : Densidad de masa volumétrica (kg/m³)

m_T : masa dentro del volumen de control (kg).

dA : Area Diferencial (m²)

dV : Diferencial de volumen de control (m³)

RA : Reacción química.

CSTR: Reactor de tanque agitado continuo.

ϵ : Porosidad intersticial ($\epsilon = \frac{V_m}{V_{col}}$).

ϵ_T : Porosidad Total.

i : Componente i .

φ : Concentración para mezclas ideales (mol/m³).

η : Relación de fase.

$N_{i,z}$: Flujo del componente i que ingresa al segmento

Z : Longitud de la columna (m).

F : Caudal de gas volumétrico del gas inerte (m³/s).

y : fracción molar en la fase gaseosa.

β_n : Raíz de la ecuación 2.4

γ : Parámetro adimensional definido en la ecuación 2.6.

LOOP: Tubo de contención de muestras en cromatografía de gases.

SIGLAS

2-MeIm 2-metilimidazol.

Basolite C300 El benceno tricarboxilato de cobre es un MOF producido por BASF. Su fórmula molecular es: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$.

COK-18 MOF de fórmula molecular $\text{Cu}_{20}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_8(\text{OH})_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sintetizado en el COK.

DAQ Tarjeta de adquisición de datos.

DTP Distribución de tamaños de partícula.

FID-1 Detector de ionización de llama 1.

FID-2 Detector de ionización de llama 2.

FSV-4 Válvula selectora de flujo de 4-vías.

FSV-6 Válvula selectora de flujo de 6-vías.

FT-IR Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier.

GUI Interfaz gráfica del usuario.

LDF ecuación de fuerza motriz lineal.

MFC Controlador de flujo másico.

MTO obtención de olefinas a partir de metanol.

QENS dispersión de neutrones.

RMN espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

TGA Análisis termogravimétrico.

Zeolita 5A La zeolita 5A es un sólido cristalino generalmente en forma de aluminosilicatos, esta zeolita es producida por Sigma-Aldrich. Su fórmula molecular es: $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

ZIF-8 El marco-8 de imidazolato zeolítico es una clase de marcos organometálicos (MOF) que son topológicamente isomórficos con las zeolitas. Su fórmula molecular es: $\text{Zn}(\text{MeIm})_2$.

ZLC Cromatografía en columna de longitud cero.

INTRODUCCIÓN

Las olefinas ligeras como el etileno representan una de las materias primas más importantes en la industria petroquímica, ya que sirven como bloques de construcción en diferentes procesos químicos. Para obtener olefinas de alta calidad polimérica (99.9 % de pureza) es necesario retirar las parafinas, así como otros derivados del petróleo. Por lo que uno de los procesos de separación más avanzados en la industria es la destilación criogénica [1].

Sin embargo, este proceso es operativamente exigente y requiere columnas de destilación entre 70 y 200 platos teóricos y relaciones de reflujo elevadas, así como bajas temperaturas y altas presiones. Como resultado, la energía involucrada en este proceso de separación representa aproximadamente el 60 % de la energía total utilizada en la industria petroquímica, lo que implica altos costos de inversión, y en consecuencia, también emite grandes cantidades de gases de invernadero [2].

Una alternativa a la destilación criogénica es la separación adsorbtiva [3]. Este tipo de separación consiste en formar complejos químicos reversibles entre las olefinas ligeras y los metales de transición de los adsorbentes [4, 5, 6]. Estos adsorbentes pueden diseñarse selectivamente y estar compuestos de membranas poliméricas, tamices moleculares de carbono (CMS) o mixtas (polimérica-MOF) [7, 8].

El número de adsorbentes potencialmente útiles para la separación de olefinas y parafinas, que permanece sin investigar, es enorme y crece cada año. Las zeolitas [9, 4] y los enrejados metal-orgánicos (MOF por sus siglas en inglés son, probablemente, los que más han contribuido a incrementar el número de tamices, debido a que sus cavidades pueden impulsar la transferencia de materia y, por otra parte, su gran superficie interna ayuda a lograr altas capacidades de adsorción [10, 11, 12, 13]. Dos subclases de MOF que han mostrado una alta selectividad y separación de etano y etileno son los enrejados zeolíticos de imidazolato (ZIF) y los MOF jerárquicos interconectados en 3D [12, 14].

El estudio de los procesos difusivos en nuevos materiales porosos requiere una técnica rápida, reproducible y fiable. La posibilidad de diseñar un sistema que permita la medición de ambos

procesos en el menor tiempo y costo posible abre un abanico de oportunidades inexploradas tanto desde el punto de vista de los materiales como del diseño experimental. Una de las técnicas que posee la mejor relación costo/precisión y que permite realizar un mayor número de experimentos por unidad de tiempo es la cromatografía en columna de longitud cero (ZLC) [15, 16].

En esta investigación se describe la implementación de un nuevo diseño experimental semi-automático de la ZLC, en el cual a caudales altos de desorción, la concentración del efluente está determinada por la cinética, lo que permite la determinación de los coeficientes de difusión. Mientras que a un caudal bajo, la desorción estará determinada por las condiciones de equilibrio y es posible conocer la cantidad máxima de adsorción. Además, se desarrolló una Interfaz gráfica del usuario (GUI) en LabVIEW para la operación semiautomática del sistema.

Una de las características claves del innovador diseño es el uso de pequeñas cantidades de adsorbente (de 2 mg a 15 mg), además permite realizar todas las mediciones en una sola corrida sin cambiar la muestra, lo que reduce considerablemente el tiempo de medición al evitarse los procesos de desgasificación que deben hacerse antes de cada experimento. Además, el uso de una sola muestra evita tener que volver a repetir las diversas caracterizaciones. La simplicidad para reproducir los experimentos cinéticos o al equilibrio, facilita el estudio de nuevos adsorbentes a un menor costo.

La simplicidad en su configuración experimental, operación y análisis de resultados permite la clasificación rápida de nuevos materiales prototipo, ofreciendo una gran ventaja sobre los métodos convencionales, particularmente para componentes fuertemente adsorbidos [17, 18]. Todas estas características combinadas en un solo aparato experimental reducen considerablemente la cantidad de muestra y el tiempo de medición al evitar los procesos de desgasificación y las respectivas caracterizaciones que deben realizarse antes de cada medición.

Para el estudio de los parámetros cinéticos y de adsorción de etano y etileno se utilizaron cuatro adsorbentes: Zeolita 5A, ZIF-8, y dos MOFs (Basolite[®] C300 y COK-18). Así mismo, se profundizó en los aspectos microscópicos que controlan el equilibrio de adsorción y la cinética de adsorción de esta mezcla de gases a bajas concentraciones. Mediante la combinación de la configuración experimental y una interfaz gráfica del usuario (GUI), es posible reducir considerablemente la cantidad de muestra y el tiempo de medición al evitar los procesos de desgasificación y las respectivas caracterizaciones que deben realizarse antes de cada medición. El

sistema propuesto es relativamente económico, robusto, fácil de construir y capaz de reproducir los resultados de otras técnicas.

De este modo, en el Capítulo 1 de este documento se muestra una revisión del estado de arte mostrando la importancia de las olefinas en la industria, las distintas formas de obtención y los procesos de separación utilizados en la industria química. Así mismo, se muestran los fundamentos de la difusión y adsorción en sólidos porosos.

En el capítulo 2 se describe los principios de la técnica ZLC y se muestra el modelo matemático que se empleó para determinar los parámetros cinéticos y las isothermas de adsorción. También se describe la extensión del modelo matemático a sistemas binarios.

En el Capítulo 3 se detalla el desarrollo de la configuración experimental de la ZLC, el funcionamiento y se describe las funciones que hace la GUI. En esta misma sección, se describen los procedimientos experimentales de la caracterización de los adsorbentes y se describe el procedimiento experimental para determinar los coeficientes de difusión y la cantidad máxima de adsorción.

En los Capítulos 4, 5, 6 y 7, se detallan los procedimientos de caracterización de los adsorbentes utilizados, de esta manera se estudia su grado de hidratación y se determina la temperatura a la que deben ser desgasificados. Así mismo, se determina la distribución de tamaño de partícula, que es un parámetro fundamental para determinar los coeficientes de difusión. Cada tamiz molecular fue evaluado mediante la técnica de ZLC y se determinó la cantidad máxima de adsorción y los coeficientes de difusión de C_2H_6 y C_2H_4 a tres diferentes temperaturas.

Por último, se realiza un compendio de las conclusiones derivadas del estudio de adsorción y difusión de etano y etileno en los diferentes tamices moleculares. Además, se propone explorar otros materiales porosos, así como la necesidad de realizar pruebas cíclicas de regeneración y estabilidad en los adsorbentes, para estudiar la eficiencia general a largo plazo. Así mismo, se propone seguir explorando la separación de la mezcla binaria de etano y etileno para los adsorbentes aquí propuestos y en otras alternativas de adsorbentes.

Se anexan diferentes apéndices complementarios donde se describen los procesos de calibración y la validación de la nueva instalación de ZLC, comparando los resultados obtenidos con la literatura.

OBJETIVOS

Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo es comparar de forma directa y sistemática la capacidad máxima de adsorción y los coeficientes de difusión de etano y etileno en diferentes clases de adsorbentes. Para ello se implementó una nueva configuración experimental basada en la técnica columna de longitud cero (ZLC). La cual es una herramienta esencial para la clasificación rápida de adsorbentes, permitiendo la caracterización del equilibrio y de las propiedades cinéticas de cuatro muestras diferentes. Las condiciones experimentales se eligieron para que fueran representativas de las condiciones de una corriente típica de gases de combustión.

Objetivos particulares

- (I) Mediante la configuración experimental de ZLC determinar los coeficientes de difusión y la cantidad adsorbida de etano y etileno en cuatro adsorbentes: Zeolita 5A, ZIF-8, Basolite[®] C300 y COK-18, a diferentes temperaturas (38 °C, 60 °C y 90 °C).
- (II) Estudiar los sitios preferenciales de adsorción y comprender a nivel microscópico los procesos de adsorción y difusión en los cuatro adsorbentes.
- (III) Caracterizar los tamices moleculares para conocer su estabilidad térmica y grado de hidratación mediante análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarroja (FT-IR). Así mismo, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) determinar la distribución de tamaño de partícula. Esta información será introducida en los modelos macroscópicos de difusión para determinar los coeficientes de difusión.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Olefinas ligeras en la industria petroquímica

Se conoce como olefina a un tipo de hidrocarburos alifáticos no saturados, que están constituidos por una cadena de varios átomos de carbono en la que aparece un doble enlace y cuya fórmula general es C_nH_{2n} [19].

Las olefinas ligeras con mayor importancia a nivel industrial son: el etileno, el propileno, y el buteno. Ellas se consideran puntos de partida e intermedios fundamentales para la industria petroquímica. El etileno, con una producción de 123.3 Mt millones de toneladas métricas (mm MTA) en el 2010, fue la olefina con mayor relevancia industrial, seguida por el propileno con 74.9 Mt [20]. Estos hidrocarburos se utilizan en la fabricación de polímeros como polietileno, polipropileno o estireno, entre otros, a partir de los cuales se producen muchos productos de consumo. Además de intervenir en los procesos de producción de plásticos, las olefinas ligeras son materia prima en la producción de otros productos como el caucho sintético, el acrilonitrilo o el glicol y otros materiales con distintas aplicaciones en diferentes sectores.

1.1.1 Etileno

El etileno o eteno, también llamado gas oleificante, es el hidrocarburo olefinico más sencillo. Es derivado del etano que a su vez es el producto petroquímico básico más importante, su molécula es plana y está formada por cuatro enlaces simples C–H y un doble enlace C=C, que le impide rotar excepto a altas temperaturas. Los grados del ángulo que forma el enlace carbono-hidrógeno es cercano como valor al típico de las hibridaciones tipo sp^2 . Su fórmula molecular es $CH_2=CH_2$ o en su forma condensada C_2H_4 [21, 19].

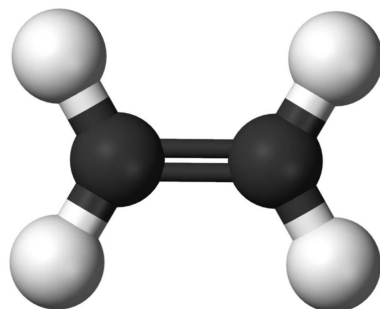


Figura 1.1: Representación molecular del etileno [19]

El etileno es un gas incoloro, de aroma y sabor dulce y muy inflamable, con un punto de congelación de $-169\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se almacena y transporta en condiciones criogénicas, además es ligeramente soluble en agua, alcohol y etiléter. Se produce, junto con otras olefinas de 3 y 4 átomos de carbono, mediante procesos petroquímicos de craqueo con vapor y en procesos de refino. Sus propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Propiedades físicas y químicas del etileno.

Propiedad	Valor
Peso molecular:	28.054 g
Densidad de gas a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 atm:	1.18 kg/m^3
Punto de ebullición a 1 atm	$-103.8\text{ }^{\circ}\text{C}$
Punto de congelación / fusión a 1 atm	$-169.15\text{ }^{\circ}\text{C}$
pH	No aplica
Gravedad específica a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm	0.975
Solubilidad en agua, vol./vol. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm	0.26
Volumen específico del gas a $21.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm:	$0.793\text{ m}^3/\text{kg}$
Temperatura de combustión (en aire)	$2357\text{ }^{\circ}\text{C}$
Temperatura de combustión (en oxígeno)	$2940\text{ }^{\circ}\text{C}$
Punto de inflamación	$-136.6\text{ }^{\circ}\text{C}$
Temperatura de auto ignición	$490\text{ }^{\circ}\text{C}$
Temperatura Crítica	$9.2\text{ }^{\circ}\text{C}$
Presión Crítica	50.42 bar
Densidad Crítica	214.2 kg/m^3

Es un producto muy reactivo, que participa en reacciones de halogenación, oxidación, polimerización y alquilación. La mayoría de las reacciones donde interviene el etileno son de adi-

ción. Otra reacción característica del etileno, es la formación del alcohol, etanol, a través de la hidratación, al reaccionar con agua y en presencia de un catalizador. Dichas reacciones tienen en numerosos casos, interés de tipo comercial, ya que etileno se encuentra muy presente en la industria petroquímica, donde se transforma con diferentes procesos en infinidad de productos, que van desde los plásticos, hasta anticongelantes, pasando por diferentes polímeros como fibras y elastómeros [22].

La demanda de los productos derivados del etileno crece cada año y es por ello, que se está potenciando el estudio de nuevos métodos alternativos para su obtención. En la figura 1.2 se recogen las múltiples aplicaciones a las que se destina el etileno y los productos derivados de este.

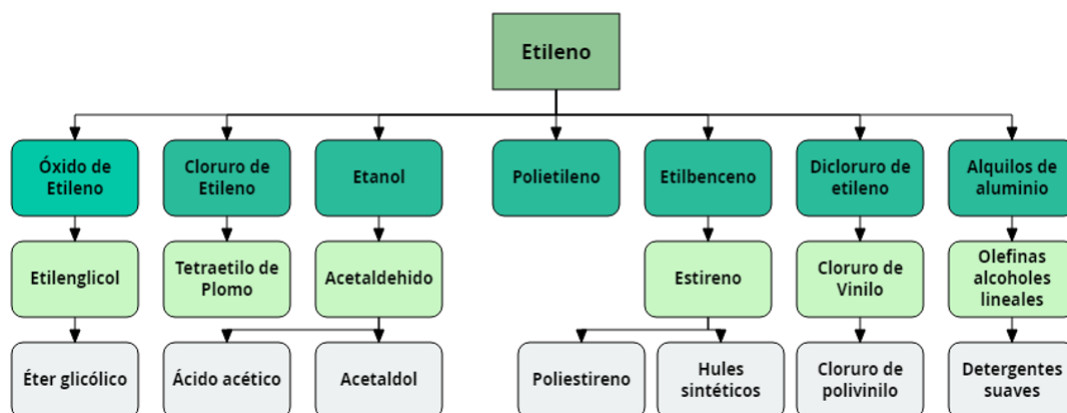


Figura 1.2: Derivados del etileno [22].

1.1.2 Perspectiva mundial del etileno

El etileno se puede obtener por procesos industriales a partir de petróleo y gas natural, siendo el gas natural la materia prima principal para obtenerlo, ya que está compuesto principalmente por metano (CH_4 , 80 % a 95 %), etano (C_2H_6 , 4 % a 9 %), propano (C_3H_8 , 1 % a 3 %) y otros hidrocarburos más pesados. Además, se pueden encontrar trazas de nitrógeno (N_2), bióxido de carbono, (CO_2 , 80 % a 95 %) ácido sulfhídrico (H_2S) y agua [22].

El etano ha sido la materia prima más utilizada para la producción de etileno, principalmente en aquellas regiones donde el gas natural es un recurso abundante y no solo por el menor costo de producción frente a materias primas alternativas, sino también por el mayor rendimiento en

etileno. Para las regiones donde el gas natural es un recurso más bien escaso, tales como Europa y algunos países del Este Asiático (China, Japón, Corea del Sur, etc.), la materia prima más utilizada es la nafta, dado que puede ser fácilmente almacenada y transportada. La Gráfica 1.3 resume las diferentes materias primas empleadas para la producción de etileno a nivel mundial [1].

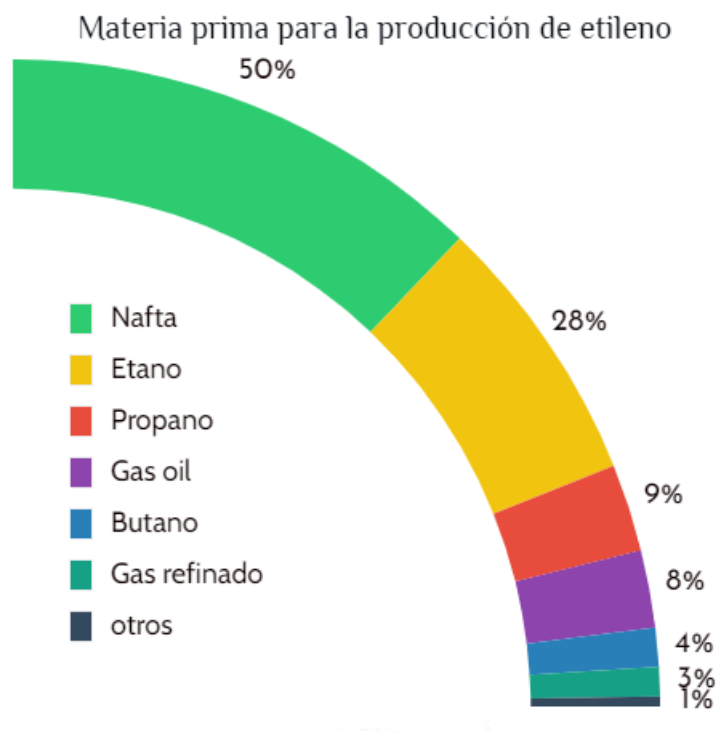


Figura 1.3: Materias primas para la producción de etileno a nivel mundial [1].

El aumento de la demanda de etileno es significativo (ver figura 1.4). El 30 % de la industria petroquímica deriva del etileno, por eso existe una gran demanda por este producto. El mayor consumo de etileno (aproximadamente el 78 %) es para la producción de plásticos, bien directamente para polietileno (PE), bien como materia prima para monómeros del policloruro de vinilo (PVC), poliacetato de vinilo (PAV) y poliestireno y también como copolímero para cauchos [1].

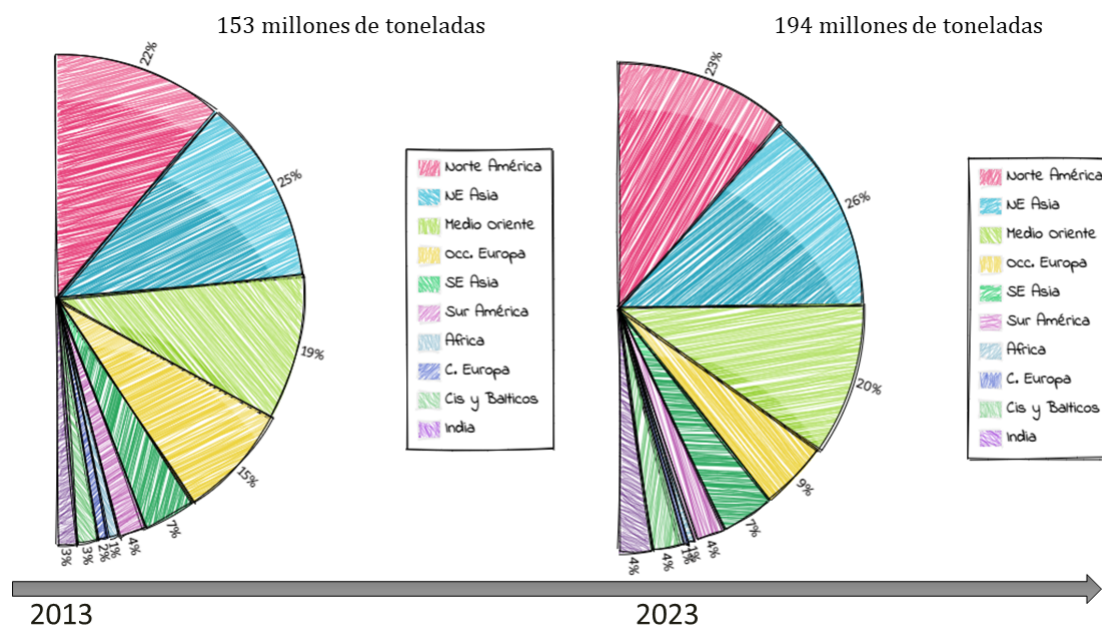


Figura 1.4: Demanda mundial del etileno [1].

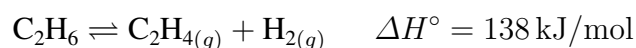
1.2 Producción de etileno por craqueo con vapor de hidrocarburos (Steam cracking)

El proceso para la producción de etileno es uno de los más complejos e importantes en la industria petroquímica, debido a que se puede utilizar diferentes materias primas, además de obtener gran cantidad de subproductos para poder producir la calidad deseada del etileno. Existen dos especificaciones de referencia, el más puro (high grade), también denominado grado polímero con contenidos muy bajos de metano, etano y, sobre todo, acetileno, y el de menor pureza (low grade) también denominado grado químico [23, 24].

La producción masiva de etileno se obtiene de fuentes petrolíferas y una de las cualidades que le dan la gran importancia al etileno en la industria petroquímica, son las posibilidades para obtenerse de diferentes rutas, actualmente, existen comercialmente 21 vías y se están desarrollando nuevas, las cuales permiten a los productores disponer de una amplia flexibilidad para seleccionar el camino más rentable. De estas sobresalen las que son a partir de etano, nafta y el gasóleo o mezclas de ellos [24].

La obtención de etileno tiene lugar a través del rompimiento de enlaces C–C y la producción

de radicales libres. Este proceso normalmente implica reacciones de equilibrio endotérmico [23, 24] tal como:



Además, este proceso consta de zonas bien diferenciadas, Zona Caliente, en donde se tiene lugar las reacciones de desintegración, y la Zona Fría, donde se separa los productos formados.

1.2.1 Zona Caliente

El etano con el vapor de dilución se precalienta en la zona de convección del horno de desintegración y juntos pasan a la zona de radiación del horno donde tienen lugar las reacciones principales. Para evitar que se desarrollen reacciones secundarias que conlleva a la formación de productos no deseados, se procede a enfriar rápidamente los efluentes que salen del horno por medio de un intercambiador, con el cual se aprovecha además el calor para generar vapor de agua de alta presión. Una vez enfriado el producto se procede a un fraccionamiento primario para separar el producto pesado (fueloil) de los ligeros (gases + nafta de pirolisis). De estos últimos, se separan los gases, los cuales son licuados (menos de -73°C) y comprimidos (efecto Joule-Thomson) hasta una presión necesaria y enviados a la zona fría. Este efecto de Joule-Thomson o efecto Joule-Kelvin, es el proceso en el cual la temperatura de un gas ideal disminuye o aumenta al permitir que el gas se expanda libremente manteniendo una entalpía constante (lo que significa que el gas no recibe ni transfiere calor y no realiza ningún trabajo). En general, cuando un gas se expande adiabáticamente, la temperatura puede aumentar o disminuir, dependiendo de la presión y temperatura inicial [23, 24].

1.2.2 Zona Fría

En esta zona los gases que salen de la zona caliente son sometidos a una serie de separaciones por medio de columnas de destilación para obtener los productos deseados. Debido al efecto Joule-Thompson, que consiste en elevar la presión y seguidamente efectuar una expansión isoentrópica, se genera niveles de frío adecuados para separar los hidrocarburos.

En la zona fría la alimentación (hidrocarburos gaseosos) ingresan a la primera columna de destilación (demetanzadora), en donde se extrae el hidrógeno y el metano en la cabeza. Esta

columna opera con un perfil de presiones entre 33.5 bar y 8 bar y un perfil de temperaturas desde $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Tabla 1.2 se muestran las temperaturas de ebullición de los hidrocarburos que son de referencia para su separación en las columnas de separación. Los productos que salen del fondo pasan por una segunda columna llamada deetanizadora, en donde se separa el etano y el etileno, que salen por el tope hacia una tercera columna donde estos son separados uno del otro. La alimentación a esta columna es a condiciones de 31 kg/cm^2 y $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. El etileno obtenido en esta última columna y tiene una pureza de 98 a 99 % que es suficiente para la fabricación de óxido de etileno [23, 24].

Tabla 1.2: Temperaturas de Separación de Hidrocarburos

Hidrocarburo	Temperatura de ebullición $^{\circ}\text{C}$
Metano	-161
Etano	-88.9
Etileno	-103
Propileno	-47.5
Butadieno	-4.3

El producto de fondo de la deetanizadora se envía a una columna llamada depropanizadora, en donde se separa por el tope una mezcla de propano-propileno y por el fondo salen los hidrocarburos C_4^+ y C_5^+ que luego serán separados en otras columnas donde se obtiene el buteno, isobuteno, butano, isobutano, butadieno entre otros. En la Figura 1.5 se muestra el proceso de obtención de etileno descrito anteriormente de forma simplificada [23, 24].

La Tabla 1.3 muestra las diferentes cargas usadas en los procesos sobre la formación y distribución de sus productos con respecto a sus rendimientos promedio. Por ejemplo, cuando se usa etano como carga según las condiciones de operación que se empleen en el proceso, esta nos puede dar 80 % de etileno, 3 % de propileno, 2 % de butileno y 1 % de gasolina. Por otra parte, cuanto menor sea el peso molecular de la materia prima, mayor será el porcentaje de etileno, de esta forma, si se utiliza etano el porcentaje de etileno obtenido es de 80 %, en cambio, si se utiliza gasóleo tan solo se obtiene el 18 % de Etileno [23, 24].

Tabla 1.3: Rendimiento de carga para el cracking de vapor

Productos	Componentes del gas natural			Fracción del petróleo	
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gas oil
Etileno	0.8	0.4	0.36	0.23	0.18
Propileno	0.03	0.18	0.20	0.13	0.14
Butileno	0.02	0.02	0.05	0.15	0.06
Butadieno	0.01	0.01	0.03	0.04	0.04
Fuel gas	0.13	0.38	0.31	0.26	0.18
Gasolina	0.01	0.01	0.05	0.18	0.18
Gas Oil	-	-	-	0.01	0.12
Residuos	-	-	-	-	0.10

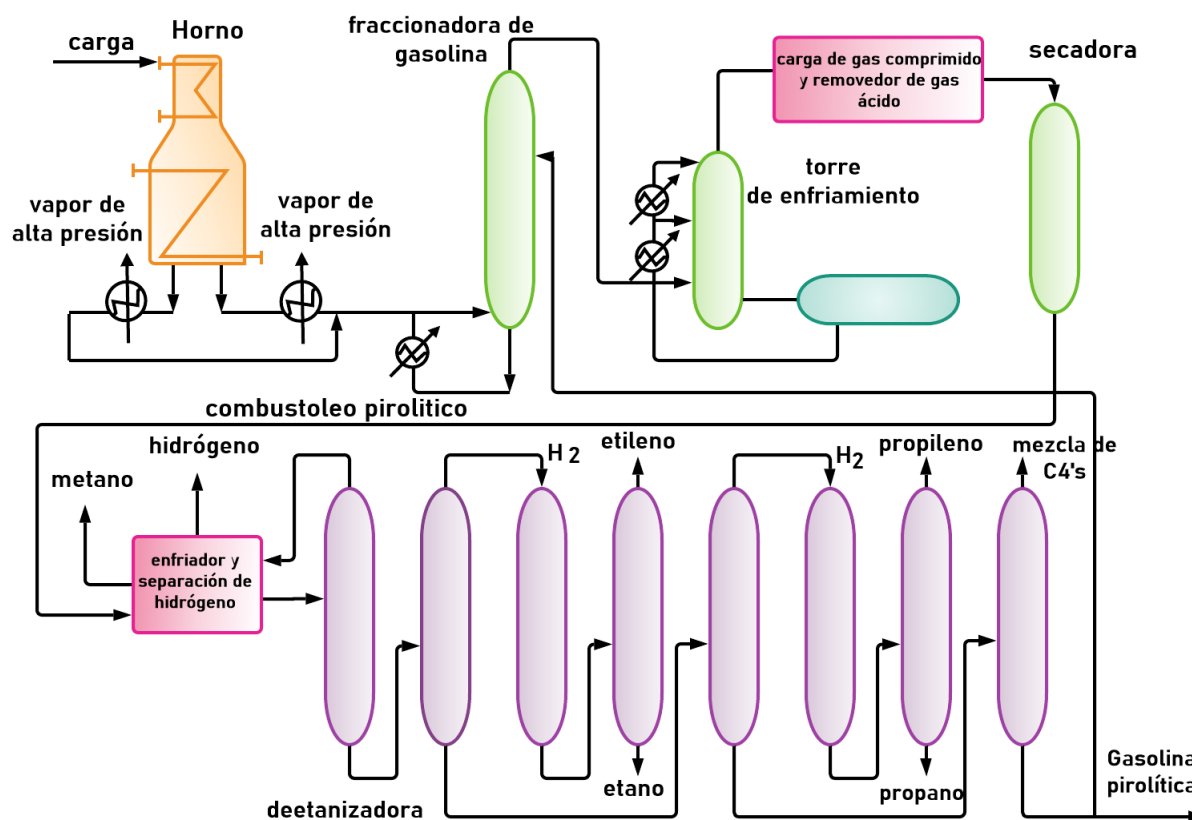


Figura 1.5: Diagrama del proceso de craqueo con vapor de hidrocarburos empleando nafta como alimentación

1.3 Obtención de etileno a partir de etanol

Para la producción de etileno a partir de etanol se utiliza un proceso de lecho fluidizado a 300 °C, obteniéndose numerosos subproductos como éteres, aldehídos, cetonas e hidrocarburos superiores (polimerizados del etileno). El dietiléter se reingresa al reactor para formar nuevamente etanol, como se muestra en la Figura 1.6. El calor necesario para la reacción endotérmica se suministra mediante el calentamiento del aire y el catalizador.

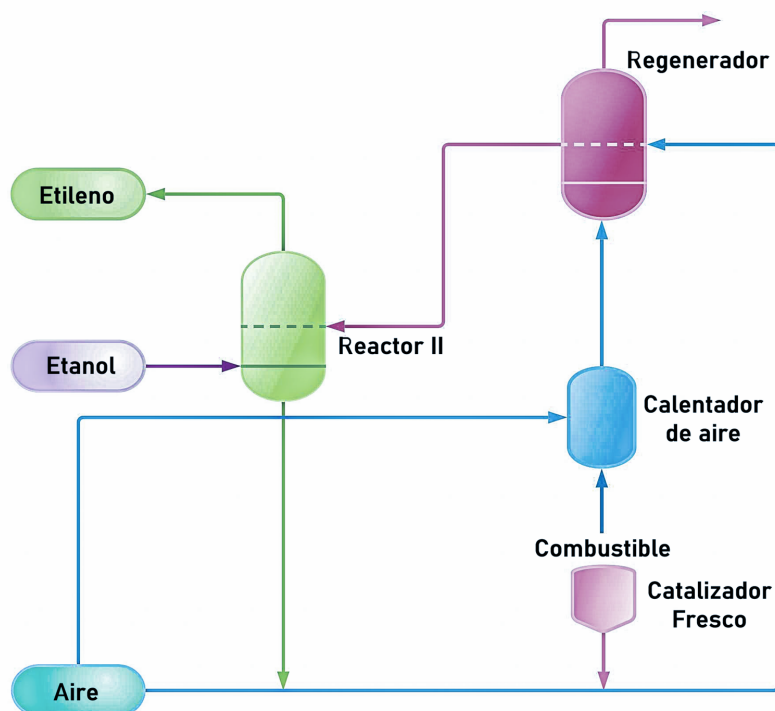


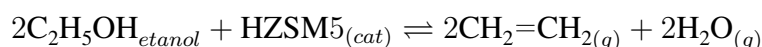
Figura 1.6: Diagrama de obtención de etileno a partir de etanol

La deshidratación de etanol para producir etileno se ha estudiado con diferentes catalizadores. La alúmina es uno de los materiales de mejor desempeño para esta reacción. Adicionalmente, varias zeolitas (principalmente la HZSM-5) y/o modificaciones de estas con metales (Cu, Zn, Mn, cationes La/Ce) y agentes superacídicos como el ácido trifluorometanosulfónico se han utilizado para la deshidratación del etanol a diferentes condiciones de reacción [25, 26].

Además de las tecnologías de pirolisis y recuperación tradicionales, se están explorando nuevas rutas para la producción de etileno. Estos incluyen “Metanol a olefinas” o obtención de

olefinas a partir de metanol (MTO), el proceso Fischer-Tropsch y recuperación de gas residual de refinería. Debido a que la demanda de olefinas es mucho mayor que la de metanol, la conversión en olefinas podría suponer una nueva salida para las grandes cantidades de metanol con bajo costo. El proceso MTO convierte catalíticamente el metanol a olefinas de cadena corta, principalmente etileno y propileno, donde la relación de ambos gases dependerá de las condiciones de operación [24].

La producción de etileno a partir de etanol tiene lugar a través de la siguiente reacción química:



1.4 Procesos de separación de etano-etileno

En los procesos de producción de olefinas, se producen corrientes gaseosas compuestas por mezclas de varios hidrocarburos. La separación de estos compuestos es necesaria para obtener las olefinas con un alto grado de pureza. Una de las separaciones parafina-olefina, que representa un reto, es la mezcla etano-etileno, debido a la similitud de sus moléculas [26]. En la siguiente tabla se pueden observar las principales propiedades de ambos compuestos:

Tabla 1.4: Propiedades fisicoquímicas del etano - etileno

Propiedades	Etano	Etileno
Fórmula Molecular	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
Peso Molecular(g/mol)	30.07	28.05
Punto de Fusión (K)	90.34	104
Punto Normal de Ebullición (K)	184.5	169.5
Temperatura crítica (K)	305	282.9

Actualmente, el método dominante a nivel industrial para la separación de olefinas y parafinas es la destilación intensiva a baja temperatura, comúnmente conocida como destilación criogénica. Este proceso normalmente contiene dos columnas de separación para separar las complejas mezclas de hidrocarburos saturados e insaturados [3].

La proximidad de los puntos de ebullición aumenta la complejidad de los procesos de destilación, siendo necesarias un gran número de etapas de equilibrio para poder llevar a cabo una buena separación. Tan solo, para la separación de mezclas de hidrocarburos C₂ son necesarias

120 etapas, mientras que para mezclas de hidrocarburos con 3 átomos de carbono se necesita un mayor número de etapas, alcanzando en algunos casos 180 etapas [4].

El tren de separación consta también de una columna despropanizadora, y otra columna desetanizadora para la separación de la fracción de C_2 . Estas columnas contienen 55 y 56 etapas respectivamente. En la figura 1.7 se presenta un diagrama de flujo para este tipo de proceso.

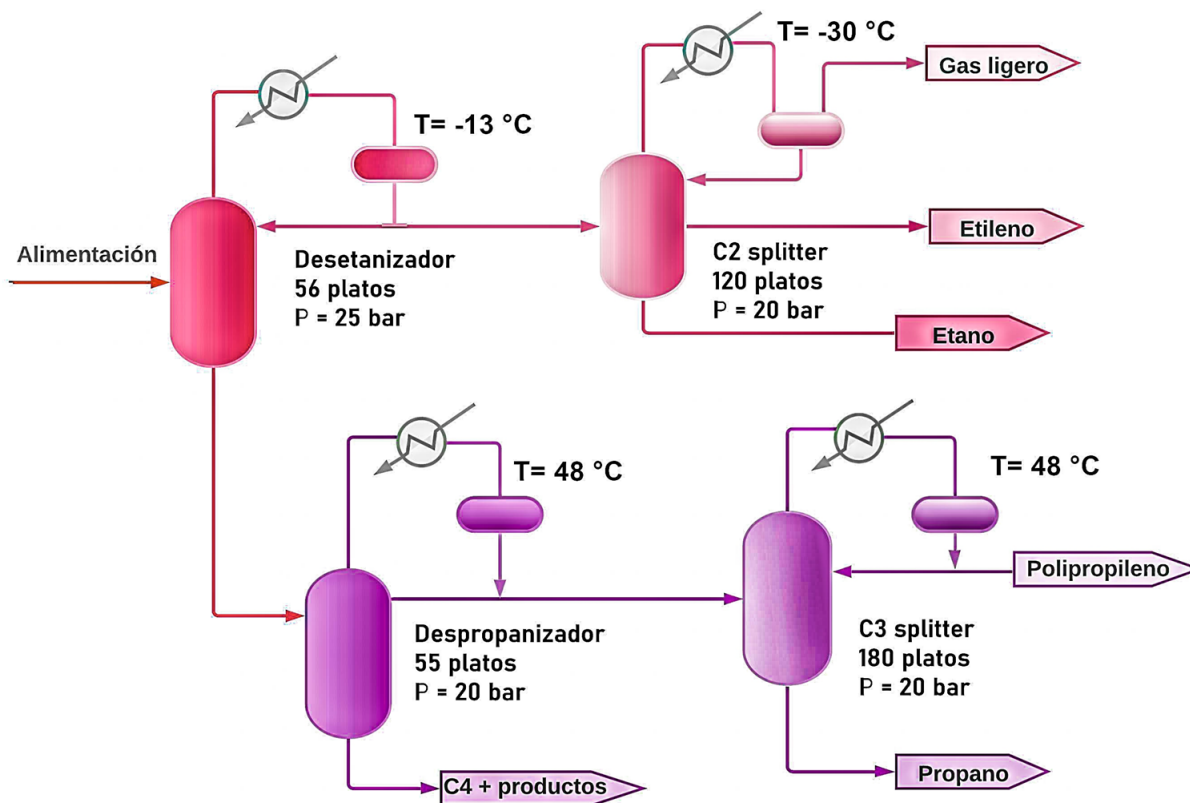


Figura 1.7: Destilación criogénica para la separación olefina/parafina [4]

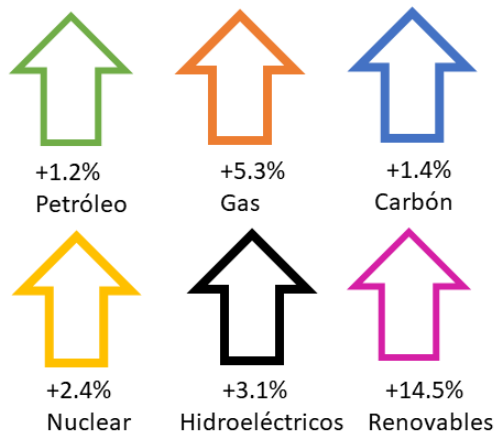
La separación etano/etileno se puede llevar a cabo en columnas de este tipo, donde se trabaja a presiones altas, alrededor de 20 bar, y donde el etileno que se obtiene en la cabeza de la columna se condensa a unos 48 °C [4]. Esto provoca que las columnas lleguen a alcanzar hasta los 90 m de altura, y que se deba trabajar en condiciones extremas, bajas presiones o altas temperaturas, lo que supone que los costes de la separación sean elevados.

La destilación criogénica como la PRU tienen un consumo energético enorme. La energía involucrada en los procesos de separación representa aproximadamente el 60 % de la energía to-

tal utilizada por la industria petroquímica [1]. El departamento de energía de Estados Unidos en un estudio estimó que son necesarios 0.12 Quads (1 Quad= 10¹⁵ BTU) de energía anualmente para el proceso de destilación criogénica [4, 3]. Los enormes costos que suponen estos procesos han motivado la investigación en la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan separar mezclas olefina/parafina de una manera mucho más económica y rentable. Los principales estudios se basan en el desarrollo de tecnologías como la destilación extractiva, procesos de adsorción y absorción tanto física como química. La realidad es que estos procesos son todavía inefectivos para reemplazar a la destilación criogénica. Sin embargo, la absorción química de olefinas sigue siendo una de las tecnologías con más opciones de desarrollo [24].

Cabe destacar que el crecimiento de la población y la economía del mercado han provocado el aumento de la demanda de derivados de petróleo y energía. El consumo de petróleo se cuantificó en 2010 en 77.8 millones de barriles al día [1], lo que supone el 33.1 % del consumo energético. Como se puede observar en la figura 1.8 el aumento de la demanda es significativo, por lo cual para alcanzar a cubrir la demanda futura es necesario invertir en diversos proyectos más limpios y sustentables en la extracción de petróleo como en la producción de sus derivados.

Variación del consumo de energía 2019 vs 2018



El consumo de energía creció un + 2.9%
Emisiones de CO₂ + 2.0%

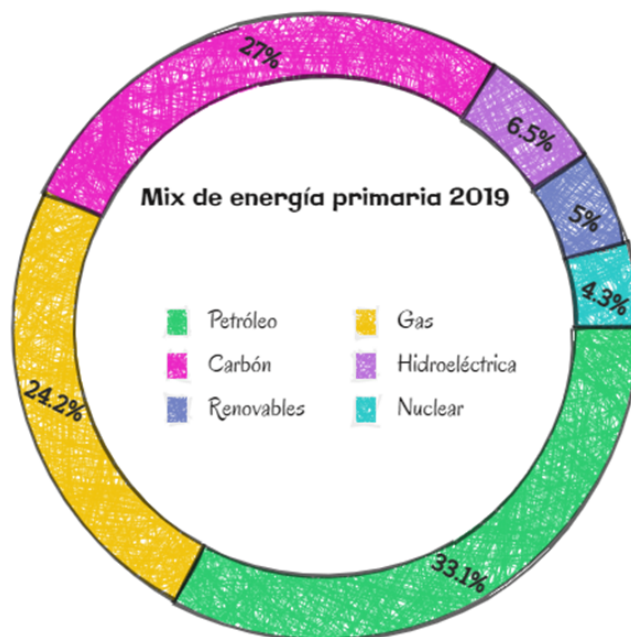


Figura 1.8: Examen estadístico de la energía mundial 2019[1]

1.5 Procesos alternativos de separación

Como alternativas a la destilación criogénica se han desarrollado otras tecnologías. Su objetivo es alcanzar un proceso económicamente viable para la separación de olefinas y parafinas capaz de sustituir el proceso actual [3]. Una de esas alternativas es la separación adsorbtiva o adsortiva. Estos procesos se basan en las propiedades que tienen algunos sólidos y líquidos para separar las olefinas de las parafinas por medio de interacciones específicas.

El uso de tamices moleculares para la separación de las mezclas olefina/parafina ha sido ampliamente estudiado. Los resultados indican que el etano y el etileno pueden ser separados usando una etapa de equilibrio de adsorción seguida de una regeneración térmica escalonada (etapa de desorción). Sin embargo, si se hace la comparación económica, los costes debidos a la etapa de regeneración térmica son bajos, pero los costes de inversión son bastante elevados, comparables con los de la destilación criogénica [24].

Un proceso de absorción con aceites para la recuperación de olefinas ligeras se muestra en

la Figura 1.9. Este proceso ha sido elaborado para ofrecer ventajas en los costos con respecto a la recuperación criogénica tradicional de olefinas para las corrientes de purga en plantas de polietileno.

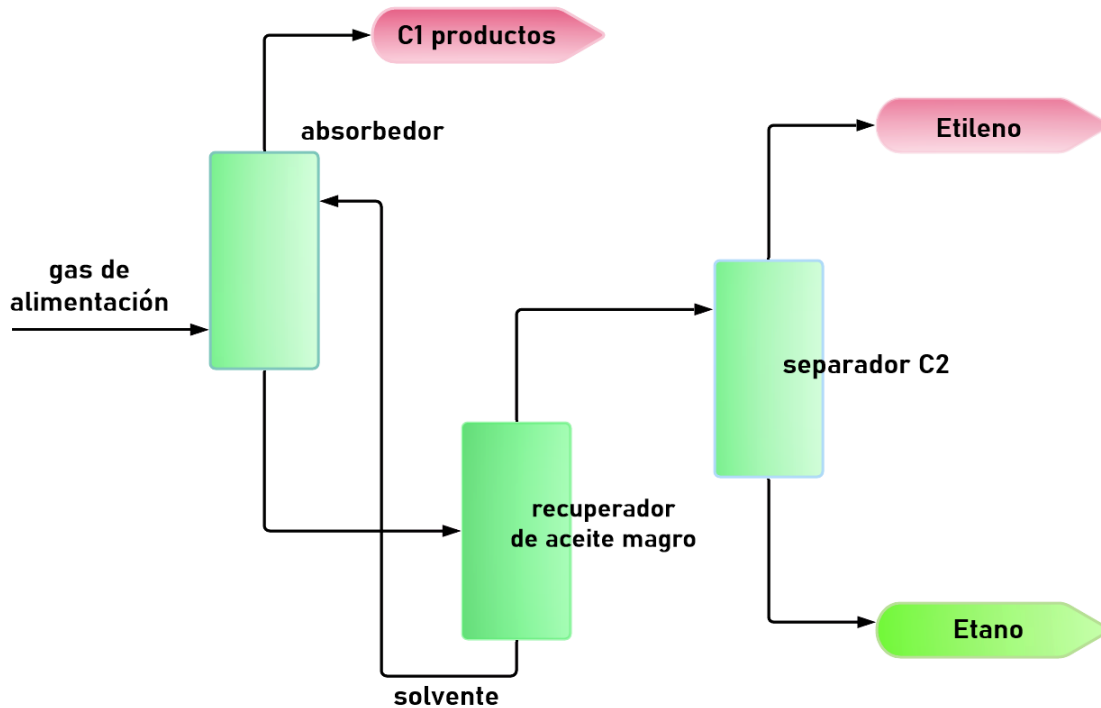


Figura 1.9: Proceso de absorción con aceite.

Esta tecnología no es reciente, sin embargo, no ha sido ampliamente aplicada en la industria a pesar de que es capaz de conseguir una pureza de etileno suficiente para recircular la corriente al reactor de polimerización. Como se puede observar en la Tabla 1.5, partiendo de una corriente de alimentación con varios compuestos, mediante esta tecnología se puede recuperar gran parte del etileno con una concentración del 99 %.

Tabla 1.5: Corrientes típicas de alimentación y producto en un proceso de absorción física con aceite [4].

Componente	Corriente (mol %)	Producto (mol %)
Hidrógeno	2.5	0
Nitrógeno	37.5	0
Metano	0.5	0.5
Etileno	57.5	99
Etano	1.0	0.5
Olefinas pesadas	0.5	0
Hidrocarburos pesados	0.5	0

Además de estas alternativas, los procesos de adsorción y absorción química son opciones de gran interés y con muchas posibilidades de desarrollo. Estos procesos se basan en la capacidad de las olefinas para reaccionar con cationes metálicos, principalmente Ag^+ y Cu^+ [27]. A esta reacción se la denomina reacción de complejación y será explicada posteriormente.

Un ejemplo es la adsorción de etileno mediante cloruro de cobre (I) inmovilizado sobre una resina de poliestireno que contiene grupos amino. Los ciclos de adsorción son llevados a cabo a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y 760 mmHg y la proporción necesaria de adsorbente es de 100 g cada 2.2 g de etileno. Los resultados indican que los grupos amino del polímero son necesarios para la adsorción del etileno. En cuanto al proceso de absorción química para la separación de olefinas, son muchos los estudios realizados debido al gran potencial de esta tecnología. Un ejemplo de un proceso de este tipo se muestra en la Figura 1.10.

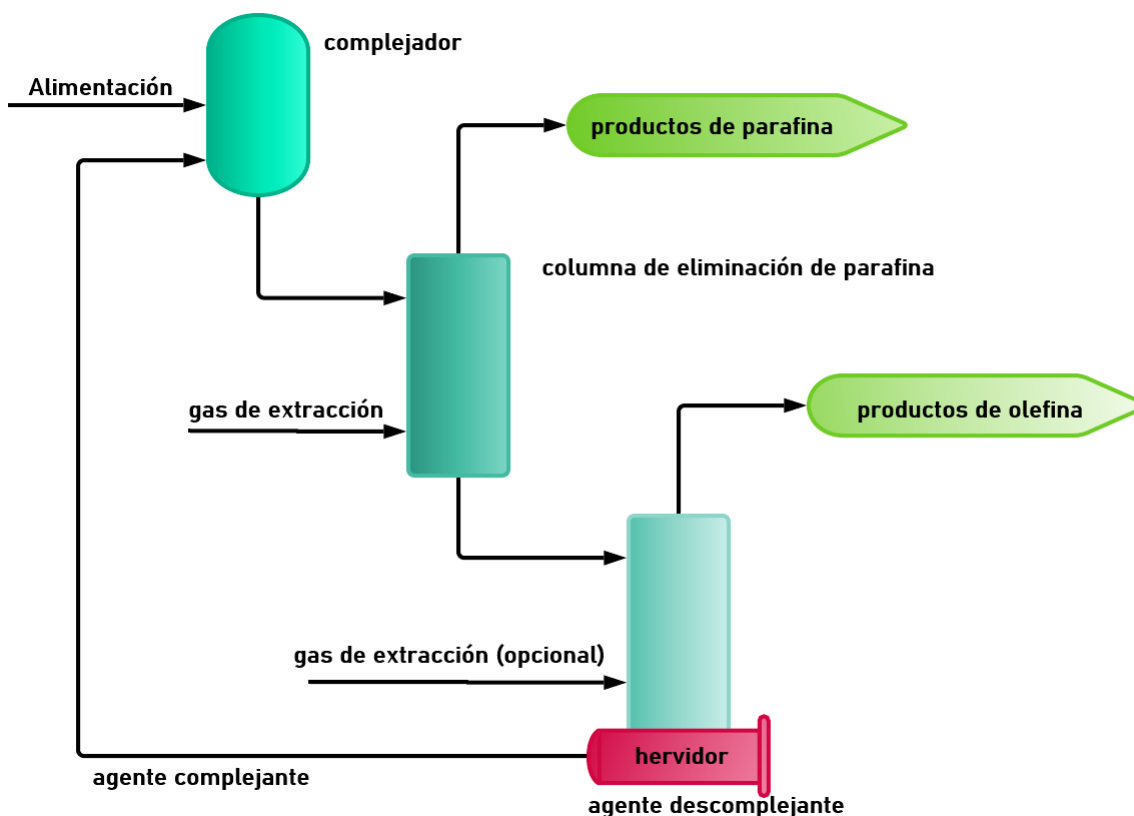


Figura 1.10: Proceso de absorción basada en complejación metálica [4]

En una primera etapa, donde se dará la reacción de complejación, la alimentación conecta con la disolución que contiene la sal metálica. Posteriormente, se separará la mezcla obtenida en una columna de recuperación de parafina, obteniendo así en el fondo el complejo olefina-cación, y la parafina como producto en la cabeza de la columna. Finalmente, en la última columna, a temperaturas elevadas se libera la olefina del complejo, recuperando así el agente acomplejante que se recirculará a la primera etapa. La capacidad de las olefinas para reaccionar con iones metálicos es conocida desde hace años, y en la actualidad la mayoría de las investigaciones sobre nuevos procesos para la separación olefina-parafina se basan en esta interacción [4].

1.5.1 Reacción de complejación de olefinas con cationes metálicos

Los primeros conocimientos acerca de algún tipo de interacción entre las olefinas ligeras y cationes metálicos datan de 1827, cuando se descubrió el complejo platino(II)-etileno. Pero no

fue hasta mediados del siglo XX cuando Chatt y Duncanson [28, 29] propusieron un modelo para la explicación de esta interacción. A este modelo se le conoce comúnmente como complejación de enlace π . Desde entonces, es sabido que la formación de enlaces químicos entre iones de plata y olefina es debido a las interacciones entre los orbitales atómicos del metal y los orbitales moleculares híbridos de las olefinas.

Como se observa en la Figura 1.11 el catión metálico se sitúa simétricamente sobre el plano de la olefina, formándose una doble interacción entre el catión plata y la olefina, actuando ambos como donadores y aceptadores de electrones en la interacción formada.

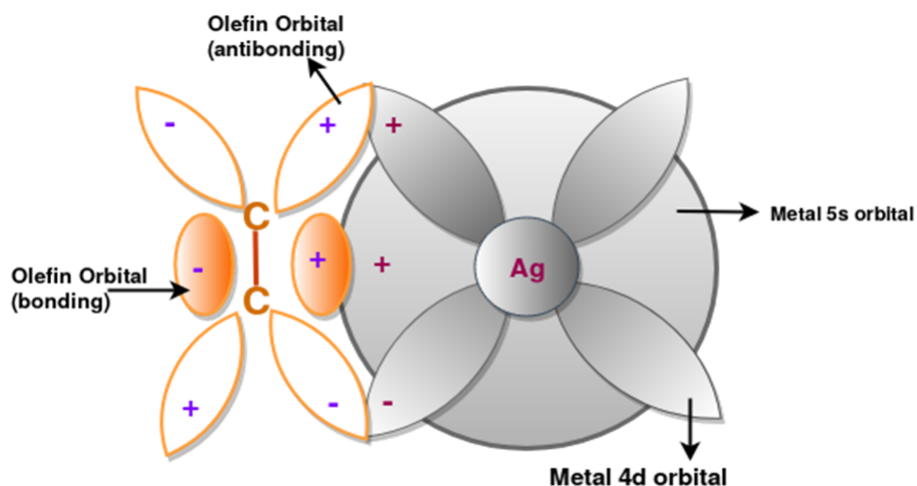


Figura 1.11: Complejo π entre olefinas y cationes metálicos [27]

La primera interacción es denominada como enlace- σ y se produce por la superposición del orbital atómico vacante s del metal con el orbital molecular π de la olefina donador de electrones. El nuevo orbital formado tiene una elevada densidad electrónica debido a la donación de electrones por parte de la olefina al metal [30]. La segunda, conocida como enlace π , es el que resulta de la donación de electrones por parte del completo orbital atómico exterior $4d$ del metal al orbital molecular vacante π^* (antibonding) de la olefina [31, 30, 27].

La importancia de esta reacción radica en que la fuerza de los enlaces formados es mayor que la de los enlaces de Van der Waals con lo que se podrán alcanzar selectividades mayores. Ya que las fuerzas de Van der Waals son fuerzas de atracción intermolecular que actúan entre

dipolos, sean estos permanentes o inducidos. Son, por tanto, fuerzas intermoleculares de tipo electrostático que se establecen tanto entre moléculas polares como apolares. Su valor oscila entre 0.1 kJ/mol a 35 kJ/mol. Mientras que en el enlace π su energía de formación oscila entre 8 kJ/mol a 60 kJ/mol, por lo que a su vez pueden ser lo suficientemente débiles como para que el proceso de desorción olefina-metal se pueda llevar a cabo mediante un aumento de temperatura o una disminución de la presión. Las sales metálicas más comúnmente empleadas son sales de plata, cobre, manganeso, zinc, platino, paladio, níquel, cobalto, hierro, oro, rutenio, rodio, cromo y molibdeno. De ellas, las más adecuadas son las de plata y cobre; por ejemplo: AgNO_3 , AgBF_4 , AgCH_3SO_3 , AgCF_3SO_3 , CuCl , CuNO_3 y CuBr [31].

1.6 Difusión y adsorción en sólidos porosos: fundamentos y métodos de medición

Se ha investigado un gran número de adsorbentes como posibles candidatos para la separación de olefinas y parafinas. Las principales clases de adsorbentes para este proceso incluyen materiales microporosos como las zeolitas, carbones activados, óxidos de calcio, hidrotalcitas, aminas soportadas y estructuras organometálicas (MOF).

Hay muchos adsorbentes disponibles potencialmente útiles para separar olefinas y parafinas. La calidad o utilidad de estos adsorbentes puede describirse mediante varios factores importantes. En general, una cinética de adsorción y desorción rápida, una gran capacidad de adsorción, una buena regeneración y estabilidad, y una amplia gama de condiciones operativas, aunque sintonizable, podrían definir un adsorbente hipotético ideal. Aunque el mejor resultado es desarrollar un adsorbente ideal, en realidad no es probable que se invente un adsorbente ideal único. Más bien, las debilidades y fortalezas de cada tipo de adsorbente deben considerarse en el contexto de un proceso de adsorción práctico para una separación eficiente.

1.6.1 Mecanismos de Difusión

Los materiales porosos son estructuras no fluidas que están constituidos de una parte hueca y una parte sólida; a las entidades huecas se les ha denominado comúnmente como: poros, huecos, cavidades u oquedades. Si los espacios entre los átomos enlazados tienen un volumen mayor que una esfera de 0.25 nm, entonces se pueden considerar como poros [32]. De acuerdo

con las recomendaciones de la (IUPAC) los poros se dividen en tres categorías con base en sus dimensiones: macroporos (mayor a 50 nm), mesoporos (de 2 nm a 50 nm) y microporos (menor a 2 nm). Este convenio se basa en las diferencias entre los tipos de fuerzas que controlan el comportamiento adsorptivo en los diferentes rangos de tamaño de poro. En el rango microporoso, las fuerzas superficiales que se superponen debido a la proximidad de las paredes opuestas del poro, son predominantes. En los mesoporos tanto las fuerzas superficiales como las capilares cobran importancia, mientras que en los macroporos la contribución de las paredes del poro es muy pequeña. Esta clasificación es apropiada cuando se consideran moléculas sorbentes gaseosas pequeñas, pero para moléculas grandes el régimen microporoso se debe extrapolar a tamaños de poro sustancialmente grandes [33]. En esta sección se describen diferentes posibles mecanismos de difusión presentes en los materiales porosos.

1.6.1 *Difusión en microporos*

Los sólidos microporosos son aquellos que contienen microporos y/o canales con diámetros menores de 2 nm. Esas pequeñas dimensiones de los poros y canales hacen que los sólidos microporosos tengan superficies extensas, lo cual les proporciona gran capacidad para adsorber fluidos en sus superficies, convirtiéndolos así en los adsorbentes más utilizados en la práctica. Esa superficie es, además, funcionalizable desde el punto de vista físico y químico con la introducción de centros de cargas y de grupos con actividad química específica.

El transporte de moléculas por difusión en estos tamaños de poros se denomina difusión en microporos. La aplicación práctica de esto se encuentra en separaciones selectivas por tamaño. Si el tamaño de una especie en una mezcla es menor que el tamaño de los microporos del adsorbente, solo esa especie entrará en los poros. En este rango, las fuerzas superficiales juegan un papel importante, las moléculas en difusión no pueden escapar de este fuerte campo de fuerza y se consideran una fase adsorbida. Hay técnicas disponibles para medir las difusividades de los microporos, como la cromatografía y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) [34, 35], que se analizarán en detalle en la siguiente sección. Cuando la difusión en los microporos controla la tasa de adsorción, esta última puede ser descrita por la primera ley de Fick:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_{micro} \frac{\partial q}{\partial r}) \quad (1.1)$$

donde: q es la concentración de fase adsorbida, r es la coordenada radial del sistema de coordenadas esféricas y D_{micro} es la difusividad en microporos.

La aplicación de los materiales microporosos es principalmente como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores. Particularmente, han destacado como materiales microporosos las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos, los cuales pueden ser deshidratados sin alterar su estructura cristalina. Las zeolitas microporosas constituyen la clase de tamices cristalinos moleculares más grande, han tenido un gran impacto como catalizadores y adsorbentes en las industrias química y petrolera [36, 37, 38].

Dentro de este tipo de materiales también destacan los carbones nanoporosos, los cuales son ampliamente usados en la industria y en la medicina para procesos de separación, como catalizadores, capacitores, en el almacenamiento de gases y aplicaciones de ingeniería biomédica [39]. Los MOF son otro ejemplo de materiales microporosos, estos se forman ensamblando iones o complejos inorgánicos con ligandos orgánicos y son considerados los análogos metal orgánicos de las zeolitas. Los MOF presentan estructuras cristalinas bien definidas y una alta estabilidad, por lo cual son estudiados para aplicaciones en catálisis y separación de gases, entre otras [40, 41]. Otros materiales análogos a las zeolitas son los cianometalatos, los cuales presentan propiedades interesantes para su uso como adsorbentes, tamices moleculares y catalizadores [42, 43]. Dada su importancia, estos materiales serán estudiados en el marco de este trabajo. Así, encontramos que los sólidos microporosos de coordinación ofrecen la posibilidad de diseñar materiales para funcionalidades específicas, controlando la reactividad a lo largo de las paredes de los poros al incorporar diferentes grupos funcionales orgánicos e inorgánicos [38].

1.6.1 Difusión en meso y macroporos

Si la difusión en los microporos es lo suficientemente rápida, la tasa de adsorción se controlará mediante la difusión a través de los macroporos y mesoporos de la partícula. En este caso, la difusión se puede controlar mediante cuatro mecanismos diferentes que están influenciados por el tamaño de los poros, las condiciones del sistema y las propiedades de adsorción [34].

Por ejemplo, en los poros grandes, las interacciones entre las moléculas en difusión afectan la velocidad de transporte. A medida que disminuye el tamaño de los poros, aumentan las colisiones entre las especies difusas y las paredes de los poros. Esto corresponde a la difusión de Knudsen. En los poros pequeños, la contribución de la difusión superficial se vuelve dominante. La difusividad total de los macroporos es una función de todos los mecanismos de control combinados. Las propiedades físicas de los poros también contribuyen a la difusividad total de los macroporos, como la porosidad y la tortuosidad. La tortuosidad es un factor geométrico que es una característica intrínseca de los poros. Muestra cómo los poros se desvían de una forma cilíndrica ideal. Por lo tanto, tiene en cuenta la orientación de los poros y los diferentes tamaños de poros en una partícula [34]. Otro término relacionado con las características de los poros es la porosidad (ϵ_p) o la relación de espacios vacíos en la partícula sólida. Ambos términos se pueden medir utilizando técnicas de caracterización de sólidos.

1.6.2 Resistencias internas a la transferencia de masa

Existen fundamentalmente cuatro diferentes tipos de mecanismos de difusión que controlan el transporte en microporos y macroporos:

1.6.2 Difusión molecular

En procesos de separación de gases, donde se utiliza como fuerza motriz gradientes de presión, ocurren diferentes mecanismos de transporte. Existen diferentes mecanismos durante el transporte de gas; uno de ellos es debido a las colisiones entre moléculas, teniendo lugar la conservación del momento total. Este mecanismo se llama difusión molecular. Hay otros mecanismos que se deben a colisiones entre las moléculas y la pared del poro, donde las moléculas ceden su momentum a la pared del poro, y se originan más interacciones entre las moléculas adyacentes y las que rebotan con la pared del poro. Esto significa que las moléculas deben colisionar (estáticamente), tanto entre ellas como con la pared del poro. Por lo que el momentum perdido por las moléculas es transferido al volumen del gas. Esto se llama flujo laminar o régimen de flujo viscoso. Esto es diferente a la difusión molecular porque el mecanismo de flujo laminar no hay segregación de especies, y si hay una pérdida de momentum. Finalmente, en un tercer mecanismo no hay interacción entre las moléculas que rebotan y las moléculas adyacen-

tes, lo que significa que las moléculas colisionan (estáticamente) más con la pared del poro que entre ellas (véase la figura 1.12).

Se han usado numerosos métodos experimentales para determinar la difusividad molecular de mezclas gaseosas binarias. La difusividad de una mezcla binaria de gases en la región de gases diluidos, esto es, a presiones bajas cercanas a la atmosférica, puede predecirse con la teoría cinética de los gases. Se supone que el gas consiste de partículas esféricas rígidas completamente elásticas en sus colisiones con otras moléculas. Un tratamiento más correcto y riguroso debe considerar las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión entre las moléculas, así como los tamaños diferentes de las moléculas de A y B. Chapman y Enskog han resuelto la ecuación de Boltzmann, que se basa en la función de distribución. Para ello se tiene que usar una relación entre las fuerzas de atracción y repulsión para cierto par de moléculas. En el caso de un par de moléculas no polares [44]. La relación final para predecir la difusividad de un par de gases de moléculas de A y B es:

$$D_{AB} = \frac{0.00158T^{3/2}(1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}}{P\sigma_{12}^2\Omega(\frac{\epsilon}{kT})}$$

En la ecuación de Chapman-Enskog, M_1 y M_2 son los pesos moleculares, σ_{12} es el diámetro de colisión del potencial de Lennard-Jones, ϵ es la constante de Lennard-Jones y k es la constante de Boltzmann. La difusividad molecular es inversamente proporcional a la presión total y depende de la temperatura por dos términos diferentes en el nominador y el denominador de la ecuación. No depende de la composición del gas. Sin embargo, la difusión molecular en mezclas multicomponente se vuelve dependiente de la composición. Ya que su valor depende no solo de las composiciones de la mezcla, sino también de los gradientes de composición de los diversos componentes reales de la misma (o, lo que es equivalente, de sus respectivos flujos).

Si las entalpías molares de vaporización de todos los componentes son similares (como ocurre en mezclas de hidrocarburos), la cantidad de moles evaporados será virtualmente idéntica a la cantidad de moles condensados, i.e. no habrá una variación global de los moles de cada fase (aunque sí de su composición, porque en el líquido disminuyen los moles de componentes livianos, y aumentan los de componentes pesados, en tanto que en el vapor ocurre lo contrario). Por esta razón, esta condición de determinación suele llamarse condición de destilación.

1.6.2 Difusión de Knudsen

En los macroporos pequeños, las colisiones entre moléculas y paredes ocurren con más frecuencia que las colisiones entre moléculas. Este fenómeno, conocido como difusión de Knudsen, controla la difusión en los poros pequeños o en concentraciones bajas de gas. En la figura 1.12 se muestra una descripción cualitativa de la difusión de Knudsen. Cuando una molécula golpea la pared de los poros, se adsorbe en la superficie y se libera instantáneamente. Por tanto, la velocidad de la molécula no es función de su velocidad inicial y su dirección es aleatoria [35]. Cuando el mecanismo de control es por Knudsen, cada componente se difunde individualmente; por lo tanto, la composición no es un factor contribuyente. La difusividad de Knudsen se calcula:

$$D_k = 97r_p \sqrt{\frac{T}{M}}$$

En esta ecuación, M es el peso molecular de las moléculas en difusión, r_p es el radio de los poros y T es la temperatura del sistema. La difusión de Knudsen depende de la raíz cuadrada de la temperatura y no se ve afectada por la presión o la concentración total [34].

1.6.2 Difusión de superficie

En la situación donde la concentración de la fase adsorbida en la superficie sólida es significativa, es probable un flujo adicional, debido al transporte de especies adsorbidas en la superficie, este fenómeno se denomina difusión superficial. La figura 1.12 muestra esquemáticamente la presencia de este flujo adicional en la superficie sólida. La difusión superficial depende fuertemente de la concentración, por lo que se vuelve importante cuando el espesor adsorbido es considerable [34]. A altas temperaturas, este flujo adicional es menor debido a la disminución de la concentración de la fase adsorbida. Los tres mecanismos de difusión descritos anteriormente tienen lugar dentro de los poros. Sin embargo, la difusión superficial ocurre en la superficie sólida en paralelo. Por tanto, la difusividad superficial es aditiva a la difusividad de los poros y se expresa como:

$$D_{macro} = D_{poro} + K \left(\frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p} \right) D_s \quad (1.2)$$

en esta ecuación, D_{poro} es la difusividad en los poros. Ella combina las difusividades de flujo molecular, Knudsen y viscoso y D_s es la difusividad superficial, K es la constante de Henry efectiva adimensional basada en el volumen sólido y ϵ_p es la porosidad de la partícula [35].

En macroporos, cuando las difusiones moleculares como las de Knudsen son significativas en el sistema, la difusividad combinada se calcula utilizando la misma expresión que las resistencias eléctricas en serie. Si hay un flujo adicional debido a las difusiones de flujo viscoso y superficial en el sistema, se agregarán al argumento de difusividad combinada [35], la correlación viene dada por:

$$D_{macro} = \frac{1}{\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K}} + D_v + K \left(\frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p} \right) D_s$$

1.6.2 Flujo viscoso

Cuando el gradiente de presión dentro de la partícula no es despreciable, tiene lugar un cuarto mecanismo de transporte conocido como Difusión viscosa o Flujo Poiseuille. En un sistema donde hay una diferencia de presión a través de los poros, el flujo laminar resultante agrega un flujo adicional a la difusividad total (ver figura 1.12). Si el gradiente de presión a través de la partícula es muy pequeño, el flujo de difusión debido al flujo viscoso es insignificante. Este tipo de difusividad se calcula mediante:

$$D_v = \frac{Pr_p^2}{8\mu}$$

donde μ es la viscosidad del gas en [poise], r_p es el radio de los poros en cm y P es la presión total en dinas/cm².

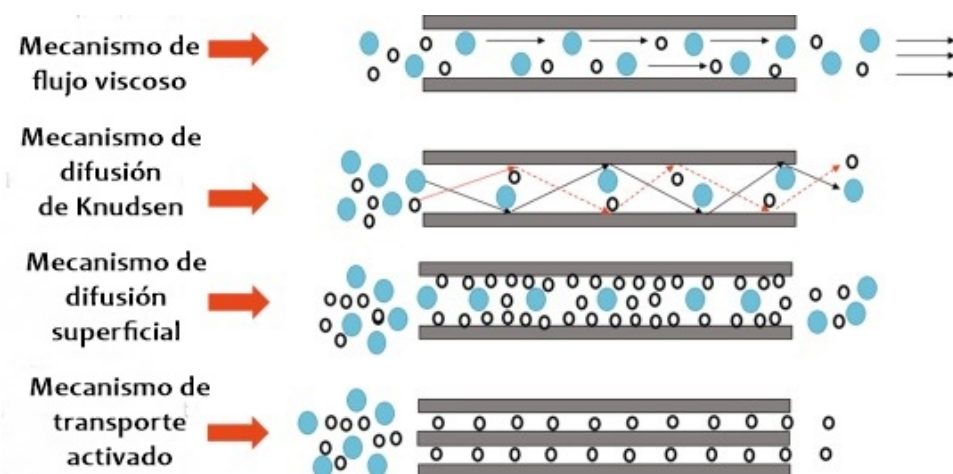


Figura 1.12: Representación de los diferentes mecanismos de difusión a través de un adsorbente poroso. Donde las esferas azules y negras representan una mezcla de gases con diferente peso molecular.

La difusión en los microporos es dominada por las interacciones entre las moléculas que se difunden y la pared del poro. Los efectos estéricos son importantes y la difusión es un proceso activado que ocurre por medio de una secuencia de saltos entre regiones con una energía potencial relativamente baja (sitios). Como las moléculas que se difunden nunca escapan del campo de fuerza de las paredes del poro, es lógico considerar el fluido dentro del poro como una sola fase adsorbida. La difusión bajo este régimen es conocida indistintamente como difusión “configuracional”, difusión “intracristalina” o difusión “microporo”, términos que son esencialmente sinónimos [35].

Dentro del rango macroporoso el papel de la superficie es relativamente menor y la difusión ocurre mayormente por el mecanismo de difusión molecular, debido a que las colisiones entre las moléculas que se difunden son más frecuentes que las colisiones entre estas y la pared del poro (dependiendo por supuesto de la presión). En el rango mesoporoso la difusión Knudsen es generalmente más importante, pero también pueden ser significativas las contribuciones de la difusión superficial y los efectos capilares.

Cuando se miden coeficientes de difusión en materiales porosos de cristales grandes, los resultados pueden ser interpretados generalmente de acuerdo a un simple modelo de resistencia difusional (microporo), pero para materiales con cristales pequeños la situación no es tan sencilla. El ensamblaje de los cristales en el dispositivo de medición puede traer como consecuencia

que este se comporte como un adsorbente macroporoso aunque la difusión pueda estar siendo significativamente afectada o de hecho controlado por el transporte dentro del espacio intercrystalino. Para interpretar resultados de las mediciones en estas condiciones podría ser necesario un modelo más complicado que incluya ambos tipos de resistencias difusionales “microporo” y “macroporo”. En cualquier situación particular, la naturaleza del régimen controlador puede ser establecido variando las condiciones experimentales tales como el tamaño de partícula.

1.6.3 Resistencia Externa a la transferencia de Masa

Además de las resistencias difusionales internas tratadas anteriormente, también existe una resistencia externa a la transferencia de masa. Esto surge porque independientemente de las condiciones hidrodinámicas, la superficie de la partícula o cristal del adsorbente siempre está rodeada por una capa límite laminar y la transferencia de masa ocurre desde esta subcapa a la superficie de la partícula por difusión molecular. La resistencia de la película se puede definir mediante la ecuación de fuerza motriz lineal (LDF):

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3k_f}{r_p}(C - C^*)$$

En esta ecuación, \bar{q} es la concentración promedio de la fase adsorbida sobre la partícula, r_p es el radio de la partícula, C es la concentración de las moléculas en difusión y C^* es la concentración de la fase fluida que estaría en equilibrio con la fase adsorbida. El coeficiente de transferencia de masa introduce un parámetro adimensional llamado número de Sherwood (Sh) que se define por:

$$Sh = \frac{2K_f r_p}{D_m} \quad (1.3)$$

Este número es análogo al número de Nusselt (Nu) en los estudios de transferencia de calor. En condiciones estáticas, el número de Sherwood es igual a 2.0 y aumenta con un aumento del flujo. El número de Sherwood está relacionado con los números de Reynolds (Re) y Schmidt (Sc), que son los parámetros adimensionales que caracterizan las condiciones de flujo [35]. Existen varias correlaciones que muestran la relación entre estos tres parámetros en sistemas sólido-fluido, como se encuentra en la literatura [44]. Una de esas correlaciones es [34]:

$$Sh = 2.0 + 1.1S_c^{1/3}R_e^{0.6} \quad (1.4)$$

El transporte dentro de los poros suele ser más lento que el transporte a través de la película de fluido externa. Como resultado, la película fluida normalmente tiene una contribución menor en la resistencia total en comparación con los mecanismos de difusión de poros. Si más de una resistencia controla la transferencia de masa en el sistema, el coeficiente de transferencia de masa efectivo k se define como [34]:

$$\frac{1}{kH} = \frac{r_c^2}{15HD_{micro}} + \frac{Rp^2}{15\epsilon_p D_{macro}} + \frac{R_p}{3k_f}$$

En esta ecuación, H es la constante de equilibrio, r_c es el radio de las micropartículas y R_p es el radio de las partículas.

1.6.3 Difusión por los mecanismos Molecular y Knudsen

Para tamaños de poros grandes o para altas presiones, el número de Knudsen es bajo, lo que significa que la interacción molécula-pared es despreciable. Para poros pequeños el número de Knudsen es grande, por lo que hay una mayor interacción entre la molécula y la pared. Cuando el recorrido libre medio entre las moléculas es comparable con el diámetro del poro, tanto la transferencia de momento entre las moléculas que se difunden como la que tiene lugar entre las moléculas y la pared del poro son significativas, entonces la difusión ocurre por los efectos combinados de los mecanismos Molecular y Knudsen. Considerando una mezcla gaseosa binaria (A y B) con una interdifusión equimolar, el coeficiente de difusión combinado viene dado por [35]:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}}$$

1.7 Técnicas experimentales para estudiar la difusión

Hay varias técnicas disponibles para estudiar la difusión en materiales porosos. Esta sección contiene una breve revisión de los métodos tradicionales utilizados para estudiar la cinética de adsorción. La determinación del coeficiente de difusión en materiales porosos se han llevado a

cabo por diferentes técnicas. Las cuales se pueden clasificar en dos grupos: técnicas de equilibrio (autodifusión) y técnicas de no equilibrio (transporte por difusión) [35]

1.7.1 Mediciones de la tasa de adsorción

Una de las técnicas comúnmente utilizadas para determinar la difusividad intrapartícula es un experimento por lotes. En esta técnica, se colocan varias partículas en el aparato y se exponen a un cambio escalonado en la concentración de sorbato en la superficie externa de la partícula en el tiempo cero. La tasa de adsorción se mide siguiendo la masa del adsorbente (gravimetría) o la presión en la cámara (volumetría). La constante de tiempo de difusión se puede calcular comparando los resultados experimentales con la solución analítica. Las partículas utilizadas en el experimento pueden ser cristales adsorbentes o gránulos. Esta medición requiere una balanza o transductores de presión muy sensibles para obtener resultados confiables [34].

Aunque es sencilla, esta técnica tiene algunas deficiencias. El uso de una gran masa de sólido conduce a fuertes efectos de calor que pueden enmascarar la medición de la transferencia de masa.

1.7.2 Métodos cromatográficos

Las transferencias externas de calor y masa no se pueden eliminar perfectamente en los experimentos por lotes. Los métodos cromatográficos son la alternativa a las mediciones convencionales de la tasa de adsorción. En estos métodos, una corriente de gas fluye a través de una columna llena de partículas adsorbentes. Las mediciones cromatográficas se realizan mediante un cambio de paso o inyección de pulsos en una columna empaquetada, o una cantidad reducida de partículas adsorbentes, denominadas lechos diferenciales. La dispersión puede estar presente en tales sistemas. Para separar los efectos de dispersión y transferencia de masa, se deben realizar experimentos en un rango de velocidades de gas [34]. Una de las técnicas cromatográficas en las que se llevan a cabo experimentos con una pequeña cantidad de adsorbente y altos caudales de gas ($40 \text{ cm}^3/\text{min}$ a $50 \text{ cm}^3/\text{min}$) es la ZLC del Inglés “Zero length Column” que significa “Columna de Longitud Cero” [15]. Fue desarrollado para estudiar la difusividad intrapartícula mediante la observación de un fenómeno macroscópico como el seguimiento en el cambio de la concentración de las moléculas con el tiempo [45]. Esta técnica, también denominada técni-

ca macroscópica, suele utilizar una capa de cristales del material o una membrana para medir el cambio de la concentración. La interpretación de la respuesta se fundamenta a través de la segunda ley de Fick [46, 47, 48]. Esta técnica es el método utilizado para las mediciones de difusión en el presente estudio y se discutirá en el siguiente capítulo.

1.7.3 Espectroscopia de RMN

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica analítica de equilibrio ampliamente utilizada en química orgánica para detectar especies desconocidas en soluciones complejas. Esta técnica fue desarrollada con base en las interacciones entre las moléculas en difusión en un campo magnético externo. También se utiliza en la caracterización de átomos y moléculas con el fin de determinar la difusividad y solubilidad. Este método es una técnica poderosa para mediciones de difusión como procesos elementales a nivel molecular. Las medidas de autodifusión son otra aplicación en la que las moléculas en estudio se etiquetan y los experimentos se realizan en condiciones de equilibrio [34]. Sin embargo, esta técnica es más adecuada para la determinación de la auto-difusividad y molecular.

Cualquier aplicación de las técnicas de equilibrio y no equilibrio implican incertidumbres en la obtención de los resultados dadas las condiciones experimentales en que se realizan. Esto ha llevado a que se reporten en la literatura valores de difusividad con diferencias de hasta de tres órdenes de magnitud entre las diferentes técnicas. El consenso general es que todas estas mediciones son igualmente correctas dentro de sus respectivas incertidumbres [49].

1.8 Adsorción en sólidos microporosos

El término “adsorción” fue reportado por Kayser en 1881 para describir el aumento de la concentración de moléculas de gas en superficies sólidas vecinas, en un fenómeno observado por Fontana y Scheele en 1777. Posteriormente, fue definido por J.W. Gibbs sobre bases termodinámicas [44]. La adsorción hace referencia a la adhesión de moléculas de gases o líquidos a la superficie de sólidos porosos, es decir, es el proceso mediante el cual un sólido poroso es capaz de retener partículas de gas en su superficie tras entrar en contacto con este.

Los métodos de adsorción de gases y vapores son en gran forma utilizados para la caracte-

rización de los materiales porosos. En el experimento de adsorción física, se mide la cantidad adsorbida por el sólido en función de uno de los parámetros de estado: presión de equilibrio o temperatura de adsorción. Esta cantidad depende de la estructura física y química interna del adsorbente y de la naturaleza del adsorbato. En consecuencia, los resultados de las mediciones de adsorción contienen información sobre las propiedades energéticas y estructurales de la superficie de los materiales investigados.

1.8.1 Adsorción física: caracterización de la textura porosa

La adsorción física es el mecanismo natural donde las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Para romper dicha interacción se necesita un aporte energético aproximado de (35 ± 15) kJ/mol. Las fuerzas van der Waals se pueden clasificar en: interacción dipolo permanente-dipolo permanente, interacción dipolo permanente-dipolo inducido o dipolo instantáneo-dipolo instantáneo (fuerza de London). Desde un punto de vista termodinámico, la fisisorción es un proceso exotérmico, por lo que se acompaña de un descenso de energía libre del sistema. La adsorción induce la pérdida de algunos grados de libertad de las moléculas gaseosas, con lo que la entropía disminuirá[50].

Este hecho define todas las características propias de la adsorción física, resumiéndose en los siguientes puntos:

- Es una interacción débil.
- Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que el calor liberado es semejante a la entalpía isostérica de adsorción (H_{ads} aprox. 20 kJ/mol a 40 kJ/mol).
- La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y H_{ads} se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.
- La molécula fisisorbida mantiene su identidad, ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada.
- En la fisisorción no se producen cambios en la estructura de los enlaces químicos, ya que las fuerzas que intervienen no cambian ni forman enlaces y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente; se utiliza el término adsorbente para referirse al

sólido y adsorbato para el gas o vapor adsorbido superficialmente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente.

- En los materiales macroporosos, la fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La H_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente y adsorbato, mientras que el H_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones Adsorbato-Adsorbato y, por tanto, es similar a la entalpía de condensación.

La textura porosa depende del medio de preparación de los sólidos o síntesis existente para la obtención de los enrejados microporosos, así mismo, las medidas de adsorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de una amplia variedad de sólidos porosos. En la Figura 1.13 se representa el potencial de adsorción en función de la distancia en una superficie plana y en dos poros, uno más estrecho que otro. Observamos que cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro, aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro, el pozo de potencial se hace más profundo. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho, las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), tal y como se muestra en la Figura 1.13 b). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro, tal y como se observa en la Figura 1.13 c). Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro y, por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.

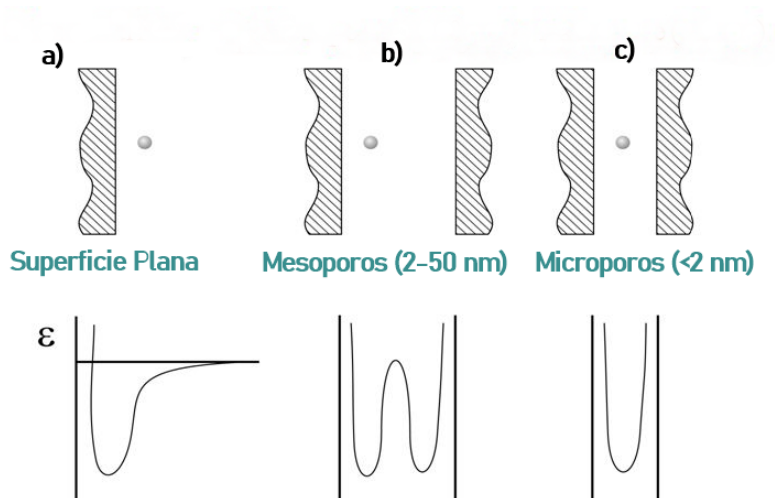


Figura 1.13: Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción [50]. La figura 1.14 muestra cada uno de los tipos de isoterma de adsorción.

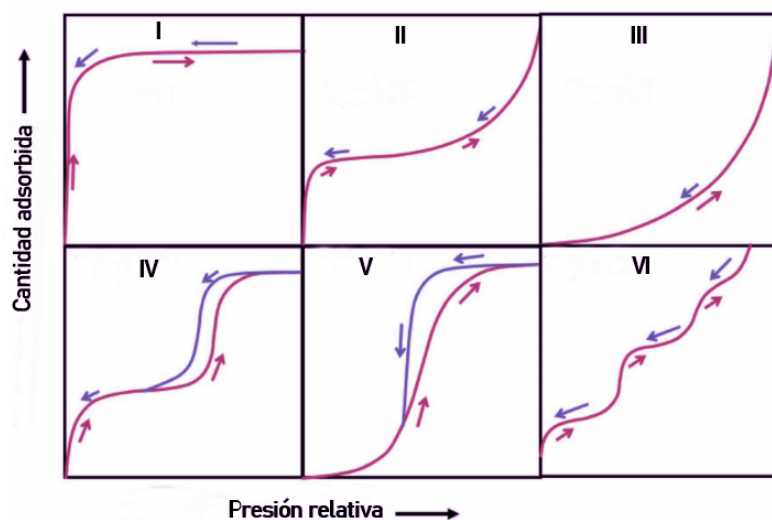


Figura 1.14: Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

Tipo I: se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que

muestran los sólidos microporosos.

Tipo II: es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

Tipo III: ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

Tipo IV: es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

Tipo V: al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

Tipo VI: es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La isoterma de interés es el tipo I, que se caracteriza por el hecho de que toda la adsorción ocurre a presiones relativamente bajas, mostrando un gran aumento en la cantidad de gas adsorbido al principio de la isoterma y posteriormente un gran intervalo de presiones relativas en el que no se produce adsorción.

1.8.2 Técnicas de medición del equilibrio y cinética de adsorción

La cinética de adsorción o el tiempo necesario para alcanzar una cierta separación puede ser establecida mediante el empleo de modelos que involucran coeficientes de transferencia de masa. Está determinada por las condiciones de operación tales como la rapidez de flujo, temperatura, concentración y presión, así como otras variables como el tipo de sistema (intermitente o de columna) y el tamaño de equipo.

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada.

Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

En cualquiera que sea la forma de aplicación de la adsorción como operación de separación o almacenamiento, resulta fundamental el conocimiento de las características del adsorbente y del equilibrio de adsorción que se establece entre este y los compuestos de la corriente que se va a tratar. El conocimiento del equilibrio de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente posibilita el diseño de las condiciones de operación, presión y temperatura de trabajo. Además, a través de la información que se obtiene de los datos de equilibrio de adsorción, es posible establecer las características del adsorbente; por tanto, en ocasiones el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar materiales para su posterior uso como adsorbente o catalizador.

Hay varias técnicas disponibles para estudiar la difusión en materiales porosos. Esta sección contiene una breve revisión de los métodos tradicionales utilizados para estudiar la adsorción al equilibrio y la cinética de adsorción. Se ha aplicado una amplia gama de diferentes métodos experimentales a la medición de la difusión de microporos [51]. La resonancia magnética nuclear (RMN) y la dispersión de neutrones (QENS) son los métodos microscópicos y las medidas de equilibrio se realizan en una escala más pequeña que las dimensiones de un cristal individual siguiendo el desplazamiento cuadrático medio de las moléculas en un intervalo de tiempo conocido. La técnica de RMN es una técnica no invasiva que permite la observación del transporte molecular en medios porosos sin alterar su dinámica molecular intrínseca. La RMN de gradiente de campo pulsado (RMN PFG) puede proporcionar información directa sobre la velocidad de migración molecular en el espacio intercrystalino y seguir trayectorias de difusión molecular desde 100 nm hasta 100 μm [52]. La técnica de eco de espín de neutrones también es un método microscópico y depende de la medición de la velocidad de una reacción catalítica en condiciones de difusión controlada.

Si la pequeña muestra de adsorbente se somete a cambios en la concentración ambiental (o presión parcial) de sorbato, es la forma más obvia de medir la difusión intracrystalina con la medición directa de la tasa de adsorción o desorción. Los métodos macroscópicos miden la difusión del transporte y dependen de medir el flujo bajo un gradiente de concentración bien definido. Si el diámetro de la molécula de difusión es ligeramente más pequeño que el diámetro

de los poros, la difusión dentro de un microporo ideal es rápida y difícil de medir por métodos macroscópicos. La difusión de transporte lento se mide macroscópicamente fácilmente cuando el diámetro molecular del sorbato se acerca al diámetro mínimo del poro, la energía de activación por difusión aumenta y la difusividad cae en órdenes de magnitud, pero es inaccesible a las técnicas microscópicas. Especialmente en las mediciones por lotes, las mediciones de la tasa de absorción transitoria están sujetas a la intrusión de limitaciones de transferencia de calor a bajas presiones.

El método volumétrico o manométrico se utiliza principalmente como método estándar para medir los equilibrios de adsorción de gas en la actualidad. El principio de este método es medir la presión del gas en un volumen constante calibrado a una temperatura conocida. El método gravimétrico provee también mediciones más precisas y fiables que se realizan pesando la masa absorbente ejercida en la atmósfera del gas utilizando una microbalanza muy sensible.

La columna de longitud cero (ZLC) como método macroscópico es un método de medición bastante nuevo que permite, en principio, obtener información de los equilibrios de adsorción, así como de la cinética de adsorción. En esta tesis se estudió el método ZLC, en el siguiente capítulo se proporciona información detallada.

CAPÍTULO 2

CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA DE LONGITUD CERO

La idea original de la técnica cromatografía en columna de longitud cero (ZLC) se remonta a finales de la década de 1970, pero no fue hasta finales de la década de 1980 que se presentó en el artículo de Eic y Ruthven como una técnica cromatográfica novedosa para determinar la difusividad de los gases en sólidos microporosos [15, 34].

El método ZLC se ha desarrollado y estudiado a fondo a lo largo de los años, y se ha adoptado ampliamente para determinar la difusividad de gases en microporos y macroporos [53, 54], estudiar los efectos de calor y masa [55]. Al ser una técnica confiable y flexible, se ha modificado para estudiar la autodifusividad [56], la contradifusión [57] y la cinética en sistemas líquidos [57]. El éxito de estas modificaciones ha permitido que sea aplicable a condiciones no lineales [16], sistemas no isotérmicos, adsorbentes biporosos [58] y para sistemas con distribución de tamaño de cristal [59].

La técnica ZLC se desarrolló originalmente como una forma simple y versátil de medir las difusividades intracristalinas de las zeolitas, pero se ha extendido a otros materiales adsorbentes, incluidos los MOF [60], los gránulos de catalizador [61] y los aminoadsorbentes [62].

En un experimento de ZLC, una pequeña muestra del adsorbente se empaqueta en una columna (unión Swagelok de acero inoxidable de 1/8 de pulgada) y se coloca en un horno. Después, el adsorbente se equilibra con una corriente de gas portador inerte que contiene una pequeña concentración de adsorbato. En el momento cero, el flujo se cambia a una corriente de gas portador puro y la concentración del adsorbato en el flujo de salida se registra usando un detector apropiado. Generalmente, se usan detectores de ionización de llama (FID) o espectrómetros de masas de cuadrupolo. En la figura 2.1 se presenta una descripción esquemática del sistema tradicional de ZLC.

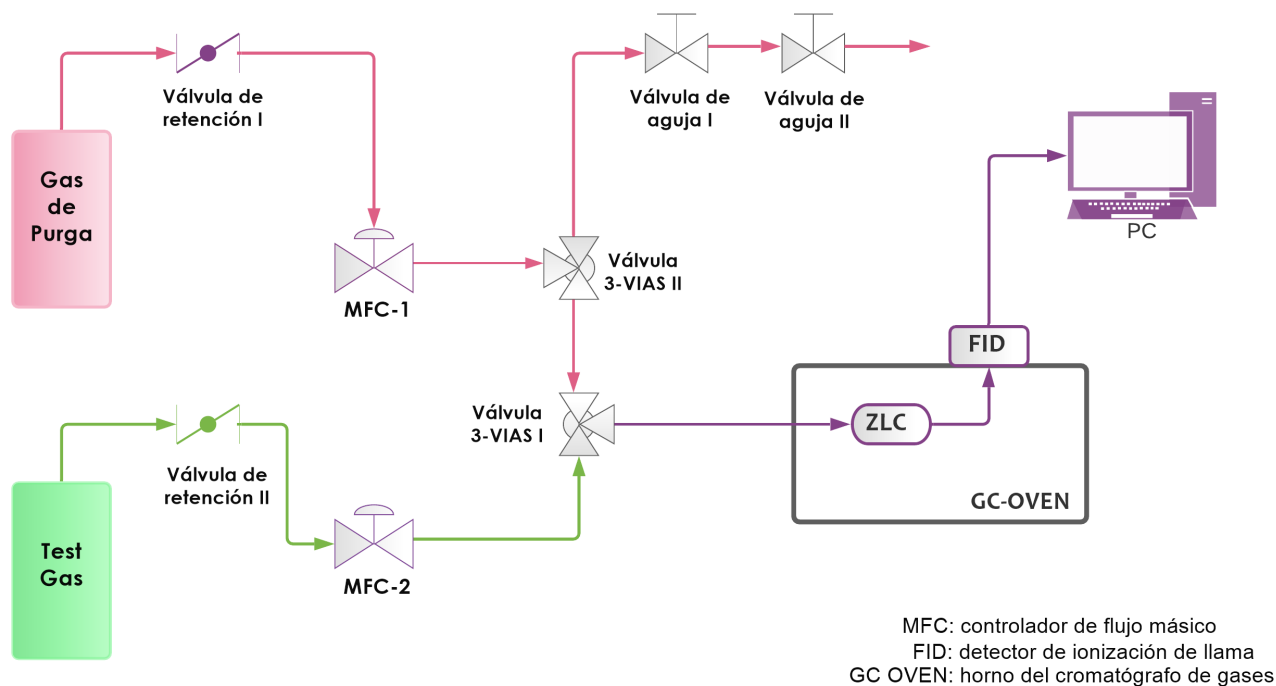


Figura 2.1: Configuración experimental de columna de longitud cero (ZLC).

La columna tradicional de longitud cero consiste en una columna de adsorción muy pequeña (infinitesimal) en la que se dispone una pequeña cantidad de material adsorbente como monocapa entre dos discos de sinterización. Como resultado de la pequeña cantidad de adsorbente utilizada (5 mg a 15 mg) y las altas velocidades de flujo del gas de purga, es posible despreciar las resistencias de transferencia de calor y masa (ver figura 2.2).

En un experimento de ZLC es posible controlar la tasa de flujo y obtener información del equilibrio o cinética. Cuando el flujo es grande, la concentración del efluente está determinada por la razón a la que el adsorbato difunde fuera del adsorbente y es posible obtener información sobre la cinética. En caso de que el flujo sea lo suficientemente pequeño como para que la razón de desorción se realice por convección en condiciones de cuasi-equilibrio, entonces la concentración del efluente produce directamente la isoterma de equilibrio.

La simplicidad en su configuración experimental, operación y análisis de resultados en la ZLC, han dirigido el interés de los investigadores para el estudio de difusión intracristalina en nuevos materiales prototipos [17, 18]. Por otra parte, la posibilidad de funcionamiento del ZLC a tasas de flujo bajas ha sugerido el uso de este enfoque para medir las constantes de Henry y

las isothermas de equilibrio en nuevos adsorbentes de interés industrial [63]. Cabe destacar, que la fiabilidad de los datos obtenidos del análisis de curvas de desorción ha permitido extender la técnica a la medición de equilibrios binarios [64].

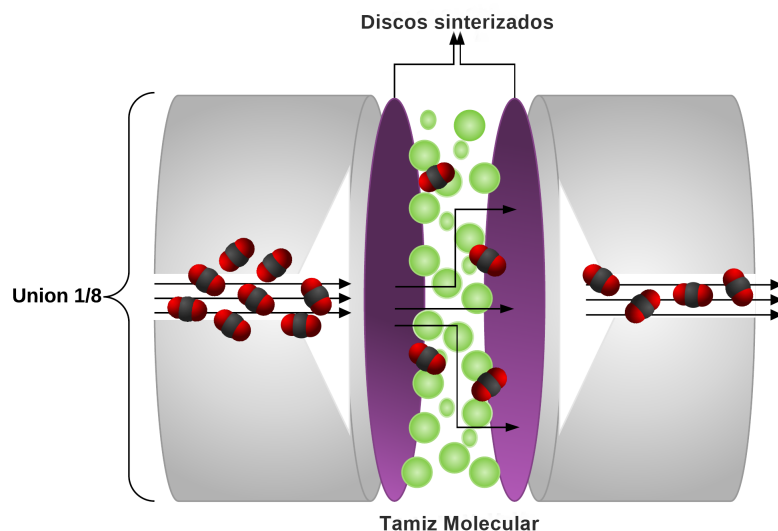


Figura 2.2: Diagrama esquemático de la columna ZLC.

Todas estas características de la ZLC, ofrecen una gran ventaja sobre los métodos convencionales, como los gravimétricos, volumétricos o piezométricos, que son técnicas precisas, sin embargo, requieren de mayor tiempo experimental, así como de una mayor cantidad de muestra, por lo que no son adecuadas para la selección rápida de adsorbentes.

2.1 Modelo matemático

La ZLC es una técnica experimental para medir las difusividades intrapartículas y las constantes de Henry en un sistema gas-sólido. El método consiste en llenar la ZLC con una pequeña cantidad de adsorbente (de 5 mg a 15 mg). Después, el adsorbato se diluye en un gas inerte (helio) a presión y temperatura parciales constantes hasta alcanzar una concentración c_o y se equilibra con el adsorbente. Luego, mediante una válvula de conmutación, la ZLC se purga con gas inerte a la misma temperatura que el paso anterior y a un caudal fijo (F). La cinética y las características de equilibrio del sistema se miden siguiendo el comportamiento de desorción del adsorbato.

El modelo matemático utilizado para describir la ZLC se basa en la segunda ley de Fick, que describe el balance de masa en las partículas [65, 66]. Además, también se considera el balance de masa del adsorbato en la fase fluida. Estos dos balances de masa deben resolverse simultáneamente para obtener la curva de desorción. En este modelo se asume que el sistema está en condiciones isotérmicas, las partículas son esféricas y la ZLC es una celda bien mezclada [15]. Vale la pena señalar que en la literatura también se han propuesto explicaciones para las supuestas desviaciones que el sistema pueda tener [67]. La figura 2.3 muestra un diagrama esquemático de la ZLC como un reactor de tanque agitado continuo (CSTR). En esta figura, la muestra se expuso primero al gas de prueba y la desorción es seguida por la concentración de salida.

En una ZLC, las premisas utilizadas para obtener una expresión matemática para las curvas de respuesta son los siguientes [63]:

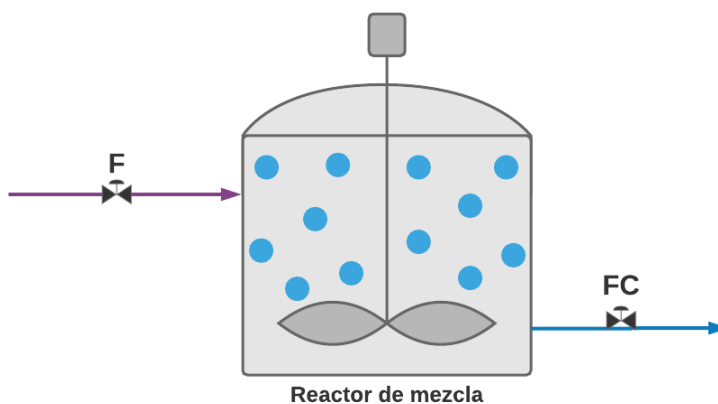


Figura 2.3: Esquema para el modelo ZLC

- (I) El material adsorbente tiene una estructura porosa.
- (II) Los gases se comportan como ideales.
- (III) Las partículas adsorbentes tienen geometría esférica.
- (IV) El transporte dentro de los poros de los adsorbentes se puede describir como un proceso de difusión de Fick.

(V) Mezcla perfecta a través de la celda.

Esta suposición se justifica por el hecho de que para una columna lo suficientemente corta (infinitesimal), el modelo de flujo pistón completamente disperso se convierte en equivalente a un CSTR.

(VI) La dispersión axial y la resistencia a la transferencia de masa pueden despreciarse. Debido a que se supone un equilibrio instantáneo en la superficie externa de las partículas adsorbentes.

(VII) Condiciones isotérmicas

Esta premisa es generalmente válida para partículas pequeñas. Solo para pellets con moléculas fuertemente adsorbidas se debe garantizar que se cumplen las condiciones isotérmicas.

(VIII) El coeficiente de difusión de microporos (o difusividad cristalina), D , es constante y no cambia con la concentración.

(IX) El equilibrio de adsorción se describe mediante una isoterma lineal.

Este supuesto es uno de los más difíciles de garantizar en condiciones experimentales reales. En la práctica, las condiciones de operación generalmente se ajustan para operar en la región de la ley de Henry, por lo que un supuesto básico adicional de la teoría ZLC es la linealidad de la isoterma de adsorción. Esta condición se cumple con bastante frecuencia, pero puede no ser válida para especies fuertemente adsorbidas, por esta razón, el modelo original de la ZLC se modificó posteriormente, incluido un coeficiente de no linealidad [16], para tener en cuenta dichas desviaciones de la región lineal. La linealidad del sistema se puede verificar ejecutando pruebas a diferentes concentraciones de sorbato.

De acuerdo con estas suposiciones y suponiendo que la muestra de adsorbente es una partícula esférica, el balance de masa diferencial en el sólido (cristal) está dado por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} + \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \right) \quad (2.1)$$

donde q es la concentración del adsorbato en la fase absorbida, r es la coordenada radial en la partícula, D es la difusividad en el cristal y t es la variable tiempo.

El balance de masa diferencial en la fase fluida es:

$$V_s \frac{d\bar{q}}{dt} + V_g \frac{dc}{dt} + Fc = 0 \quad (2.2)$$

en donde V_s y V_g son el volumen ocupado por la fase sólida y la fase gaseosa dentro de la columna, respectivamente; q y c son la concentración de adsorbato en el sólido y en la fase gaseosa; y F es el caudal de gas portador.

Si la distribución de concentración inicial es una función del radio $f(r)$ y la superficie r se mantiene en concentración cero. Las condiciones iniciales y de contorno se definen de la siguiente manera:

Condiciones iniciales: $q(r, 0) = q_0 = Kc_0$; $c(0) = c_0$

Condiciones de contorno: $\left(\frac{\partial q}{\partial r}\right)_{r=0} = 0$; $q(R, t) = q_0 = Kc_t$

La solución analítica para el sistema de ecuaciones (2.1) y (2.2) está dada por [34, 68]:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L}{\beta_n^2 + (1 - L + \gamma\beta_n^2) + L - 1 + \gamma\beta_n^2} \exp\left(-\beta_n^2 \frac{D}{R^2} t\right) \quad (2.3)$$

donde $c(t)$ es la concentración en cualquier momento t , c_0 es la concentración inicial, β_n están dados por las raíces de:

$$\beta_n \cot(\beta_n) + L - 1 - \gamma\beta_n^2 = 0, \quad (2.4)$$

L es la relación de la constante de tiempo dada por la ecuación (2.5), donde: R es el radio de la partícula, K es la constante de Henry. La relación de la constante de tiempo representa el cociente del tiempo de difusión y el tiempo de desorción convectiva [69]. Este parámetro permite al usuario decidir si el sistema está controlado en equilibrio ($L < 1$) o cinéticamente ($L > 5$) [70, 63].

$$L = \frac{FR^2}{3KV_s D}, \quad (2.5)$$

L se puede también expresar como:

$$L = \frac{1}{3} \left(\frac{\text{Tasa de flujo de purga}}{\text{Vol del adsorbente}} \right) \frac{R^2}{D}$$

El parámetro adimensional L se puede definir también como la relación entre la constante de tiempo difusional (D/R^2) y la constante de tiempo de lavado (F/KV). Es un parámetro que indica que tan lejos está el sistema del control de equilibrio [71].

El parámetro γ en la ecuación (2.4) está matemáticamente definido por la ecuación (2.6) y representa la relación entre la retención en la fase fluida y la acumulación en el sólido. En el caso de sistemas gaseosos $\gamma < 0.1$, la retención de partículas es insignificante [72, 69].

$$\gamma = \frac{V_g}{3KV_s} \quad (2.6)$$

Cuando $\gamma = 0$, la ecuación (2.3) se reduce a:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L}{\beta_n^2 + L(L-1)} \exp\left(-\beta_n^2 \frac{D}{R^2} t\right) \quad (2.7)$$

Las soluciones analíticas presentadas anteriormente solo son estrictamente válidas si se cumplen todos los supuestos realizados. A partir del análisis, está claro que la ZLC podría fallar en sistemas fuertemente adsorbidos. Cabe mencionar que el tiempo de difusión del sistema debe ser mayor que el tiempo de respuesta del detector, así como el volumen muerto. Esto indica un límite máximo en el que la ZLC es aplicable para el tamaño de partícula o cristal dado. La principal ventaja de ZLC es la eliminación de las transferencias de masa externas. La ausencia de estas resistencias externas se puede variar cambiando la masa de la muestra y el caudal de purga [34].

2.1.1 Control cinético

2.1.1 Caso especial I: Sistema de difusión controlada para $c/c_0 > 0.7$

Como se mencionó anteriormente, hay dos regímenes diferentes que pueden controlar los experimentos de desorción de ZLC. En condiciones de no equilibrio, cuando la difusión controla la desorción del adsorbato, la solución matemática será la Ec (2.7). A grandes valores de t , solo el primer término de la suma es significativo [15], por lo que la solución se reduce a:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{2L}{\beta_1^2 + L(L-1)} \exp\left(-\beta_1^2 \frac{D}{R^2} t\right) \quad (2.8)$$

Según la ecuación anterior, para tiempos largos, la curva de respuesta de ZLC produce una línea recta en una gráfica semilogarítmica de la concentración normalizada frente al tiempo. Con valores de L grandes ($L > 5$), β_1 se aproxima a π . Conociendo la masa de la muestra, la densidad y el radio de la partícula; el coeficiente de difusión de microporos (D) y la constante de Henry adimensional (K) pueden ser determinados a partir de la pendiente y la intersección de una gráfica de $\ln(c/c_0)$ vs. t .

2.1.1 Caso especial II: Sistema de difusión controlada para $c/c_0 < 0.3$

La concentración de adsorbato en fase gaseosa también se puede expresar como una forma más útil de la solución para $c/c_0 < 0.3$ como la siguiente ecuación:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \left(\frac{R^2}{L^2 \pi D_c t}\right)^{-1/2} - \frac{1}{L} \quad (2.9)$$

D y K se estiman a partir de la pendiente y la intersección de una gráfica de c/c_0 frente a $t^{-1/2}$. Los casos especiales I y II se llevan a cabo con grandes caudales, de modo que la concentración del efluente está determinada por el caudal. Esto significa que el sorbato se difunde fuera de las partículas adsorbentes.

2.1.2 Control de equilibrio

Cuando el experimento de ZLC se realiza a una tasa de flujo suficientemente baja ($L < 1$), el tiempo de contacto es más grande en comparación con la constante de tiempo de difusión, por lo que el sistema se acerca al equilibrio. En otras palabras, la fase adsorbida siempre está en equilibrio con la gaseosa:

$$q_s = q^* = Kc(t)$$

donde q^* y q_s son la concentración de la fase adsorbida en equilibrio y saturación, respectivamente.

Asumiendo una relación de equilibrio lineal, la curva de respuesta se reduce a una caída exponencial simple, dada por la siguiente ecuación [63]:

$$\frac{c}{c_0} = \exp \frac{Ft}{KV_s + V_g} \quad (2.10)$$

Según la ecuación (2.10), una gráfica semilogarítmica c/c_0 vs. Ft , es una línea recta que pasa por el origen con pendiente $-1/(KV_s + V_g)$. Para especies fuertemente adsorbidas, como $KV_s \gg V_g$, de la pendiente de la curva, es posible extraer directamente la constante de la ley de Henry. Para componentes adsorbidos débilmente, los KV_s y V_g son comparables, por lo que para calcular el valor correcto de K , primero debe determinarse el valor de V_g . Esto se puede obtener ejecutando un experimento “en blanco” que consiste en repetir el experimento en la misma condición usando una columna vacía.

2.1.3 Equilibrio de Langmuir

Si el sistema está operando más allá de la región lineal, el modelo se puede modificar usando una isoterma de equilibrio de Langmuir [16]:

$$\frac{q^*}{q_s} = \frac{bc}{bc + 1} \quad (2.11)$$

Las condiciones de equilibrio son:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{dq^*}{dt} = \frac{dq^*}{dc} \cdot \frac{dc}{dt} \quad (2.12)$$

La diferenciación de la Eq (2.11) produce:

$$\frac{dq^*}{dc} = \frac{bq_s}{(1 + bc)^2} = \frac{K}{(1 + bc)^2} \quad (2.13)$$

Sustituyendo en Eq (2.2) e integrando desde la condición inicial $c = c_0$ en $t = 0$

$$\ln \left(\frac{c}{c_0} \right) = \frac{-Ft}{KV_s + V_g} - \frac{KV_s}{KV_s + V_g} \left[\frac{1}{1 + bc} - \frac{1}{1 + bc_0} + \ln \left(\frac{1 + bc_0}{1 + bc} \right) \right] \quad (2.14)$$

En la región de tiempo largo, c/c_0 , la gráfica $\ln(c/c_0)$ vs. Ft se aproxima a una asíntota lineal de pendiente $-l/(KV_s + V_g)$, que representa la respuesta lineal, con una intersección negativa dada por $[KV_s/(KV_s + V_g)] \cdot [1 - 1/(1 + bc_0) + \ln(1 + bc_0)]$. Por tanto, la constante de Henry se puede encontrar a partir de la pendiente de la asíntota de tiempo largo. Sin embargo, para sistemas altamente no lineales ($bc_0 \gg l$) esto puede no ser práctico, ya que la asíntota de tiempo prolongado quedará enterrada en la línea de base. La ejecución de experimentos a diferentes velocidades de flujo proporciona una manera fácil de verificar las condiciones al equilibrio.

2.1.4 Cálculo de la isoterma completa

Implícito en la derivación de las ecuaciones (2.10) y (2.14) está el supuesto de que el caudal permanece constante. Esta es una aproximación válida para un sistema de rastreo (pequeña fracción molar de sorbato en la corriente portadora) pero para extender el análisis a una mayor concentración de sorbato es necesario permitir la variación del caudal del efluente a medida que avanza la desorción. En condiciones de equilibrio, cada punto de la curva de desorción es un punto de equilibrio, la curva de desorción se puede integrar y la isoterma de equilibrio se puede extraer fácilmente. La ecuación (2.2) se puede reescribir en la forma más general [60]:

$$q^* = \frac{C_T}{V_s} \int_0^\infty (F y_{\text{out}}) dt - \frac{C_T}{V_s} \int_0^t (F y_{\text{out}}) dt - \frac{V_g C_T}{V_s} y \quad (2.15)$$

donde C_T es la concentración total en la fase gaseosa y y representa la fracción molar de sorbato en la corriente de gas efluente, definida como $c/c_0 = y/y_0$.

Para resolver la ecuación (2.15) se puede suponer un caudal constante solo para sistemas de trazas, para los cuales la concentración de sorbato es muy baja. Para sistemas con concentraciones más altas de sorbato, tal suposición conducirá a un valor calculado de la cantidad adsorbida subestimada erróneamente. Por este motivo, se debe tener en cuenta la variación del caudal total de salida durante la desorción, que se puede expresar como [60]:

$$F y_{\text{out}} = \frac{F_{\text{int}}}{1 - y} y_{\text{out}} \quad (2.16)$$

donde F_{int} se refiere al caudal de purga de entrada. Sustituyendo (2.16) en (2.2) se obtiene la

siguiente ecuación para el balance de masa:

$$V_s \frac{dq^*}{dt} + V_g C_T \frac{dy}{dt} + F_{int} C_T \frac{y}{1-y} = 0 \quad (2.17)$$

En $t = 0$, $y = y_0$ y $q^* = q^*_0$. La integración de Eq (2.17) produce:

$$q^* = q_0 - \frac{V_g C_T}{V_s} \cdot (y - y_0) - \frac{F_{int} C_T}{V_s} \cdot \int_0^t \frac{y}{1-y} dt \quad (2.18)$$

Para $t = \infty$, $y = 0$ y $q^* = 0$ y q^*_0 se puede calcular a partir de la ecuación 2.19

$$q^*_0 = -\frac{V_g C_T}{V_s} \cdot y_0 + \frac{F_{int} C_T}{V_s} \cdot \int_0^\infty \frac{y}{1-y} dt \quad (2.19)$$

que representa la concentración de la fase adsorbida en equilibrio con la concentración c_o en la fase gaseosa. Sustituyendo la ecuación (2.19) en la ecuación (2.18) se obtiene:

$$q^* = -\frac{F_{int} C_T}{V_s} \cdot \int_0^\infty \frac{y}{1-y} dt - \frac{F_{int} C_T}{V_s} \cdot \int_0^t \frac{y}{1-y} dt - \frac{V_g C_T}{V_s} \cdot y \quad (2.20)$$

A veces, al comparar diferentes muestras, puede ser más conveniente normalizar las curvas de desorción que se representan como c/c_0 vs. Ft/V_s (Ft/M_p). La ecuación (2.20) se puede reescribir como:

$$q^* = C_T \int_0^\infty \frac{y}{1-y} d\left(\frac{F_{int} t}{V_s}\right) - C_T \int_0^t \frac{y}{1-y} d\left(\frac{F_{int} t}{V_s}\right) - \frac{V_g C_T}{V_s} \cdot y \quad (2.21)$$

2.1.5 Análisis de momento

Independientemente de si el sistema está controlado cinéticamente o en equilibrio, integrando la ecuación de balance de masa (2.20) con respecto a la concentración de la fase adsorbida, se puede obtener la cantidad total adsorbida. En la práctica, esto significa integrar numéricamente la curva de desorción experimental. El principal problema encontrado en la integración numérica de las curvas experimentales es la disminución de la precisión a medida que la curva se acerca a la línea de base. A estos valores de la señal, el ruido del instrumento se vuelve del mismo orden

de magnitud que la línea de base. Para evitar que el error inducido en la integración de esta parte de la curva pueda afectar el valor calculado de la integral resulta de gran utilidad aplicar la solución del modelo teórico de la ZLC en el cálculo de la integral de tiempo. De hecho, una curva de respuesta típica de ZLC se caracteriza por una caída exponencial en la región de tiempo largo que podría verse como $a \exp(-bt)$. Entonces la integral de la curva se puede obtener mediante la siguiente ecuación [60]:

$$\int_0^{\infty} \frac{c}{c_0} dt = \int_0^t \frac{c}{c_0} dt + \frac{a}{b} \exp(-bt) \quad (2.22)$$

En la que a $t = 0$ es el momento en el que la curva comienza a mostrar una disminución exponencial pura. Por lo tanto, a partir de curvas controladas tanto cinéticas como de equilibrio, se pueden obtener los valores de c_0 , q_0 en equilibrio, es decir, un solo punto en la isoterma de adsorción.

2.1.6 Extensión del método ZLC a sistemas binarios

En un experimento de ZLC binario, la muestra de adsorbente se preequilibra con una corriente de gas que contiene las dos especies adsorbibles (componentes A y B) en un portador inerte (He). Luego, a tiempo cero, se desorbe con gas de purga y de esta forma se monitorean las fracciones molares de ambos componentes en la corriente del efluente. Al igual que con las mediciones de un solo componente, el caudal de purga debe ser lo suficientemente bajo como para que la corriente de efluente esté esencialmente en equilibrio con la fase adsorbida. La variación de la velocidad de purga proporciona una prueba experimental simple para esta condición, ya que, en condiciones de control de equilibrio, la curva de desorción, cuando se representa frente al volumen del gas efluente, debe ser independiente del caudal. Para el componente A, el balance de masa diferencial para la celda ZLC se convierte en [60]:

$$V_s \frac{dq_A^*}{dt} + V_g C \frac{dy_A}{dt} + \frac{FCy_A}{1 - y_A - y_B} = 0 \quad (2.23)$$

A $t = 0$, $y_A = y_{A0}$ y $q_A^* = q_{A0}^*$. Integrando la ecuación (2.23) se obtiene:

$$q_A^* = q_{A0}^* - \frac{V_g C}{V_s} \cdot (y_A = y_{A0}) - \frac{FC}{V_s} \cdot \int_0^t \frac{y_A}{1 - y_A - y_B} dt \quad (2.24)$$

la concentración de la fase adsorbida q_A^* en equilibrio con la concentración $C_{A0} = y_{A0} \cdot C$ en la fase gaseosa se puede evaluar en la ecuación (2.24) sustituyendo $T = \infty$, $y_A = 0$ y $q_A^* = 0$

$$q_{A0}^* = \frac{FC}{V_s} \cdot \int_0^t \frac{y_A}{1 - y_A - y_B} dt - \frac{V_g C}{V_s} \cdot y_{A0} \quad (2.25)$$

Sustituyendo en la ecuación 2.24 se obtiene:

$$q_A^* = \frac{FC}{V_s} \cdot \int_0^t \frac{y_A}{1 - y_A - y_B} dt - \frac{V_g C}{V_s} \cdot y_A \quad (2.26)$$

se pueden derivar expresiones similares para el componente B. Las curvas de desorción experimentales producen, por tanto, $q_A^*(t)$ y $q_B^*(t)$ como funciones de las presiones parciales $P_A(t)$ y $P_B(t)$, a partir de las cuales se puede calcular el factor de separación α en función del tiempo:

$$\alpha \equiv (q_A^*/P_A) / (q_B^*/P_B) \quad (2.27)$$

En el límite de baja carga, el factor de separación debe aproximarse a la relación de las constantes de Henry para los dos componentes (K_A/K_B).

La isoterma binaria completa se puede considerar como una superficie que muestra la variación de la especie A en función de P_A y P_B junto con una segunda superficie que muestra la variación de la carga total en las mismas coordenadas (P_A y P_B). La curva de desorción de ZLC produce una sección a través de estas superficies, comenzando en el punto de equilibrio inicial (q_{A0} , q_{B0} , P_{A0} , P_{B0}) y terminando en el punto de carga cero (el origen). Sin embargo, el camino seguido generalmente no es una simple sección rectilínea, ya que la composición de la fase adsorbida cambia continuamente a medida que disminuye la carga. Las especies menos fuertemente adsorbidas se desorben preferentemente en la región inicial, dejando una fase adsorbida que, en la región de tiempo largo, consiste casi en su totalidad en las especies más fuertemente retenidas. Cuando las afinidades de los dos sorbatos son muy diferentes, la desorción en realidad ocurre en dos etapas distintas, y el componente más débil se elimina inicialmente con muy pocos

cambios en la carga del componente fuerte que luego se desorbe, como si fuera de un sistema de un solo componente, durante las últimas etapas del proceso. Por tanto, para representar la información relativa a la variación del factor de separación derivada de un único experimento es necesario considerar tanto la variación del factor de separación con la carga como la variación asociada en la composición de la fase adsorbida a lo largo de la ruta de desorción.

CAPÍTULO 3

DISEÑO EXPERIMENTAL E INTERFAZ GRÁFICA DE LA ZLC

Se construyó un sistema semiautomático de ZLC para realizar experimentos de desorción en condiciones cinéticas y de equilibrio de componentes puros y mezclas. El sistema está compuesto por una primera etapa que suministra gases de alta pureza a un mezclador de gases a través de columnas de secado. La mezcla obtenida se dosifica a dos electroválvulas de 4 y 6 vías situadas en el interior de un cromatógrafo de gases, en el que se encuentran la ZLC y la columna semicapilar. Además, se requieren dos válvulas de bola de 3 vías con orificios en forma de "L" (P1 y P2), que operan en las posiciones A y B, respectivamente. Los dispositivos y el cromatógrafo son controlados por una computadora personal a través de una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) y el software LabVIEW versión 14.0 de National Instrument (Austin, Texas, EE. UU.). Una vez que el operador ha configurado el experimento, el sistema puede ejecutarse y adquirir datos automáticamente.

El componente principal del sistema es la columna de longitud cero, que consta de una unión Swagelok de $\frac{1}{8}$ inches, en la que una cantidad de tamiz molecular se empaqueta entre dos discos sinterizados de 100 μm de malla (ver Fig. 2.2). Esta configuración permite realizar diferentes experimentos después de la desgasificación sin exponer la muestra al medio ambiente. Para este propósito, se incorporó un mini horno eléctrico con controlador PID, que calienta exclusivamente el ZLC y alcanza temperaturas superiores a 623 K. Esto reduce los tiempos experimentales, la cantidad de muestra utilizada, asegura las condiciones isotérmicas en la columna y permite la desgasificación de materiales que demandan temperaturas superiores a las que soportan otros elementos dentro del horno cromatográfico con límites de temperatura de trabajo bajos.

Como resultado de la pequeña cantidad de sólido utilizado dentro de la columna ZLC, la dispersión axial es muy grande y las resistencias de transferencia de calor y masa pueden ser insignificantes. Por lo tanto, se reduce la complejidad en el procesamiento de los datos experimentales. Además, el uso de una muestra única permite el uso de una única distribución de tamaño de partícula. La determinación de la distribución del tamaño de las partículas suele lle-

var mucho tiempo, es cara y puede volverse muy compleja cuando los cristales son mucho más pequeños que $1\ \mu\text{m}$.

El sistema también incluye un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A, con dos detectores de ionización de llama (FID-1 y FID-2). El cromatógrafo consta de un horno que alcanza una temperatura máxima de $400\ ^\circ\text{C}$ y una etapa de acondicionamiento de señal que consiste de un amplificador de alta impedancia con ganancia seleccionable ($G = 1, 1 \times 10^2, 1 \times 10^3, 1 \times 10^4,$ and 1×10^5) y cambio de nivel. Mediante una válvula de tres vías P2 se redirige el flujo a la salida de la ZLC al FID-1 o a la válvula selectora de flujo de 6 vías (FSV-6). Una unión en T Swagelok (serie 44X) de $1/8$ inches se incorporó para dividir el flujo en la salida de la ZLC. Se adjuntó una columna analítica microempaquetada estándar Restek (SCSC) de 1 m de longitud y 0.75 mm de diámetro interior para determinar la composición del efluente por medio de FID-2.

Tanto la Válvula selectora de flujo de 4-vías (FSV-4), modelo EUH-6C4WT, como la Válvula selectora de flujo de 6-vías (FSV-6), modelo EUH-6C4WT, fueron adquiridas de Vici Valco [73]. Estas válvulas operan en dos posiciones (A y B). La posición A está representada por líneas negras sólidas y la posición B por líneas rojas discontinuas (ver figura 3.1). De acuerdo con las especificaciones, la temperatura límite de funcionamiento de las válvulas es $250\ ^\circ\text{C}$ y ambas garantizan una respuesta suave de la señal.

Los caudales fueron controlados por cuatro controladores de flujo másico (MFC) Horiba Z-500, (2 para la alimentación y 2 para la purga) [74]. Los controladores másicos operan desde $0\ \text{cm}^3/\text{min}$ a $100\ \text{cm}^3/\text{min}$, lo que permite estudiar las propiedades cinéticas y de equilibrio en la misma serie de experimentos (la calibración de los flujos se muestran en el apéndice .1A, sección .1.1). La presión en cada línea de gas fue seguida por un manómetro analógico ConST 211.

3.1 Operación del sistema de ZLC

El funcionamiento del ZLC consiste primero en desgasificar la muestra en el horno con el termopar, esto se logra cambiando ambas válvulas selectoras a la posición B. Para determinar el coeficiente de difusión y las isothermas de adsorción del gas puro, la válvula de 4 vías se opera en la posición A para saturar la muestra con adsorbato y se cambia a la posición B para registrar la curva de desorción en el FID-1. En este caso, no es necesario usar el FID-2, por lo que la válvula

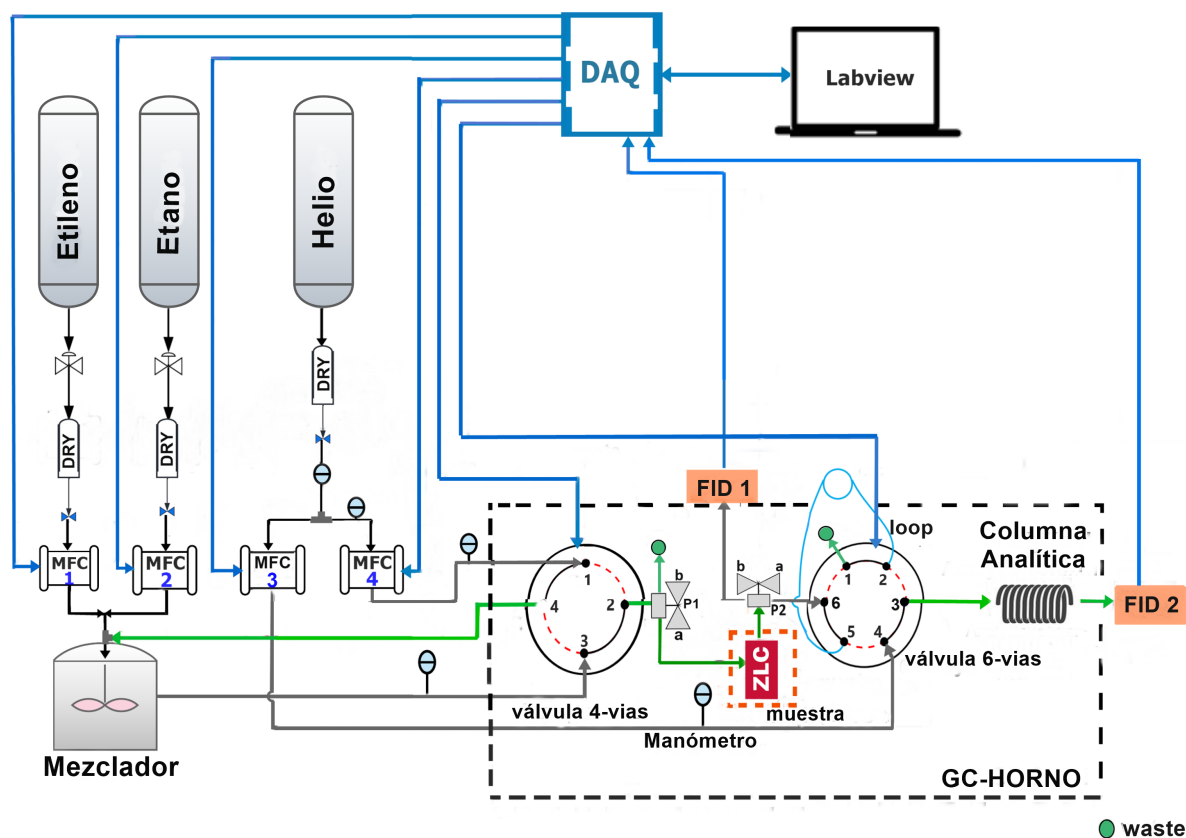


Figura 3.1: Dibujo esquemático del aparato experimental semiautomático para determinar: coeficientes de difusión e isothermas de adsorción, gases puros y mezclas

de 6 vías permanece en la posición B.

Para sistemas multicomponentes es necesario determinar la composición del efluente a la salida de la columna analítica. Para este fin, se coloca la válvula de 6 vías en la posición A y se llena el bucle, después de cierto tiempo se devuelve a la posición B. En esta última posición, el portador fluye a través del bucle e inyecta su contenido en la columna analítica (SCSC) y la composición del efluente se registra en FID-2.

3.2 Interfaz gráfica del usuario

Se programó una Interfaz gráfica del usuario (GUI) en el software LabVIEW (National Instrument, EE. UU.) para realizar experimentos repetidos a diferentes velocidades de flujo. Se utilizó una tarjeta de adquisición de datos (DAQ), modelo USB-6212 de National Instruments con entradas/salidas analógicas y entradas/salidas digitales para manipular y monitorear los dis-

positivos electromecánicos (MFCs y FSV) y la adquisición de las señales de ambos FID. A través de la GUI es posible: configurar las rutinas de medición, ingresar los parámetros experimentales, obtener las curvas de desorción, la cantidad máxima adsorbida y el coeficiente de difusión.

Cabe señalar que la GUI está diseñada para funcionar con detectores de ionización de llama. Sin embargo, la GUI fue diseñada de tal manera que es escalable, es decir, permite nuevos componentes, como sensores, detectores o equipos más complejos. En el caso de un espectrómetro de masas, estos se suministran generalmente con su propio software de adquisición de datos; sin embargo, se pueden configurar y manipular de forma remota a través de una interfaz física (USB, GPIB, cable de conexión Ethernet) y un programa de control diseñado por el usuario en un lenguaje de programación LabVIEW.

Las funciones disponibles en el panel frontal diseñado para este proyecto se explicarán de acuerdo con los bloques numerados que se muestran en la Figura 3.2.

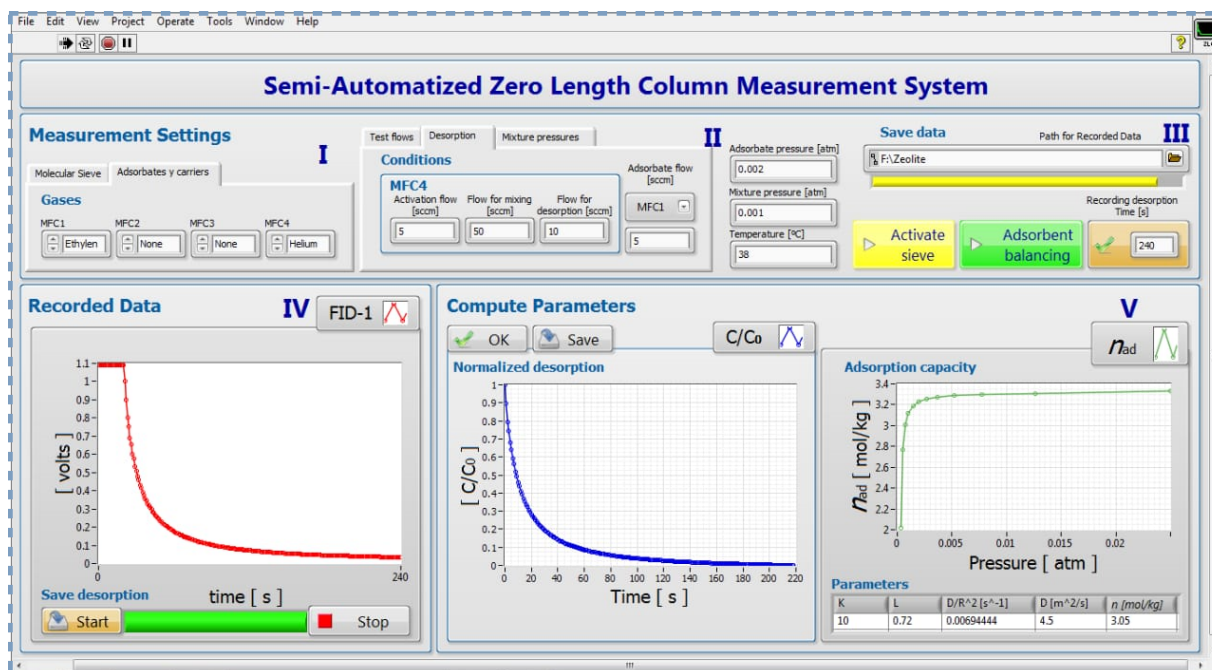


Figura 3.2: Interfaz gráfica de usuario de LabVIEW para la configuración de experimentos semiautomáticos.

Bloque I: Consta de dos pestañas, la primera permite al usuario ingresar las características del tamiz molecular. En la segunda pestaña, mediante cuatro paletas de control, se eligen los gases de estudio para cada controlador de flujo másico.

Bloque II: Permite al usuario configurar las condiciones para tres rutinas de trabajo diferentes: desgasificación, equilibrio y desorción. En esta función, se seleccionan los caudales máxicos de cada MFC para cada proceso. Las presiones de los gases puros y de las mezclas se ingresan mediante indicadores numéricos. Y se indica la temperatura de trabajo del horno de cromatografía en cada proceso.

Bloque III: Este bloque tiene cuatro interruptores que permiten al usuario elegir qué proceso se almacenará, especificar la ruta de almacenamiento de los parámetros de medición y los resultados obtenidos, así como introducir la frecuencia de almacenamiento de datos.

Bloque IV: Traza la curva de adsorción y desorción sin procesar en tiempo real. Por medio de dos interruptores, el usuario tiene la opción de iniciar y detener la adquisición del gráfico de respuesta.

Bloque V: Este bloque consta de dos secciones. En el lado izquierdo, se presenta la curva normalizada de c/c_0 vs. t . Esta curva se obtiene de la curva de desorción virgen (consulte Apéndice .1, sección .1.2). En la derecha, se grafica la capacidad de adsorción n_{ad} vs p . En esta misma sección también se calculan: la constante de Henry K , la relación constante de tiempo L , el coeficiente de difusión D y la cantidad máxima adsorbida n_{ad} . Estos cálculos se realizaron usando las ecuaciones (2.5) - (2.22).

3.3 Adquisición y generación de datos

El código realiza una serie de acciones que garantizan la adquisición de datos de alta calidad y la determinación precisa de parámetros físico-químicos que caracterizan el sistema adsorbato-adsorbente en estudio. Esta sección describe las acciones implementadas en el código. También permiten la determinación eficiente de las condiciones de operación. Las acciones implementadas en la GUI son las siguientes:

Normalización y extracción de la Señal: La señal FID se registró de forma continua a través de una tarjeta DAQ con una frecuencia de muestreo de 250 muestras/segundo y se guardó en un archivo de Excel para su normalización. El código luego normaliza la señal usando la ecuación (3) de la sección .1.3 del apéndice .1.

Procesamiento digital de la señal: Se aplica una etapa de procesamiento de señal digital a la respuesta de desorción normalizada. En este paso, las fluctuaciones de alta frecuencia de la curva ZLC se reducen a través de un filtro promedio suavizante con una ventana de 1000 muestras y una traducción en el tiempo para compensar los efectos del filtro suavizante. El usuario puede modificar la ventana de muestra. La Figura 3.3 muestra el código que realiza el procedimiento de suavizado de la curva de desorción.

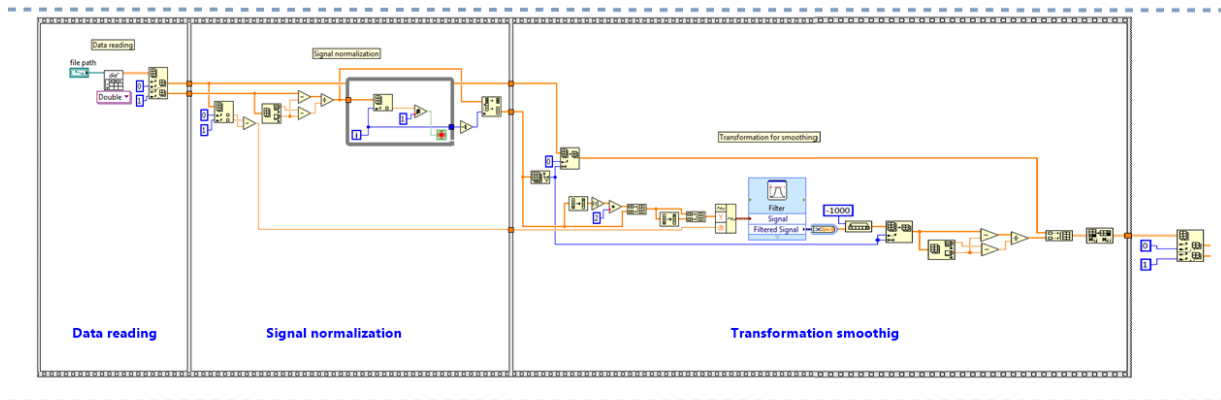


Figura 3.3: Data acquisition task

Regresión lineal en el dominio del tiempo largo: A partir de la representación logarítmica lineal de la curva de desorción se realiza un ajuste mediante el método de mínimos cuadrados y se estiman la pendiente y el intercepto. El criterio para determinar el comienzo de la región lineal fue el siguiente. Se obtiene la derivada de la curva ZLC y se identifica el comienzo del dominio lineal con el punto cuya pendiente es un cierto porcentaje del máximo de la curva derivada. Este porcentaje puede ser elegido por el usuario y en este trabajo fue 5 %. La figura 3.4 muestra el código descrito anteriormente mediante el cual se determina el valor de L en función del modelo matemático.

Determinación de parámetros cinéticos y de equilibrio: La relación de la constante de tiempo L se calcula a partir del intercepto calculado anteriormente. Si este parámetro es mayor a 1 indica que se encuentra en condiciones cinéticas, por lo tanto, a partir de la pendiente se obtiene el coeficiente de difusión D/R^2 . Para validar que el sistema está en condiciones cinéticas, es necesario realizar diferentes experimentos a diferentes caudales hasta que se cumpla que $L > 1$. Por otro lado, si L es menor que 1, significa que el tiempo de contacto

es grande en comparación con el tiempo de difusión y la tasa de desorción está en condiciones de equilibrio. Entonces, a partir la pendiente se estima la constante de Henry y la cantidad máxima adsorbida se puede calcular a partir del área bajo la curva.

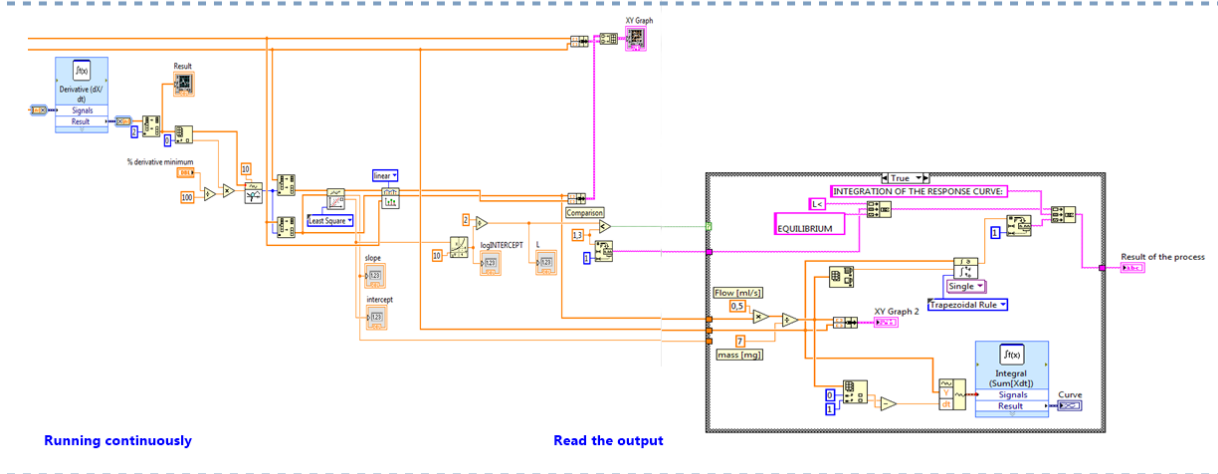


Figura 3.4: Data generation task

3.4 Caracterización de los adsorbentes y mediciones en la ZLC

Para la caracterización de los adsorbentes se emplearon los siguientes técnicas: espectroscopia en el infrarrojo, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X en polvo y microscopía de barrido (SEM).

3.4.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier(FT-IR)

Los espectros en el infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se recogieron utilizando un muestreo de reflexión total atenuada (ATR) en un espectrómetro Nicolet iS5 de Thermo Scientific. Los espectros FT-IR se registraron en el rango de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , a una resolución de 4 cm^{-1} , con un promedio de 32 escaneos. Se utilizó el software de espectroscopia Thermo Scientific OMNIC™, versión 9.2.106, para analizar los datos.

3.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los perfiles termogravimétricos se recogieron en un analizador termogravimétrico Q5000 IR de la firma TA Instruments con un plato de muestra de platino. El analizador funcionó en modo dinámico de alta resolución TM hasta 1133.15 K, con sensibilidad ~ 1 , a una tasa de purga de nitrógeno de 10 ml/min para el equilibrio y 40 ml/min tasa de purga de aire para el horno. Se utilizó el software Universal Analysis 2000 v4.3A para analizar los termogramas.

3.4.3 Microscopía electrónica de Barrido

La morfología y la Distribución de tamaño de partícula (DTP) se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Schottky JSM-7800F de Jeol. Los tamaños de los cristales se midieron usando el software ImageJ [75]. El tamaño de partícula promedio y las desviaciones estándar se determinaron a partir del ajuste gaussiano. Se asumió que las partículas adsorbentes eran esferas microporosas uniformes con un diámetro igual al tamaño medio de partículas.

3.4.4 Difracción de rayos X en polvo

Los patrones de difracción de rayos X en polvos registrados en este trabajo, se obtuvieron empleando un difractómetro Diemens D5000, con radiación K_{α} del Cu. Las medidas de difracción realizadas sobre los diferentes sólidos se llevaron a cabo en condiciones de laboratorio (0.76 atm y 21 °C). Todas las muestras se midieron en el intervalo comprendido entre 5° y 65° en 2θ con un paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 2 s en cada paso. Previamente, al registro de patrones de polvo, las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata. Los patrones de difracción se analizaron utilizando el programa FullProf/2.05.

3.5 Procedimiento experimental del sistema semiautomático ZLC

La columna ZLC consta de una unión swagelock de 1/8 inches en la que se inserta una pequeña cantidad 2 mg a 15 mg de material adsorbente entre dos discos de sinterización de níquel (malla 1 micra, 1/8 inches OD'). Se colocó un disco en un extremo de la unión y se bloqueó

la parte inferior de la columna. Inmediatamente, la columna fue pesada en una balanza Mettler-Toledo (XS205 DualRange) que tiene una precisión de ± 0.01 mg. Una vez que la muestra fue pesada, se selló el otro lado de la columna mediante un segundo disco de sinterización; de esta forma se aseguró que la muestra no escapará a la parte interna del cromatógrafo. Finalmente, la unión fue colocada dentro del horno GC-8A para continuar con el procedimiento de desgasificación.

Antes de cada experimento, la muestra debe desgasificarse para garantizar que las moléculas de agua ocluidas en los poros del adsorbente se evaporen. Esta configuración experimental permite que la muestra sea regenerada y probada en el mismo horno, evitando cualquier contacto con la humedad ambiental, de esta forma se garantizan condiciones isotérmicas durante los experimentos. Cada uno de los adsorbentes se desgasificaron durante 12 h en $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ de Helio 6.0 de Praxair. La temperatura de desgasificación para cada material se eligió de acuerdo a la información arrojada por el TGA.

Después de la desgasificación, la temperatura del horno se redujo a la temperatura de interés y se registró la línea base. La etapa de equilibrio comienza cuando la temperatura del horno se mantiene constante. Una vez que se estableció la línea de base, el adsorbente se saturó con una alimentación conocida de adsorbato (etano y etileno), diluido al 10 % en el gas portador (Helio 6.0 de Praxair) durante 1 h o el tiempo suficiente para alcanzar condiciones de equilibrio. Las mediciones se realizaron a: 303 K, 333 K y 363 K. Para las especies adsorbidas débilmente, unos minutos son suficientes, pero para las especies fuertemente adsorbidas se requieren tiempos más largos para equilibrar completamente la muestra.

Una vez que se logra saturar la muestra (es decir, se alcanzan condiciones de equilibrio), inicia el proceso de desorción. En el tiempo cero, la válvula de 4-vías se cambia de posición B a la posición A, de esta forma únicamente se permite que la corriente helio puro fluya a través de la columna y se registra en la computadora la desorción del effluente a la salida del cromatógrafo usando uno de los detectores de ionización de llama (Detector de ionización de llama 1 (FID-1)). La concentración de la especie adsorbida se sigue de forma continua durante un período suficientemente largo para asegurar la desorción completa de la muestra. Se utilizó hidrógeno (Infra, pureza 99.99 %) y aire (Infra, extra seco) para encender los FID. El experimento termina cuando la señal alcanza la línea base (Los detalles sobre la calibración de los FID, se pueden

observar en el apéndice .1, sección .1.3).

Al cambiar la velocidad de flujo y/o la temperatura, el sistema ZLC se puede ejecutar en diferentes regímenes operativos y, por lo tanto, se pueden medir diferentes propiedades, es decir, cinética y/o equilibrio (Ver apéndice .1, sección .1.6). En el apéndice .4 se muestran los resultados obtenidos para la validación del sistema propuesto de la ZLC. La cantidad máxima de adsorción y los coeficientes de difusión del metano (Infra, pureza ultraalta) y etano (Infra, pureza 99.99 %) en zeolita 5A y Basolite[®] C300 se determinaron en 298 K y 308 K. Todas las muestras se analizaron a dos caudales diferentes que aseguraron las condiciones de equilibrio ($L < 1$) y cinético ($L > 5$).

CAPÍTULO 4

ESTUDIO DE CASO I: ADSORCIÓN DE ETANO Y ETILENO EN ZEOLITA 5A

4.1 La ciencia de la Zeolita

Las zeolitas se definen como una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en una estructura aniónica rígida, con canales y cavidades bien definidos y de tamaños cercanos a las dimensiones de muchas moléculas [76]. Estas cavidades pueden contener cationes metálicos, huéspedes eliminables y reemplazables. Las zeolitas se consideran como uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra[77].

En 1857 se demostró su capacidad de hidratación, así como también se evidenció su capacidad para intercambiar sus componentes catiónicos. Paulatinamente, se fueron descubriendo nuevas especies y mejorando sus características como tamices moleculares. Un siglo después, la industria había sido capaz de sintetizar la zeolita A, la Chabasita, la Mordenita, la Faujasita X, Y y otros símiles en la naturaleza [78].

4.2 Definición

El término zeolita comprende un gran número de minerales naturales y sintéticos que exhiben características estructurales comunes. Estos minerales están constituidos por un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (T=Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, entre otros) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno [79]. Esta estructura de tetraedros enlazados contiene canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Igualmente, puede estar interrumpida por grupos de (OH^- y F^-) que ocupan los vértices de los tetraedros que no son compartidos con los tetraedros adyacentes.

Los canales y cavidades de la estructura hacen que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación con su superficie exterior, permitiendo esta porosidad la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea [79]. El diámetro de los canales y cavidades representan la característica particular entre las zeolitas para

su uso como tamices moleculares, ya que limitan la transferencia de moléculas con dimensiones superiores a estos.

4.3 Estructura de la zeolita

La estructura cristalina se define como el arreglo espacial de los átomos en la celda unitaria y su relación entre ellos, es decir, la distancia y ángulos interatómicos. Esta define en gran medida su posible utilización, ya que confiere el tamaño y forma de canales y cavidades. En las zeolitas, la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central (TO_4), generalmente de silicio y aluminio ($T = Si, Al$); que comparten los vértices a través de átomos de oxígeno, de manera que cada oxígeno pertenece a dos tetraedros simultáneamente, como se muestra en la Figura 4.1 [80].

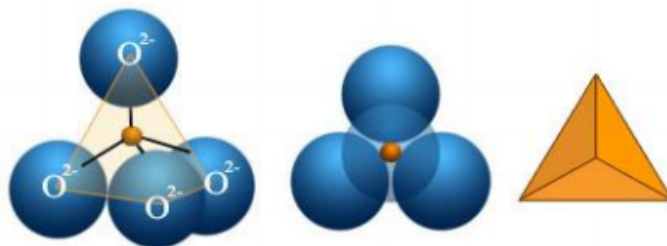


Figura 4.1: Configuración tetraédrica de la Unidad Primaria de Construcción.

Para una estructura completamente silíceas, la combinación de unidades TO_4 producen un sólido sin carga cuya composición en estado anhidro es SiO_2 . Con la sustitución de un átomo de silicio (Si^{4+}) por un átomo de aluminio (Al^{3+}) se genera un defecto de carga en la red y se requiere la presencia de cationes extra reticulares, ya sean orgánicos, inorgánicos o protones como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ce^{3+} o Fe^{3+} , que compensan la carga de cada tetraedro de AlO_4 y mantengan la estructura neutra [80].

Las unidades de construcción secundaria (SBU) de las zeolitas consisten en unidades de SiO_4 y AlO_4 que se ensamblan en unidades de construcción poliédricas secundarias como cubos, prismas hexagonales, octaedros y octaedros truncados. Los átomos de silicio y aluminio, ubicados en las esquinas de los poliedros, están unidos por oxígeno compartido, que al combinarse conducirán a la estructura cristalina final de cada tipo de zeolita (fig. 4.2). Estas unidades de construcción

secundaria son solo unidades teóricas de construcción topológica y son preparados como polvos microcristalinos, extruidos, gránulos o perlas [81, 80].

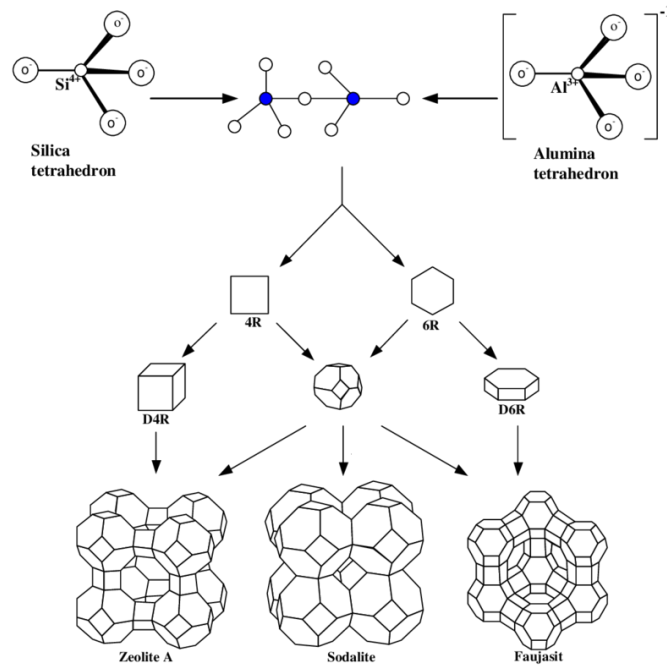
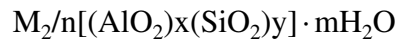


Figura 4.2: Configuración tetraédrica de la Unidad Primaria de Construcción.

La fórmula estructural de una zeolita por celdilla unidad, se expresa como [80]:



donde M es el catión de cambio con valencia n ; m es el número de moléculas de agua. La suma $(x + y)$ es el número total de tetraedros que forman la celdilla unidad y es igual o mayor a 1. La expresión entre corchetes, representa la composición del esqueleto zeolítico.

Las propiedades de los tamizados moleculares de las zeolitas se basan en el tamaño de estas aberturas bien definidas que se pueden crear mediante calcinación para eliminar el agua de hidratación. Los diámetros de los poros y cavidades oscilan entre 3 Å y 12 Å, lo que coincide con las dimensiones de muchas moléculas de hidrocarburos para las que se aplican como adsorbentes y catalizadores [82, 80].

La estructura cristalina de una zeolita consta de ventanas, jaulas y superjaulas. Las moléculas a adsorber llegan a las jaulas y superjaulas por las ventanas. Las jaulas y superjaulas son las

células de la estructura cristalina. Las jaulas son las celdas más pequeñas que las superjaulas que incluso pueden contener jaulas como se ve en la Figura 4.3.

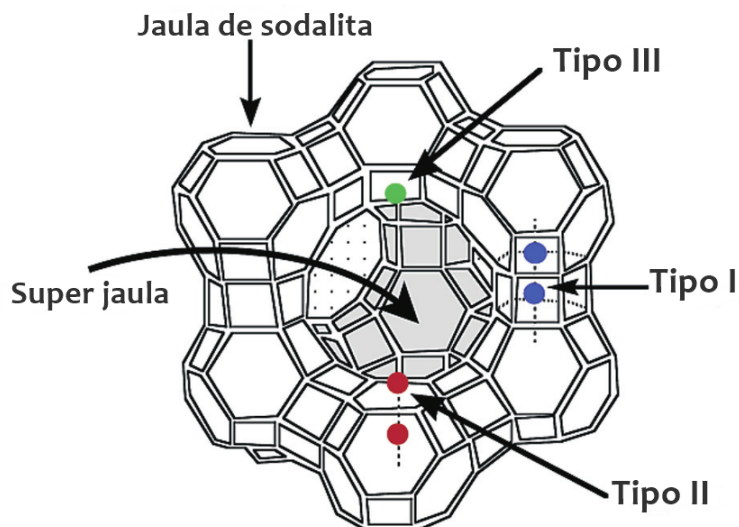


Figura 4.3: Estructura de faujasita que muestra sitios de cationes (I, II, III) y ubicaciones de átomos de oxígeno (1, 2, 3, 4).

Las aberturas del tamaño de los poros, que pueden ajustarse mediante el intercambio de iones sodio por otros cationes mono, di o trivalentes, permiten la separación de mezclas de gases, vapores o líquidos mediante un efecto de tamiz molecular que consiste en la adsorción de moléculas más pequeñas y se obstaculiza la adsorción de moléculas más grandes, este fenómeno se relaciona con el diámetro crítico de la abertura de los poros [83, 84].

4.3.1 Propiedades

Las zeolitas presentan una serie de características que les provee de propiedades ideales e inmejorables en algunos casos, para su uso como adsorbentes, como intercambiadores iónicos y como catalizadores o soporte de catalizadores.

De manera general, las propiedades de las zeolitas son las siguientes:

- **Capacidad de adsorción:** El uso de las zeolitas como adsorbentes selectivos dependen tanto del volumen de los poros, como de la relación carga/radio del catión de intercambio. Esta capacidad debe garantizar que entre a la estructura zeolítica un catión con carga y tamaño específico.

- **Capacidad de intercambio iónico:** Los cationes presentes en las zeolitas se pueden intercambiar por otros, modificando así sus propiedades estructurales; la capacidad de intercambio aumenta con el contenido de aluminio, ya que son los que inducen cargas negativas en la estructura que se interrelacionan con los cationes de compensación
- **Propiedades ácidas o básicas:** El carácter ácido o básico de una zeolita está relacionado con los cationes de compensación y el grado de hidratación del material. La acidez tipo Brönsted se debe a los protones que compensan la carga negativa originada por los átomos de aluminios tetraédricos, mientras que la basicidad Brönsted se genera por los grupos básicos hidroxilos. La acidez tipo Lewis aparece cuando se produce una vacancia por un aluminio estructural tricoordinado; mientras que la basicidad tipo Lewis es producto de la carga negativa de los átomos de oxígeno ligados a los aluminios tetraédricos.
- **Propiedades hidrofílicas:** Las zeolitas son hidrofílicas debido a la interacción del dipolo de la molécula de agua con los campos electrostáticos de la red aniónica y los cationes compensadores de cargas. El carácter hidrofílico, por lo tanto, disminuye al aumentar la relación Si/Al.

4.3.2 Características modificables

Las características de interés que pueden ser modificadas en las zeolitas son las siguientes:

- **Elementos de la red:** La capacidad de introducir en la red diversos elementos permite ampliar el rango de propiedades catalíticas y obtener catalizadores bifuncionales o poli-funcionales. Su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación (generalmente Na^+ y K^+) por otros cationes, conduce a modificaciones importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica. El aumento de la estabilidad térmica de una zeolita se logra con el reemplazo de los átomos de Al por Si en las posiciones tetraédricas, siendo este uno de los resultados más deseados.
- **Tamaño de poro:** La modificación del tamaño de poro puede conducir a efectos sobre la selectividad de forma o tamaño. Su variada estructura y su característica microporosa (diámetro de los poros, área superficial, etc.) le confieren una importantísima propiedad

denominada selectividad geométrica tanto para los procesos de adsorción como para la catálisis.

- **Propiedades ácidas:** La actividad catalítica de las zeolitas decationizadas o ácidas se atribuye a la presencia de los sitios activos debido a las unidades tetraédricas de AlO_4 en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brönsted o Lewis.
- **Hidrofobicidad:** Al aumentar la relación Si/Al es posible aumentarla hidrofobicidad, que puede tener una clara influencia en reacciones donde están involucradas moléculas de diferente polaridad. Si el contenido de silicio es muy alto, entonces tiene un alto poder hidrófobo, es decir, puede fijar iones poco hidratados; mientras que si es bajo tiene un alto poder hidrófilo y puede fijar o intercambiar iones más hidratados.

4.4 zeolita A (LTA)

La unidad estructural en la zeolita Tipo A (Linde Tipo A o LTA), así como en los Tipos X e Y (faujasita o FAU), es el octaedro truncado que se muestra en la Figura 4.4 a). Esta unidad también se llama jaula de sodalita o jaula beta, ya que la sodalita se forma fusionando directamente los anillos de cuatro miembros de las unidades. Los anillos de cuatro miembros de las unidades de sodalita también se pueden unir a través de prismas de cuatro miembros, como se muestra en la Figura 4.4 b), que es zeolita Tipo A. La celda unitaria de zeolita tipo A, como se muestra en esta figura, contiene 24 tetraedros, 12AlO_4 y 12SiO_4 . Cuando está completamente hidratado, 27 moléculas de agua están contenidas en la jaula o cavidad central (también llamada superjaula) de la celda unitaria, y en las ocho jaulas más pequeñas de sodalita [80].

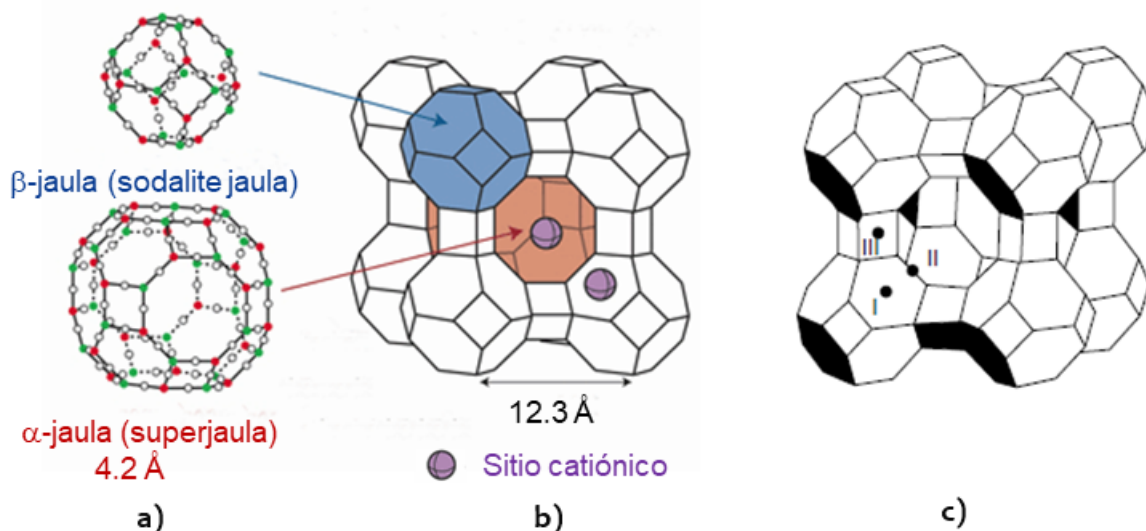


Figura 4.4: Representaciones lineales de la estructura de la zeolita: a) jaula alfa (supercaja), jaula beta (sosalite) u octaedro truncado; b) celda unitaria de la zeolita tipo A; c) sitios de cationes en el tipo A (hay ocho sitios I, tres II y doce sitios III por celda unitaria) [80]

El diámetro libre en la cavidad central es de 11.4 Å, al que se ingresa a través de seis aberturas de anillo de oxígeno de 8 miembros con un diámetro sin obstrucciones de 4.4 Å. Hay 12 cargas negativas que están equilibradas por cationes en cada celda unitaria. Las ubicaciones más probables de los cationes se indican en la Figura 4.4 c). El tipo I está en el centro del anillo de seis miembros (con un diámetro libre de 2.8 Å, que es aproximadamente la dimensión del agua) y, por lo tanto, se encuentra en una de las ocho esquinas de la cavidad. El tipo II está en la apertura de ocho miembros que obstruye directamente la entrada. El tipo III está cerca del anillo de cuatro miembros dentro de la cavidad [80].

La fórmula de la zeolita A viene dada por:



Las moléculas de agua se pueden eliminar con facilidad tras el calentamiento y la evacuación, dejando un esqueleto de aluminosilicato casi inalterado con una fracción de huecos entre 0.2 y 0.5. El esqueleto tiene una estructura regular de jaulas, que están interconectadas por ventanas en cada jaula. Las jaulas pueden absorber u ocluir grandes cantidades de moléculas huésped en lugar de agua. El tamaño de las aberturas de las ventanas varía de 3 Å a 8 Å y se puede controlar

fijando el tipo y número de cationes [85, 80]. La sorción puede ocurrir con gran selectividad debido al tamaño de la abertura (y en menor medida debido a las propiedades superficiales de las jaulas), de ahí el nombre de tamiz molecular.

Las zeolitas de tipo A se sintetizan en forma de sodio, con 12 cationes de sodio que ocupan los ocho sitios en I y tres sitios en II, más un sitio en III. Esta es la zeolita comercial Tipo 4A, con un tamaño de apertura efectivo de 3.8 Å. La forma de sodio puede ser reemplazada por varios otros cationes o por un ion hidrógeno. La zeolita comercial de tipo 3A se forma intercambiando Na^+ con K^+ , lo que da como resultado un tamaño de apertura efectivo más pequeño (de 3 Å) debido al tamaño mayor del K^+ . El tamaño de la abertura de la forma de sodio también se puede aumentar intercambiando Na^+ con Ca^{2+} o Mg^{2+} , porque 2 Na^+ se reemplazan por un catión divalente. La forma del Ca^{2+} o Mg^{2+} intercambiado es de tipo 5A con aberturas más grandes y sin obstrucciones. Las aberturas sin obstrucciones de 5A tienen un tamaño de 4.3 Å [85, 80].

4.4.1 Relación Si/Al

Se han descrito algunas estructuras de zeolita sin aluminio, denominadas silicalitas o zeosiles, pero no es posible obtener alúmina en forma zeolítica. La regla de Löwenstein establece que en una estructura zeolítica no pueden existir uniones Al–O–Al (es decir, dos tetraedros $[\text{AlO}_4]$ vecinos). Por tanto, la relación Si/Al solo puede tener un valor mínimo de 1. En la zeolita A de relación Si/Al = 1, los átomos de Si y Al están estrictamente alternados [60, 85].

De esta forma, si cambia la relación Si/Al de una zeolita, también cambiará su contenido catiónico. Cuando el contenido de aluminio es elevado, la zeolita puede presentar alta afinidad por el agua y otros compuestos polares, mientras que cuando se sintetizan con poco aluminio, las zeolitas son esencialmente hidrofóbicas y, por tanto, tienen afinidad hacia los hidrocarburos apolares durante los procesos de adsorción o reacción. Así, por ejemplo, se ha demostrado que con cambios en la relación Si/Al es posible ajustar la polaridad de la zeolita LTA para optimizar sus propiedades de adsorción en procesos de separación de CO_2/CH_4 para la recuperación de CH_4 de alta pureza a partir de gas natural [86].

4.5 Caracterización de la zeolita 5A

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la zeolita 5A, el estudio de hidratación mediante TGA e IR, así como los resultados de la distribución de tamaño de partícula por SEM. De igual manera, se muestra el análisis derivado de los resultados de la evaluación del tamiz molecular, junto con la validación del modelo propuesto para obtener los parámetros cinéticos de etano y etileno y los resultados de las isothermas de adsorción.

4.5.1 Datos proporcionados por Sigma-Aldrich y formula química de la Zeolita 5A

La composición química de la zeolita 5A (Sigma - Aldrich, número CAS 69912-79-4) y sus características generales se reportan en las tablas 4.1 y 4.2, respectivamente. Se puede apreciar que los constituyentes de las materias primas son: SiO₂, Al₂O₃, Na₂O y CaO, evidenciando que la relación de moles de átomos Si/Al tiene un valor de uno. Igualmente, la relación de iones Na/Ca es igual a 0.5, estas relaciones son características típicas de la zeolita 5A.

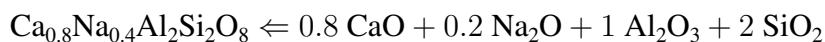
Tabla 4.1: Relaciones moleculares de cada catión óxido.

Óxido de elemento	Peso molecular	Relaciones moleculares
CaO	56.077	0.80
Na ₂ O	61.979	0.20
Al ₂ O ₃	101.960	1.00
SiO ₂	60.083	2.00

Tabla 4.2: Otras propiedades de las muestras de zeolita 5A.

Propiedad	Valor
Diámetro nominal de poro	5 Å
Densidad de partícula	≥ 0.72 g/ml
Adsorción estática de H ₂ O	≥ 22 %
Contenido de agua	≤ 1.0 %
Tamaño de partícula promedio	< 10.00 μm

La fórmula química de la zeolita 5A y su relación: Si/Al, Na/Ca, se describen a continuación.



Si/Al ratio: 1.00

Na/Ca ratio: 0.50

Fórmula química cristalina: $Ca_{4.8}Na_{2.4}[Al_{12}Si_{12}O_{48}]LTA$

4.5.2 Análisis Vibracional

El espectro infrarrojo de la zeolita 5A respalda la fórmula química cristalina propuesta a partir de los resultados del análisis térmico. La banda característica de los grupos puente de hidroxilo Si–OH–Al está en 3510 cm^{-1} y se superpone a la banda asociada de los grupos $Ca(OH)^+$ en 3560 cm^{-1} (Fig. 4.5). Por lo tanto, todas las bandas de vibración características de los grupos hidroxilo O–H se observan desde 3000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} [87]. El fuerte solapamiento entre las bandas de los diferentes grupos hidroxilo también puede deberse al ensanchamiento producido por los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua. La existencia de moléculas de agua zeolíticas está respaldada por la vibración H–O–H en 1654 cm^{-1} (Fig. 4.5) [88, 89, 90]. Además de las bandas anteriores, es posible observar el estiramiento asimétrico de Si–O–Al en 1120 cm^{-1} (Fig. 4.6) [88]. Por lo tanto, se identificaron todos los grupos funcionales contenidos en la fórmula química cristalina propuesta.

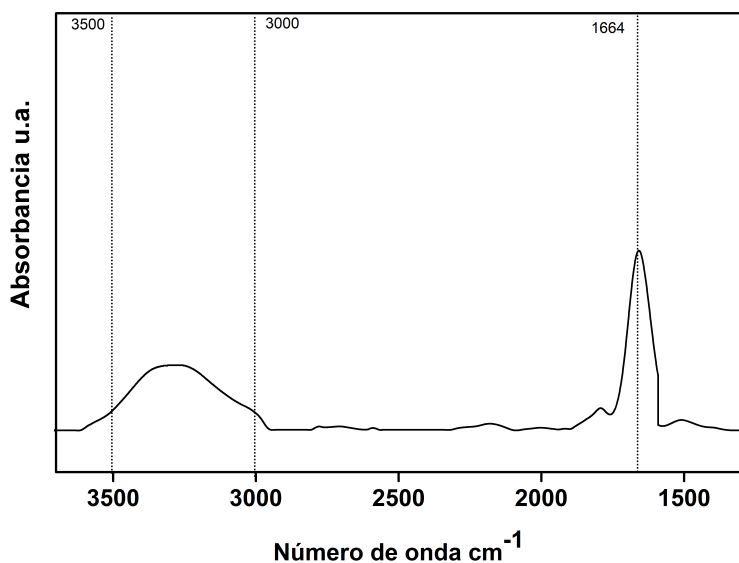


Figura 4.5: Espectro FTIR en la región de estiramiento O–H y la región de flexión HOH en la zeolita 5A.

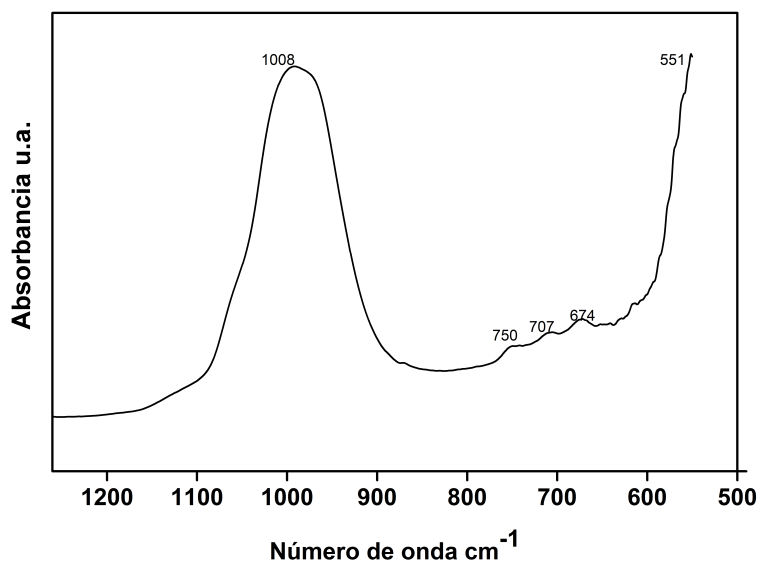


Figura 4.6: Espectro FTIR en la región de estiramiento Si–O–T (T = Si or Al) en la zeolita prístina 5A

4.5.3 Análisis termogravimétrico

La curva termogravimétrica derivada de la zeolita 5A muestra cuatro eventos térmicos (Fig. 4.7). Tal comportamiento es característico de las zeolitas LTA intercambiadas con calcio [91, 92, 93, 87]. El evento en 317.06 K en la curva DTG) se puede asociar a moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno a la estructura de aluminosilicato [91]. El siguiente evento (máximo en 379.76 K en la curva DTG) se debe a soluciones electrolíticas concentradas de los cationes Na⁺ [91], mientras que el tercero, con un máximo en 441.21 K en la curva DTG, es causado por moléculas de agua que se unen a cationes Ca²⁺ [92]. El evento térmico de 645.74 K a 969.90 K en la curva DTG está relacionado con la desorción de grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo surgen como resultado de la adsorción disociativa de moléculas de agua en cationes extra estructurales de Ca²⁺ [87]. En este proceso, se crea un grupo Ca(OH)⁺ y un grupo Si–OH–Al [87].

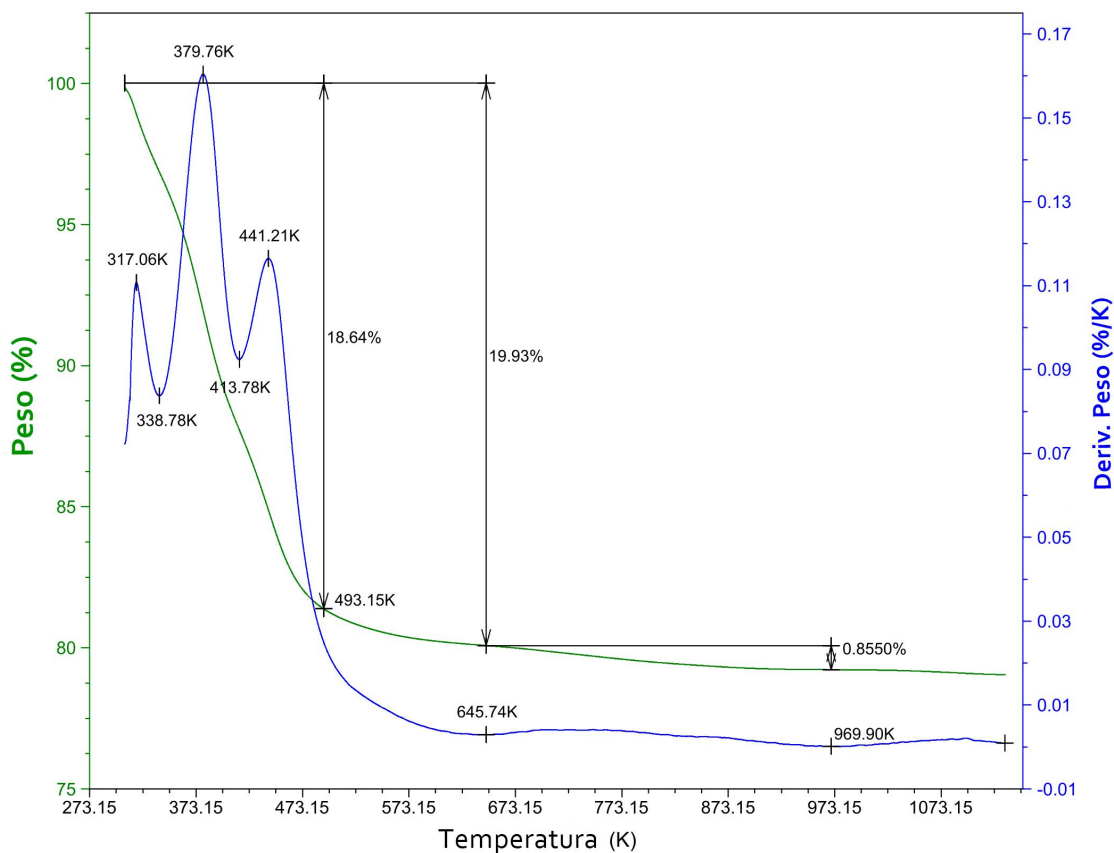
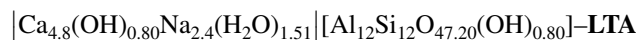


Figura 4.7: Curvas termogravimétricas (verde) y termogravimétricas derivadas (azul) de la zeolita 5A.

De acuerdo con la curva del TGA (Fig. 4.7), la zeolita 5A debe calentarse a aproximadamente 645 K (372 °C) para completar el proceso de deshidratación. Sin embargo, la temperatura máxima permitida por la configuración experimental utilizada fue 493.15 K (220 °C). Por tanto, la zeolita utilizada en el experimento de ZLC se deshidrató parcialmente. La fórmula cristalinoquímica de la zeolita 5A parcialmente deshidratada, que describe los porcentajes de pérdida de peso observados en la curva TGA, correspondientes a los eventos térmicos de deshidratación y deshidroxilación son:



Los procesos de deshidratación y deshidroxilación observados en la curva termogravimétrica

derivada pueden describirse mediante las reacciones {1} y {2}, respectivamente.

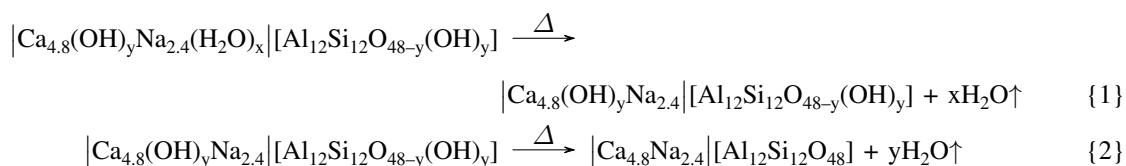


Tabla 4.3: Masas molares utilizadas en análisis termogravimétrico

Elementos o grupo de elementos	Masa molar g/mol
Ca	40.078
Na	22.990
OH	17.007
H ₂ O	18.015
Al ₁₂ Si ₁₂	660.798
O	15.999

El porcentaje de pérdida de peso de agua en los primeros tres eventos térmicos se describe mediante la reacción {1} y se puede calcular como (Ver Tabla 4.3 para masas molares):

$$\frac{18.015 x}{4.8 \times 40.078 + 17.007 y + 2.4 \times 22.990 + 18.015 x + 660.798 + (48 - y)15.999 + 17.007 y} 100 \% = 19.93 \%$$

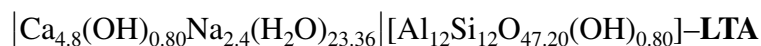
Además, el porcentaje de pérdida de peso relacionado con la reacción de deshidroxilación {S2} puede ser calculada como:

$$\frac{18.015 y}{4.8 \times 40.078 + 17.007 y + 2.4 \times 22.990 + 660.798 + (48 - y)15.999 + 17.007 y} 100 \% = 0.855 \%$$

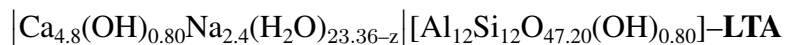
Resolviendo el sistema de ecuaciones para x e y , usando Mathematica 12.2.0 Kernel para Linux x86 (64 bits) de Wolfram Research, Inc., obtenemos:

$$x = 23.36, \quad y = 0.80$$

De acuerdo con los resultados anteriores, la fórmula química cristalina de la zeolita A es:



La fórmula química cristalina de la zeolita pura A permite calcular la fórmula química cristalina de la zeolita A, parcialmente deshidratada en 493.15 K como:



El valor de z se puede calcular a partir del porcentaje de pérdida de peso hasta 493.15 K como:

$$\frac{18.015 z \times 100 \%}{4.8 \times 40.078 + 0.80 \times 17.007 + 2.4 \times 22.990 + 23.36 \times 18.015 + 660.798 + 47.20 \times 15.999 + 0.80 \times 17.007} = 18.64 \%$$

Resolviendo para z :

$$z = 21.85$$

Por tanto, la fórmula cristalino-química de la zeolita A parcialmente deshidratada es:



4.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido

De acuerdo a la micrografía de SEM mostrada en la figura 4.8 (a), la Zeolita 5A tiene una morfología cúbica con bordes truncados. A partir de la curva de probabilidad gaussiana (Fig. 4.8), se encontró que el diámetro medio del cristal era aproximadamente 4.5 μm , que está de acuerdo con el rango de valores informado por Sigma-Aldrich.

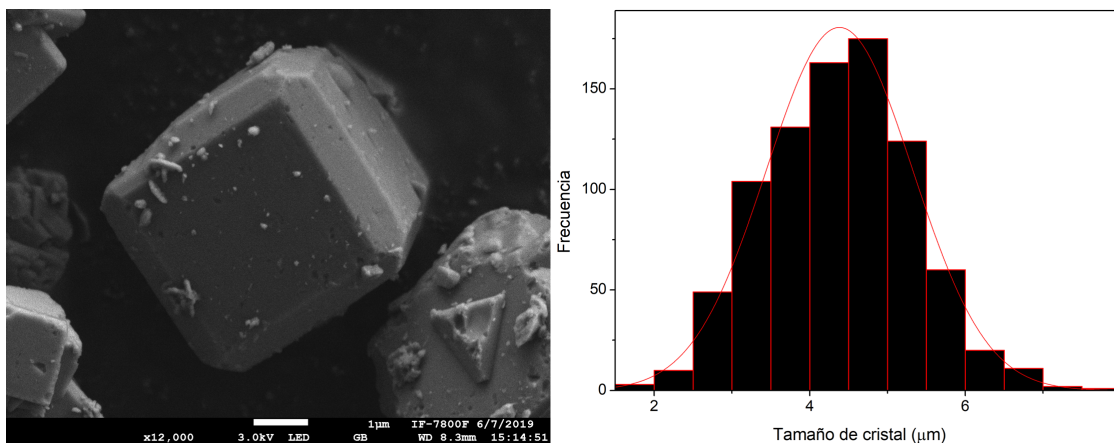


Figura 4.8: Fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la zeolita 5A (izquierda) y distribución del tamaño de partícula (derecha).

4.6 Equilibrio de adsorción etano-etileno

Las isothermas de adsorción de etano y etileno en la zeolita 5A se obtuvieron a tres temperaturas diferentes (311 K, 333 K y 363 K) y se muestran en la Figura 4.9. Se utilizó el modelo de adsorción de doble sitio Langmuir-Freundlich para ajustar los datos de adsorción experimentales, con el cual se logró una mejor descripción de los sistemas adsorbato-adsorbente [94]. Los parámetros de ajuste se resumen en la tabla 4.4.

Como se puede observar en la Figura 4.9 la capacidad de adsorción a una presión determinada aumenta a medida que disminuye la temperatura. El efecto de la temperatura se correlaciona con las interacciones adsorbato-adsorbente. En la zeolita 5A, dicha interacción es mayor para el etileno y se manifiesta en todo el dominio de la presión. Cabe destacar que el comportamiento de adsorción corresponde a la isoterma tipo I [95]. Esto se debe porque el diámetro cinético del etano (4.443 \AA) y el etileno (4.163 \AA) [96] se comportan como una esfera cuyo diámetro máximo puede acceder fácilmente a las superjaulas α (11.05 \AA), mientras que las jaulas de sodalita (β) no son accesibles para estos diámetros [97].

De acuerdo con los resultados obtenidos (Ver tabla 4.4) el número de moléculas de etano y etileno adsorbidas por la cavidad α de la zeolita 5A disminuye monótonamente con la temperatura (consulte el apéndice .3). Dado que el etano y etileno difieren solo en dos átomos de hidrógeno, tal diferencia solo puede explicarse sobre la base de sus diferentes propiedades eléctricas. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta a 333 K, la selectividad de la zeolita por etileno disminuye. Estos efectos muestran que el primer conjunto de sitios adsorbentes es menos selectivo para el etileno que para el etano. Esto podría deberse a que a temperaturas más altas y con un radio cinético más pequeño, la molécula de etileno pasa más tiempo en movimiento y está menos anclada a la superficie del sólido.

Como se mencionó anteriormente, aunque ambos gases pueden ingresar a los poros de los cristales de zeolita porque sus radios cinéticos son bastante similares y pueden ser adsorbidos, la diferencia en las capacidades de adsorción también debe atribuirse a la capacidad de los gases para interactuar específicamente con los cationes Ca^{2+} de la zeolita [98]. Por otra parte, la diferencia entre el momento cuadrupolar del etileno (0.48 \AA^3) y del etano (0.27 \AA^3) [96]) también influye en la selectividad. En consecuencia, el momento dipolar inducido entre los cationes de

zeolita y la unión π del etileno será mayor y, como resultado, la cantidad de etileno adsorbida.

Casi todas las isothermas se ajustan bien, excepto la de etano a 363 K. Esto puede explicarse por el hecho de que la zeolita no está completamente deshidratada. Se ha observado que cuando la zeolita A se encuentra deshidratada, los cationes Na^+ y Ca^{2+} se localizan en tres sitios bien establecidos [99, 100, 101].

Sin embargo, de acuerdo con la fórmula química cristalina derivada del TGA en la sección 4.5.2 la superficie de la zeolita 5A parcialmente deshidratada contiene: cationes extraestructurales de Na^+ y Ca^{2+} , grupos $\text{Ca}(\text{OH})^+$ y $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$, así como 1.51 moléculas de agua por fórmula, por lo que esta preferencia por el sitio I se va perdiendo, viéndose así afectada su capacidad de adsorción. Por otro lado, debido a la presencia de agua, los cationes Ca^{2+} se hidratan preferentemente. Esto provoca un bloqueo adicional de las cavidades, ya que los cationes Ca^{2+} hidratados tenderán a migrar de los sitios SI a los SII [101].

Cabe destacar que, por cuestiones técnicas, no se logró deshidratar por completo la zeolita 5A. Como era de esperar, la presencia de moléculas de agua puede provocar la hidratación de los cationes y por consiguiente se ve desfavorecida la adsorción en los sitios SII. En un estudio detallado de la zeolita CaX [102], se demostró que incluso trazas muy pequeñas de agua a temperatura elevada pueden provocar la hidroxilación de los cationes Ca^{2+} , reduciendo las áreas superficiales y los volúmenes de poros de los materiales [101].

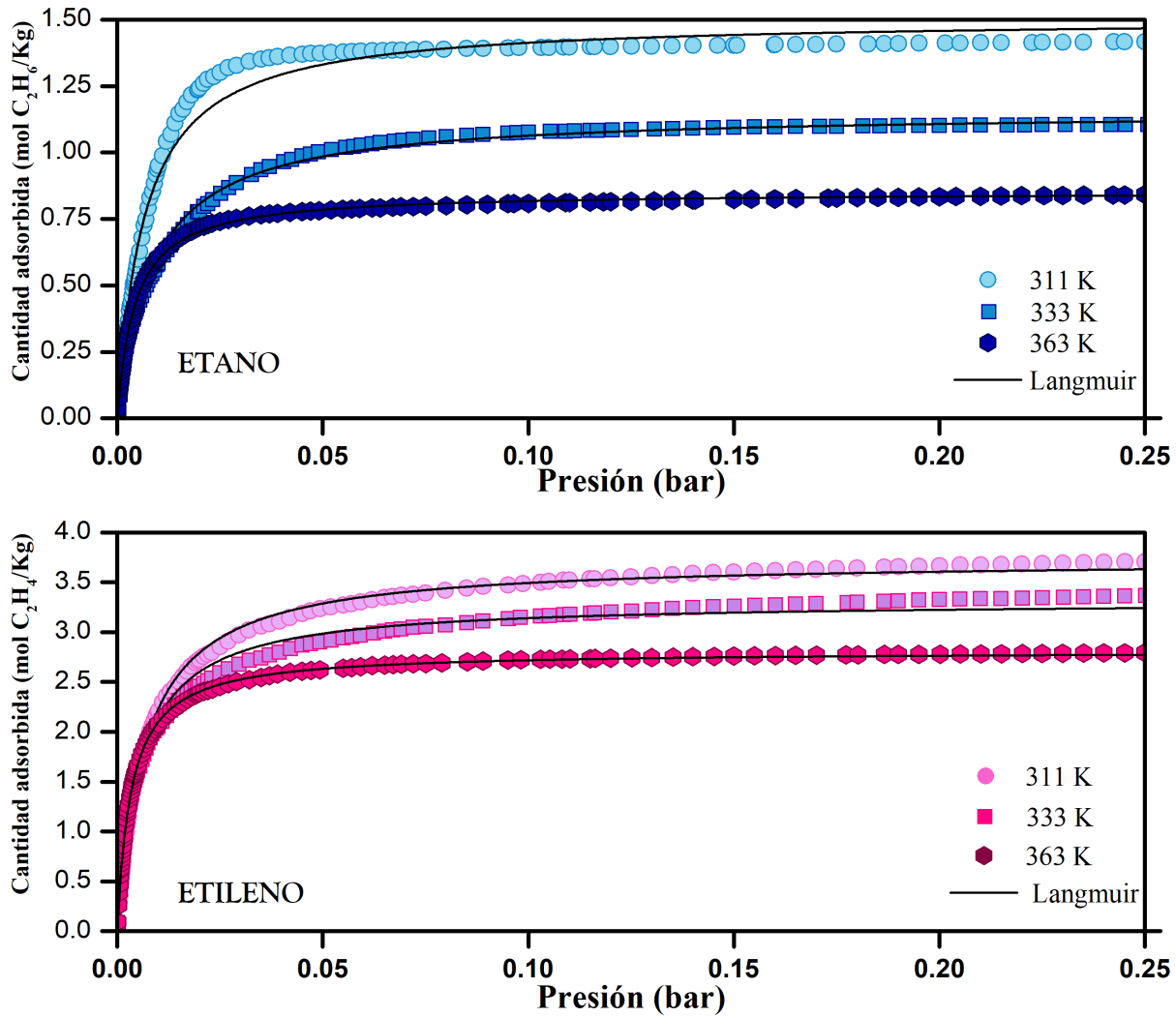


Figura 4.9: Comparación de isothermas derivadas de la integración de curvas de respuesta de ZLC de etileno y etano en zeolita 5A a diversas temperaturas.

Tabla 4.4: Parámetros experimentales de equilibrio en la Basolite C300: capacidad límite de adsorción (n_{ad} experimental y calculada) y constante de Langmuir (K_L). Además, se informa: el coeficiente de determinación (R^2) y la estadística de Fisher (F).

Parámetros	Etano			Etileno		
	311 K	333 K	363 K	311 K	333 K	363 K
n_{ad} (Expt)	1.21	1.14	0.84	3.71	3.37	3.07
n_{ad} (Calc.)	1.41	1.16	0.85	3.72	3.57	3.11
K_L	19.58	17.99	15.42	12.16	10.72	16.37
R^2	0.99737	0.99577	0.99888	0.99846	0.99482	0.99974
F	22726.07	10874.50	42803.42	22611.61	7130.50	138931.12

4.6.1 Estimación de parámetros cinéticos de la zeolita 5A

Los valores de difusividad para C_2H_4 y C_2H_6 se determinaron a 311 K, 333 K y 363 K. Las curvas de desorción para etano y etileno se ilustran en la Figura 4.10, y los datos de difusividad correspondientes se muestran en la Tabla 4.5.

Los datos de difusividad correspondientes para C_2H_6 y C_2H_4 se extrajeron y evaluaron en la región de tiempo largo usando las ecuaciones (2.5) - (2.8) y las curvas de desorción se determinaron a partir de una velocidad de flujo de purga de 45 ml/min. De acuerdo con los valores de L obtenidos, las curvas de desorción fueron realizadas en la región de control de difusión ($L > 5$). El volumen muerto (v_g) total medido de la configuración de ZLC fue de 0.10 cm³ a 0.16 cm³.

De acuerdo con la teoría ZLC, para la estimación de los parámetros cinéticos, es necesario trabajar a altas velocidades de purga, es decir, trabajar en $L > 5$ [53]. Generalmente, las curvas de ZLC ignoran el efecto de las distribuciones de tamaño de partículas. Por tanto, se subestima la constante de tiempo de difusión, mientras que se sobrestima el parámetro relacionado con la adsorción (L). Este error aumenta al aumentar el ancho de distribución, por lo que se pierde precisión en la determinación de la difusividad microporosa [17, 59]. Sin embargo, se puede estimar un límite inferior de difusividad, que es independiente del hecho de que los cristales no sean de tamaño uniforme. Y esto es posible a partir de las curvas de desorción (ver Fig. 4.10) y la Ecuación (2.5), que permiten obtener valores intermedios de L . Por tanto, los resultados no se ven seriamente afectados por la distribución de los tamaños de los cristales [103].

Las curvas de desorción que se muestran en la figura 4.10 se han ajustado al modelo de ZLC (ecuación 2.8). Las ligeras desviaciones en la región de desorción inicial pueden deberse a efectos de volumen muerto que no fueron capturados completamente por el modelo teórico. Sin embargo, existe una buena concordancia con los datos de etano, y en el caso del etileno el ajuste fue mejor en la región de tiempo prolongado, lo que demuestra que se han interpolado bien los valores de los coeficientes de difusión.

De las pendientes obtenidas de las curvas de desorción, los coeficientes de difusión (D_m/R^2) están en el rango esperado, que es de 10^{-8} m²/s a 10^{-20} m²/s [34]. Según los resultados obtenidos, el etano es el que mejor se difunde. Aunque uno esperaría que el etileno tuviera una mejor movilidad dentro de los poros de la zeolita, al ser una molécula más pequeña. Sin embargo, la

forma de la molécula también influye en la difusión y el etileno no puede girar alrededor del doble enlace. Por otro lado, su momento cuadrupolo tiende a formar interacciones que hacen disminuir su difusión. Al observar las curvas de desorción y los coeficientes de difusión obtenidos, existe una fuerte dependencia de la temperatura, lo que facilita la difusión de etano y etileno a medida que aumenta la temperatura. En el caso de la constante de la ley dimensional de Henry K (Ver tabla 4.4), se observa que a medida que aumenta la temperatura, este parámetro disminuye. Entonces, las interacciones de etano y etileno en la superficie de la zeolita son débiles [104]. Este parámetro está relacionado con la cantidad máxima adsorbida, por lo tanto, cuanto menor es la cantidad adsorbida, menor es la agregación en los sitios activos, y un aumento de temperatura favorece la desorción. Es evidente que para el etileno a 311 K se obtuvo un valor más alto de K , que coincide con la cantidad adsorbida. Mientras que para 333 K y 363 K no hay mucha diferencia. En el caso del etano, el valor de K es mucho menor que el del etileno. Y sigue la misma tendencia a disminuir a medida que aumenta la temperatura.

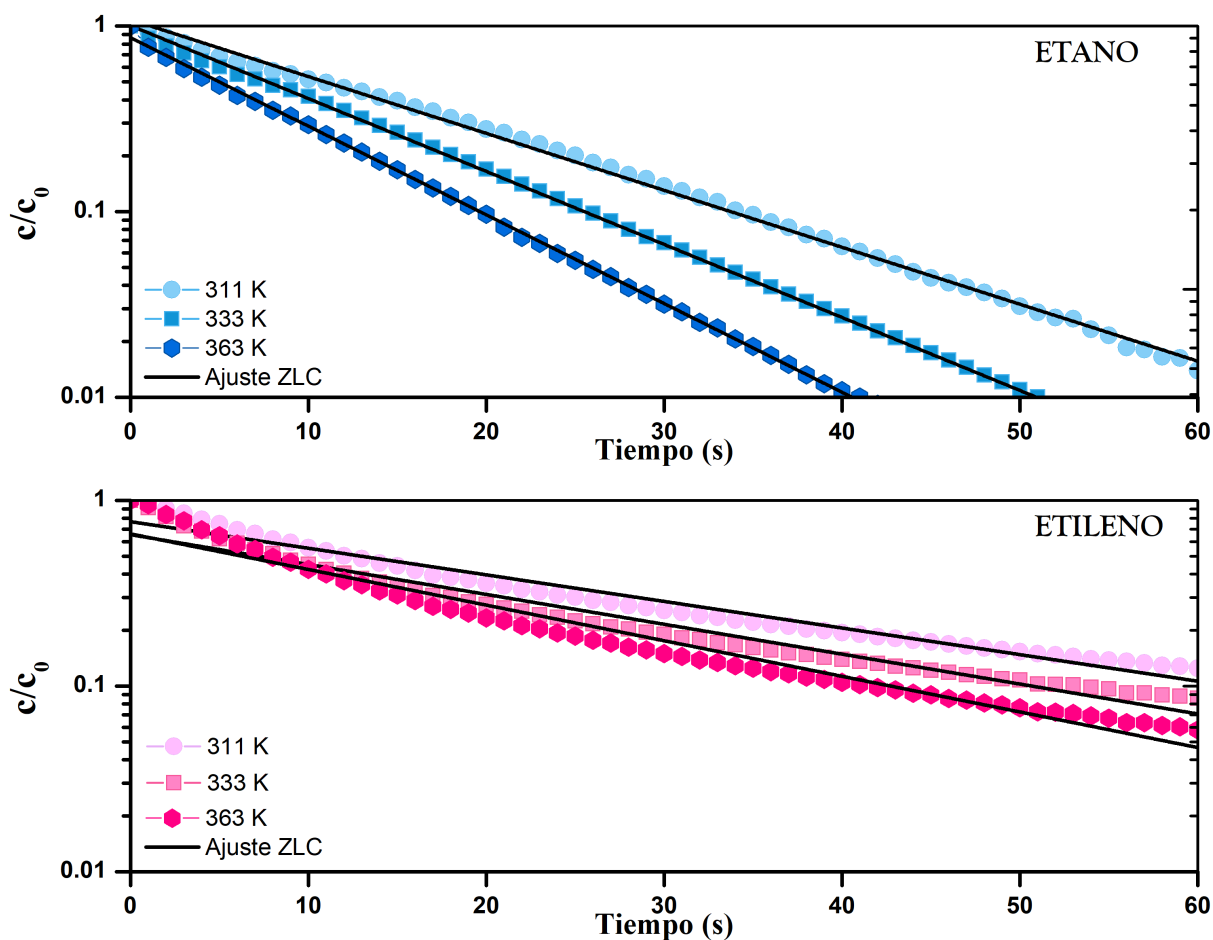


Figura 4.10: Curvas de desorción para etano y etileno en una muestra de zeolita 5A a diferentes temperaturas y con caudal de purga 45 mL/min.

Tabla 4.5: Parámetros y difusividad molecular calculada a partir de las curvas de desorción de ZLC de etileno y etano en la zeolita 5A a diferentes temperaturas y un caudal de 45 ml/min.

Parámetros	Etano			Etileno		
	311 K	333 K	363 K	311 K	333 K	363 K
Pendiente (1/s)	-0.003	-0.0033	-0.0034	-0.0014	-0.0016	-0.0019
$D_m \times 10^{10}$ (m ² /s)	6.84	7.52	7.75	3.19	3.65	4.33
Intercepto	0.031	0.035	0.032	0.1147	0.1848	0.1893
L	51	57	61	18	11	11

CAPÍTULO 5

ESTUDIO DE CASO II: ADSORCIÓN DE ETANO Y ETILENO EN ZIF-8

Las estructuras metal-orgánicas (MOF) son materiales híbridos cristalinos que exhiben gran porosidad. Estos materiales nanoporosos cristalinos contienen grupos funcionales o sitios metálicos accesibles conectados tridimensionalmente por ligandos orgánicos [105]. Los ligandos actúan como espaciadores, creando una estructura porosa abierta con un gran volumen de poro y área superficial. Debido a su variedad inusual en términos de composición química, accesibilidad y dimensiones de los poros, los MOF se consideran candidatos prometedores para abordar los obstáculos actuales en el almacenamiento de gas, las separaciones por adsorción y la catálisis [106].

Los MOF están compuestos de iones metálicos y ligandos orgánicos como conectores. Dependiendo del ion metálico y su estado de oxidación, los números de coordinación comúnmente podrían ser de 2 a 6 para los metales de transición o de 6 a 12 para los lantánidos. Diferentes números de coordinación dan como resultado varias geometrías, que pueden ser lineales, tetraédricas en forma de T o Y, cuadradas planas, cuadradas piramidales, trigonales, bipiramidales, octaédricas, trigonales prismáticas, pentagonales bipiramidales o poliédricas de coordinación, y las correspondientes formas distorsionadas. Para describir y organizar las estructuras de los MOF, se ha desarrollado un sistema de nomenclatura. Las subunidades de un MOF, llamadas unidades de construcción secundaria (SBU), pueden describirse mediante topologías comunes a varias estructuras. Unido a las SBU hay ligandos puente. Para los MOF, los ligandos puente típicos son los ácidos di y tricarbónicos. Estos ligandos suelen tener una columna vertebral rígida. Son ejemplos el ácido benceno-1,4-dicarbónico, ácido bifenil-4,4'-dicarbónico y el ácido tricarbónico. Estos agregados SBU se coordinan a moléculas orgánicas para dar lugar a redes cristalinas con diferentes características estructurales y topológicas. [107].

se define como un compuesto de coordinación formado por unidades repetitivas de coordinación que se extienden en 1, 2 o 3 dimensiones.

Los polímeros de coordinación porosos están formados por un enlace de coordinación direc-

cional con geometrías generalmente predecibles alrededor del centro metálico, formando unidades que se extienden en 1, 2 o 3 dimensiones [108, 109]. En el marco de tipo capa 2D, los enlaces de hidrógeno y la interacción π - π juegan un papel importante para vincular las capas. Se podrían intercalar varias moléculas huésped entre las capas por las fuerzas mencionadas anteriormente [41, 109]. Por tanto, en comparación con otros tipos de polímeros de coordinación porosos, tales estructuras laminares podrían ser más flexibles y susceptibles de intercalación de moléculas huésped. En comparación con el desarrollo de sólidos porosos inorgánicos, los canales de intersección 3D se producen mucho más tarde en los polímeros de coordinación debido a la inestabilidad de la estructura asociada con la gran porosidad.

Según la clasificación de la robustez del marco, hay tres categorías, 1^a, 2^a y 3^a generación. Los MOF de primera generación muestran el colapso irreversible del marco una vez que se eliminaron las moléculas ocluidas. Los MOF de segunda generación tienen estructuras estables y rígidas, que poseen una porosidad permanente incluso después de que se eliminen las moléculas huéspedes. Los MOF de tercera generación tienen marcos flexibles y dinámicos, que pueden cambiar sus canales o poros de manera reversible, respondiendo a estímulos externos como campo eléctrico, presión, luz, etc. [41].

5.1 Aplicaciones de los MOF

Tradicionalmente, las aplicaciones de materiales porosos implican intercambio iónico, separación por adsorción y catálisis [110, 111, 112]. Estos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos nos brindan varias ventajas sobre algunas zeolitas en los siguientes aspectos:

- Gran volumen de poros disponible. Los MOF poseen un volumen de poros de más de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, y algunos de ellos son mayores de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Gran superficie alcanzable. Estos poseen una superficie superior a $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ y algunos de ellos son notablemente superiores a $5000 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Se basan en su tamaño de poro (microporosos o mesoporosos) y por la dinámica del enrejado (flexibles o rígidos).

Los MOF tienen características versátiles que les permiten obtener propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, catalíticas o incluso biológicas deseadas. Una de las aplicaciones más importantes es la separación y purificación de mezclas de gases multicomponente por adsorción [113]. Los mecanismos de separación por adsorción de gas utilizando materiales porosos pueden implicar uno o más de los siguientes aspectos: (1) efecto de tamizado molecular debido a la exclusión de adsorbatos por tamaño o forma; (2) efecto de equilibrio termodinámico debido a las diferentes interacciones entre el adsorbente y los adsorbatos; (3) efecto cinético debido a las diferentes difusividades de los adsorbatos; (4) efecto de tamizado cuántico debido a la adsorción preferencial de isótopos más pesados causada por diferentes niveles de energía cuántica de átomos o moléculas confinados en un espacio muy estrecho que es comparable a la longitud de onda de De Broglie [114].

5.2 Síntesis y estudio del ZIF-8

Una de las subclases de MOF son los marcos de imidazolato zeolítico (ZIF) [115, 116]. Los ZIF son una subclase importante de MOF, que tienen una topología similar a la zeolita y están compuestos de iones metálicos, principalmente Zn^{2+} y Co^{2+} , puenteados por derivados de imidazolato [117]. Los iones metálicos están coordinados tetraédricamente por los átomos de nitrógeno en las posiciones 1,3 del imidazol. Como se muestra en la Figura 5.1, el ángulo M–Im–M (M = ion metálico, Im = imidazolato) en los ZIF es similar al ángulo Si–O–Si en zeolitas (145°) [117, 105, 118]. Este ángulo similar se debe a que los ZIF tienen una topología similar a la zeolita que proporciona una estabilidad química y térmica adicional en comparación con la mayoría de los MOF [117, 119, 120]. El tipo de imidazolato y el disolvente utilizado en la síntesis de ZIF tienen una gran influencia en la estructura que se obtiene [121]. Mediante el uso de grandes derivados de imidazolato, se pueden obtener nuevas topologías debido al impedimento estérico [117]. El enlazador de imidazolato también se puede funcionalizar para lograr ZIF con la funcionalidad deseada para una aplicación específica.

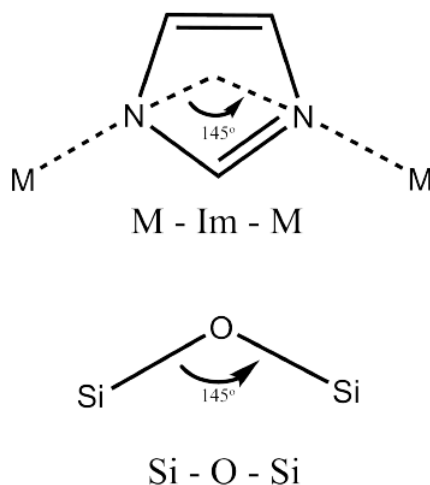


Figura 5.1: El ángulo M–Im–M en los ZIF es similar al ángulo Si–O–Si en zeolitas (145°), que proporciona estabilidad adicional a la estructura en comparación con MOF [117].

Debido a su alta estabilidad química y térmica en comparación con otros MOF, los ZIF se convirtieron en un material interesante con muchas aplicaciones [122, 123, 116]. Los ZIF tienen ventajas tanto de los MOF como de las zeolitas: combinan la porosidad, cristalinidad y versatilidad química de los MOF con la estabilidad química y térmica de las zeolitas [122]. Sin embargo, la estabilidad química y térmica de los ZIF es menor en comparación con las zeolitas. En virtud a su fácil síntesis y aplicaciones potenciales, uno de los marcos más estudiado para la separación cinética de mezclas ligeras de olefinas y parafinas es el ZIF-8 [116, 121].

El ZIF-8 tiene fórmula química $\text{Zn}(\text{MeIm})_2$ y está formado por cationes $\text{Zn}(\text{II})$ y enlazadores metilimidazolato (MeIm), que cristalizan en la topología de sodalita formada por anillos de cuatro y seis miembros de grupos de ZnN_4 . Las cavidades internas de 12 \AA de ancho del material activado son accesibles a través de aberturas de solo 3.4 \AA , pero los enlazadores 2-metilimidazol pueden rotar para ampliar esta ventana y permitir la entrada de moléculas huésped más grandes [124, 125, 126].

Este material tiene una red cúbica en el grupo espacial $I43m$. La abertura de 3.4 \AA es el anillo hexagonal de 6 miembros situado en la dirección $\langle 111 \rangle$ de la celda unitaria cúbica de ZIF-8. Mientras tanto, también está presente una abertura cuadrada de 4 miembros de 1.4 \AA en $\langle 100 \rangle$. Sin embargo, no se considera una abertura de poro en su tamaño pequeño (Figura 5.2). Por otra parte, el ZIF-8 tiene una gran estabilidad química y térmica en comparación con otros

MOF. Puede hervirse en diferentes disolventes sin perder su cristalinidad y porosidad [117] y es estable hasta 550 °C [125]. El ZIF-8 es estable en agua debido a su estructura hidrofóbica, que se debe a los enlazadores HMeIm [122].

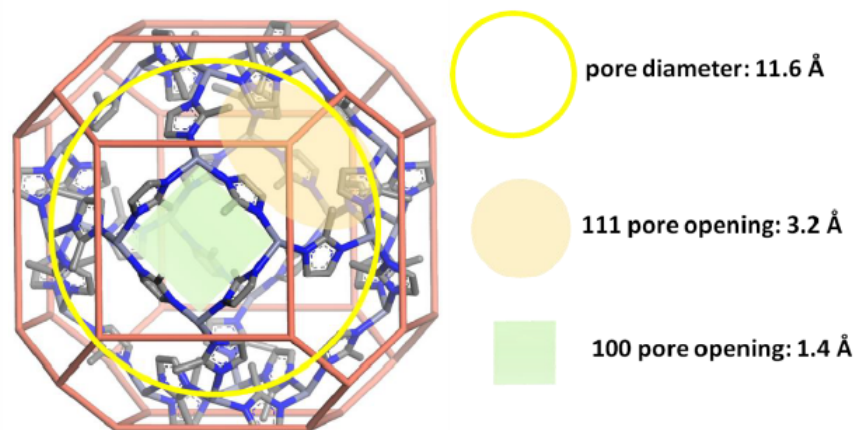


Figura 5.2: Poro del ZIF-8. [127]

En principio, el imidazol tiene un $pK_{a,1} = 7.1$ y un $pK_{a,2} = 14.2$ en metanol, lo que hace posible estar tanto en forma neutra como desprotonada durante la síntesis [128]. El imidazol tiene un pK_a básico debido a la presencia de dos nitrógenos que contribuyen de igual forma en la estabilización de la carga. Esto hace que el imidazol participe con facilidad en la formación de enlaces de hidrógeno, tanto como dadores como aceptadores. La desprotonación del ligando de imidazolato permite la coordinación bidentada necesaria para crear estructuras 3D. El ligando imidazolato tiene tres posiciones que se pueden funcionalizar independientemente con diferentes grupos, dando lugar a varias estructuras ZIF porosas y nanoporosas. Durante la síntesis, el 2-metilimidazol (2-MeIm) actúa como enlazador cuando está desprotonado y como agente estabilizador en su forma neutra. Este grupo metilo coordinado juega un papel crucial en la formación de la estructura porosa abierta (ya que los imidazolatos de zinc desnudos no son porosos) y es responsable de la excelente estabilidad al agua, debido a su carácter hidrófobo. Aunque el ZIF-8 se parece mucho a las zeolitas estructuralmente, la química de su superficie es completamente diferente. A diferencia de las zeolitas, que son conocidas por su afinidad por el agua debido a sus sitios catiónicos abiertos, el ZIF-8 no muestra afinidad por el agua, principalmente debido a su estructura decorada con grupos metilo hidrófobos.

La fracción de 2-MeIm utilizada para la síntesis influye en el tamaño medio de cristalito, el aumento de la fracción de 2-MeIm conduce a una disminución del tamaño medio de cristalita [129, 130]. Esto podría deberse a la creciente cantidad de moléculas desprotonadas para la coordinación con Zn^{2+} , esto provoca una mayor velocidad de nucleación que da como resultado un tamaño de cristalito más pequeño. Para obtener cristales de ZIF-8 nanométricos, se necesita una nucleación rápida y un crecimiento cristalino lento [119]. El tamaño del cristal también depende del tiempo de síntesis, al aumentar el tiempo, el tamaño del cristal aumenta debido a una etapa de crecimiento más prolongada durante la síntesis [131].

5.3 Síntesis y caracterización del ZIF-8 en metanol

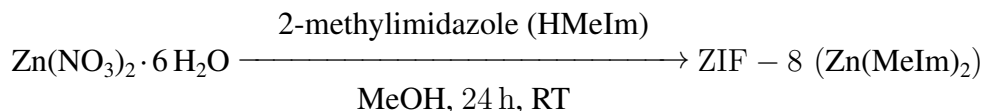
En este trabajo se obtuvo el ZIF-8 mediante síntesis en metanol. Se estudió su estabilidad térmica y vibracional mediante un análisis termogravimétrico (TGA) y por espectroscopia en el infrarrojo (IR), así como su estructura y distribución de tamaño de partícula por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Todos estos estudios se hicieron siguiendo los procedimientos descritos en la sección 3.4. Además, se estudió la capacidad máxima de adsorción y difusión de C_2H_6 y C_2H_4 mediante la instalación ZLC. Estas mediciones fueron realizadas a: 311 K, 333 K y 363 K. Los datos obtenidos fueron ajustados a un modelo y se compararon.

Productos químicos utilizados:

- 2-metilimidazol [HMeIm, Acros Organics, 99 %]
- Metanol [MeOH, Interchema, Pract.]
- Nitrato de zinc hexahidrato [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99 %]

Se disolvió $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.21 g, 7.06×10^{-4} mol) en 10 mL de metanol, a su vez se disolvió por separado 2-MeIm (0.46 g, 8.04×10^{-3} mol) en 10 mL de metanol. Las soluciones previamente preparadas se mezclaron en un vaso de precipitados de 20 mL; y se agitó vigorosamente durante 30 s. La mezcla preparada se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 h. Los cristales se obtuvieron centrifugando dos veces durante 5 min a 4000 rpm y se lavaron con 20 mL de metanol. Posteriormente, los cristales obtenidos se secaron a temperatura ambiente durante un día y luego durante 12 h en un horno a 75°C con una rampa de calentamiento de

5 °C/min [116]. El ZIF-8 también se sintetizó en una escala 5 veces mayor usando el mismo procedimiento multiplicando todas las cantidades por 5.



Ecuación de reacción para la síntesis de ZIF-8 en metanol.

5.3.1 Difracción de Rayos X

Se utilizó difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de barrido para caracterizar el producto de ZIF-8.

La estructura cristalina del ZIF-8 fue confirmada por el análisis en difracción de rayos X (XRD). En la figura 5.3 se muestra el difractograma del sólido sintetizado con metanol. De acuerdo con el patrón de polvos, las reflexiones en: $2\theta = 7.30^\circ, 10.35^\circ, 12.70^\circ, 14.90^\circ, 16.40^\circ, 18.00^\circ, 24.9^\circ, 25.5^\circ$ y 26.6° corresponden a los planos (011), (002), (112), (022), (013), (222), respectivamente [132, 133]. La posición e intensidad de los picos de difracción son consistentes con los reportados en la literatura [125, 116, 131], lo que demuestra que ZIF-8 se sintetizó con éxito. La tarjeta de información y el archivo cif se encuentran disponibles en Crystallography Open Database con el número 4118891[134].

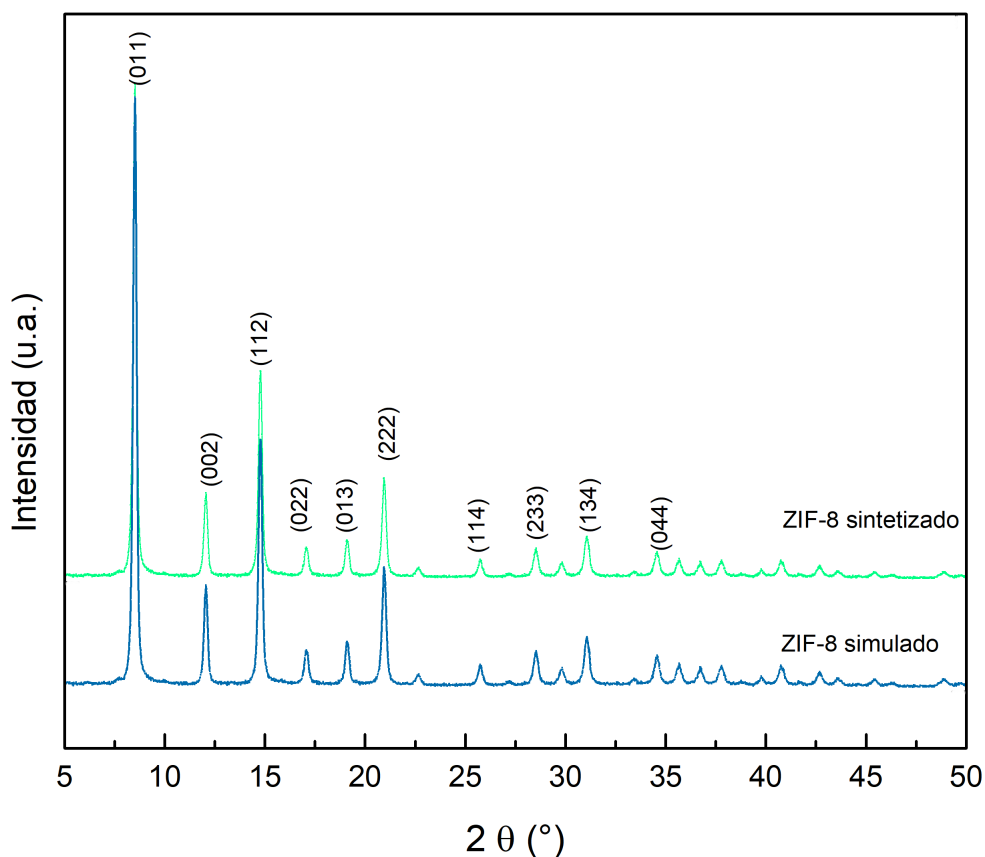


Figura 5.3: Patrón de difracción en polvo del ZIF-8, sintetizado en metanol.

5.3.2 Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica de los tres ZIF sintetizados se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA). En la Figura 5.4 se presenta el perfil de TGA del ZIF sintetizado. La primera pérdida de peso es de aproximadamente el 8 %, en un rango de temperatura entre 25 °C y 130 °C, que corresponde a la liberación de moléculas de H₂O y metanol. Luego, se observó una pérdida de peso gradual del 32 % hasta 300 °C, correspondiente a la eliminación de las moléculas huésped de las cavidades y algunas especies sin reaccionar en la superficie de la estructura [135]. Después de 300 °C, la curva de ZIF-8 mostró una fuerte pérdida de peso de 44 % hasta 550 °C. Esta pérdida se debió a la descomposición térmica del 2-MeIm. Esta última etapa conduce a la formación de óxido de zinc (ZnO) como producto final de calcinación de los nanocristales de ZIF-8 [132]. De esta manera, podemos establecer que los materiales son térmicamente estables hasta aproximadamente 300 °C.

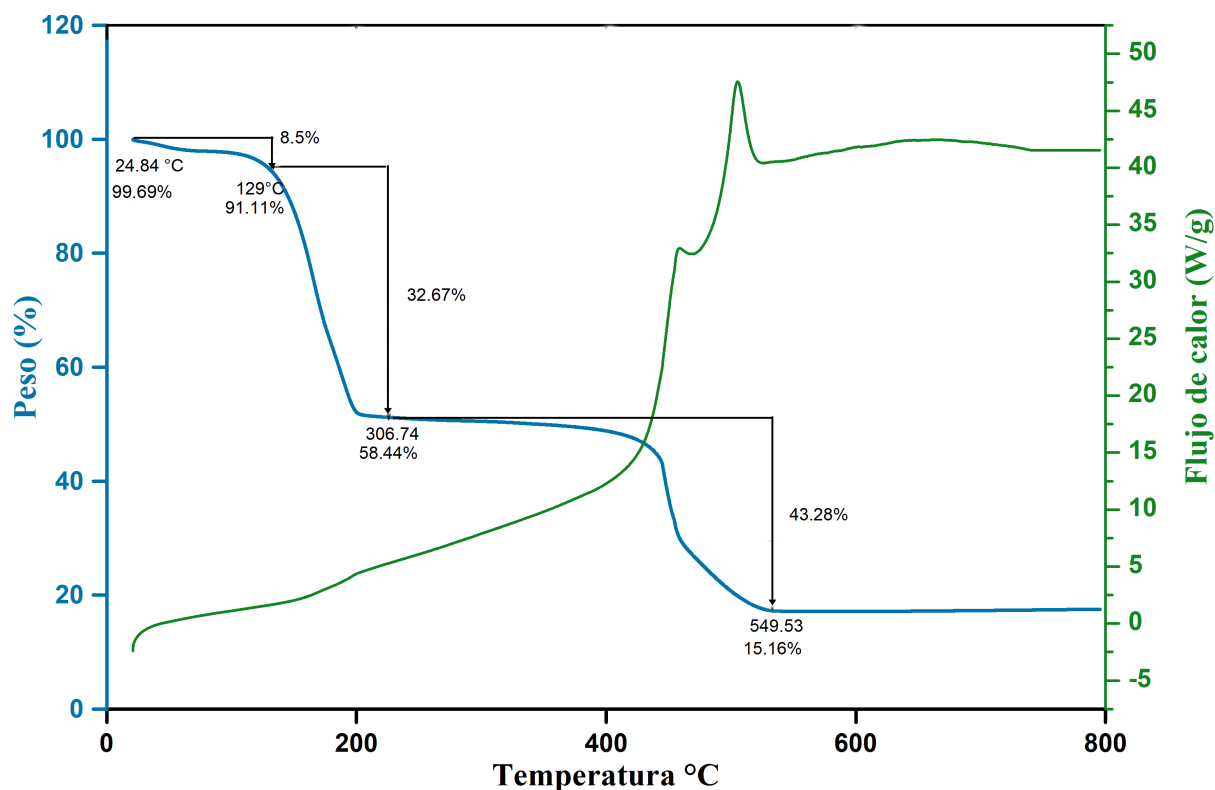


Figura 5.4: Curvas termogravimétricas (verde) y termogravimétricas derivadas (azul) del ZIF-8.

5.3.3 Análisis vibracional

La figura 5.5 muestra el espectro FT-IR del ZIF-8 sintetizado. Las bandas de estiramiento en 3135 cm^{-1} y 2929 cm^{-1} se atribuyen al C–H aromático y C–H alifático. Por otra parte, el pico a 2222 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento N–H en los anillos de imidazol [136]. La banda de flexión del hidroxilo se puede encontrar en la posición 1637 cm^{-1} . El pico a 1584 cm^{-1} se puede asignar como el modo de estiramiento C=N y las bandas en la región espectral de 600 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} están asociadas con el estiramiento o flexión del anillo completo. La banda a 421 cm^{-1} corresponde al estiramiento de Zn–N [137, 138, 139]. La detección de las bandas de hidroxilo sugiere que los grupos hidroxilo están coordinados con los cationes de zinc, mientras que el N–H representa la protonación de los enlaces de imidazol durante la hidrólisis de ZIF-8 [139].

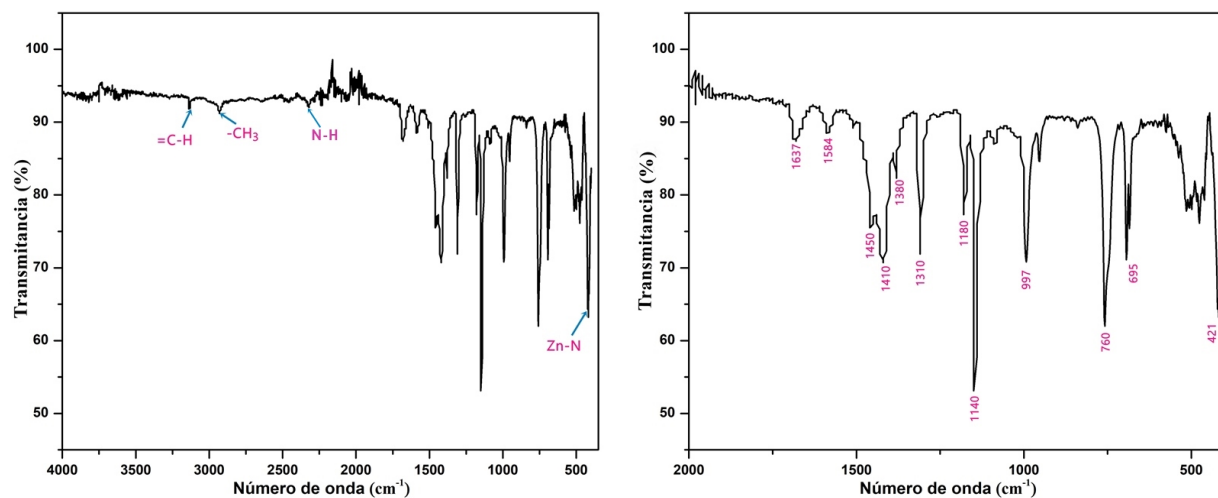


Figura 5.5: Espectro FTIR del ZIF-8 sintetizado.

5.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido

En la micrografía del ZIF-8 sintetizado (figura 5.6 a) se puede observar que las nanopartículas del ZIF-8 presentan una forma de dodecaedro rómbico, con un tamaño de partícula promedio de 75 nm (figura 5.6 b), lo que coincide bien con los resultados de la literatura [137], confirmando que el método sintetizado es correcto.

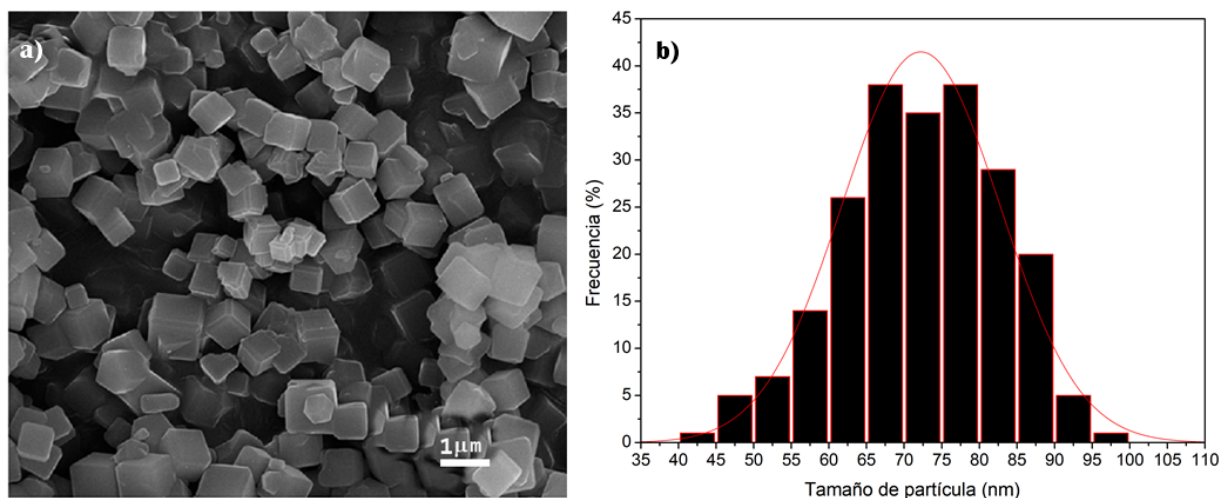


Figura 5.6: Micrografía SEM del ZIF-8 polvo (a) y su distribución de tamaño de partícula (b).

5.4 Equilibrio de adsorción etano-etileno

Las isotermas de adsorción de etano y etileno en el ZIF-8 se obtuvieron a tres temperaturas diferentes (311 K, 333 K y 363 K) y se muestran en la Figura 5.7. Se ajustó la isoterma de Langmuir a los datos experimentales. Los parámetros de ajuste se resumen en la tabla 5.1.

Debido a la mayor porosidad del ZIF-8, la cantidad máxima adsorbida es mayor que en la zeolita 5A, esta diferencia se debe al mecanismo controlado de “compuerta”, es decir, un mecanismo que abre el poro del canal en respuesta a la rotación de los grupos metilo y al balanceo de los anillos de imidazolato [124]. Este fenómeno es típico de los ZIF [140]. Por otra parte, cuando el material es activado presenta cavidades internas de 12 Å de ancho, que son accesibles a través de las aperturas de solo 3.4 Å.

A diferencia de la zeolita o de los otros adsorbentes que se estudiarán en los siguientes capítulos, la cantidad adsorbida de etano es más grande que la de etileno. Este fenómeno de adsorción preferencial por el etano parece atípico. Sin embargo, para sistemas con poros no polares, libres de cationes y sin interacciones específicas; una mayor selectividad termodinámica de etano sobre el etileno es un hallazgo experimental común. Esta tendencia de adsorción también se puede atribuir al campo de fuerza que define al grupo CH₃ del etano, el cual puede interactuar más fuertemente con el marco del ZIF-8, a diferencia del grupo CH₂ del etileno [141]. Por otra parte, también se ha reportado que cuando la presión aumenta más allá de los 10 bar, la absorción de etileno supera la del etano, debido a que su diámetro cinético es más pequeño, por lo que puede acceder más fácilmente a los poros de la estructura [14]. Cabe destacar que aunque la afinidad de adsorción puede verse modificada por las interacciones específicas entre los adsorbatos y los enlazadores del 2-MeIm, una explicación plausible a este fenómeno radica en el tamaño de los adsorbatos y el volumen de poro del ZIF-8. Como se mencionó en la sección 5.2, la mayor cantidad adsorbida de etano puede ser causado por un cambio estructural (fenómeno de apertura de la compuerta), que es responsable de la adsorción de moléculas grandes debido al aumento del tamaño de la ventana del poro.

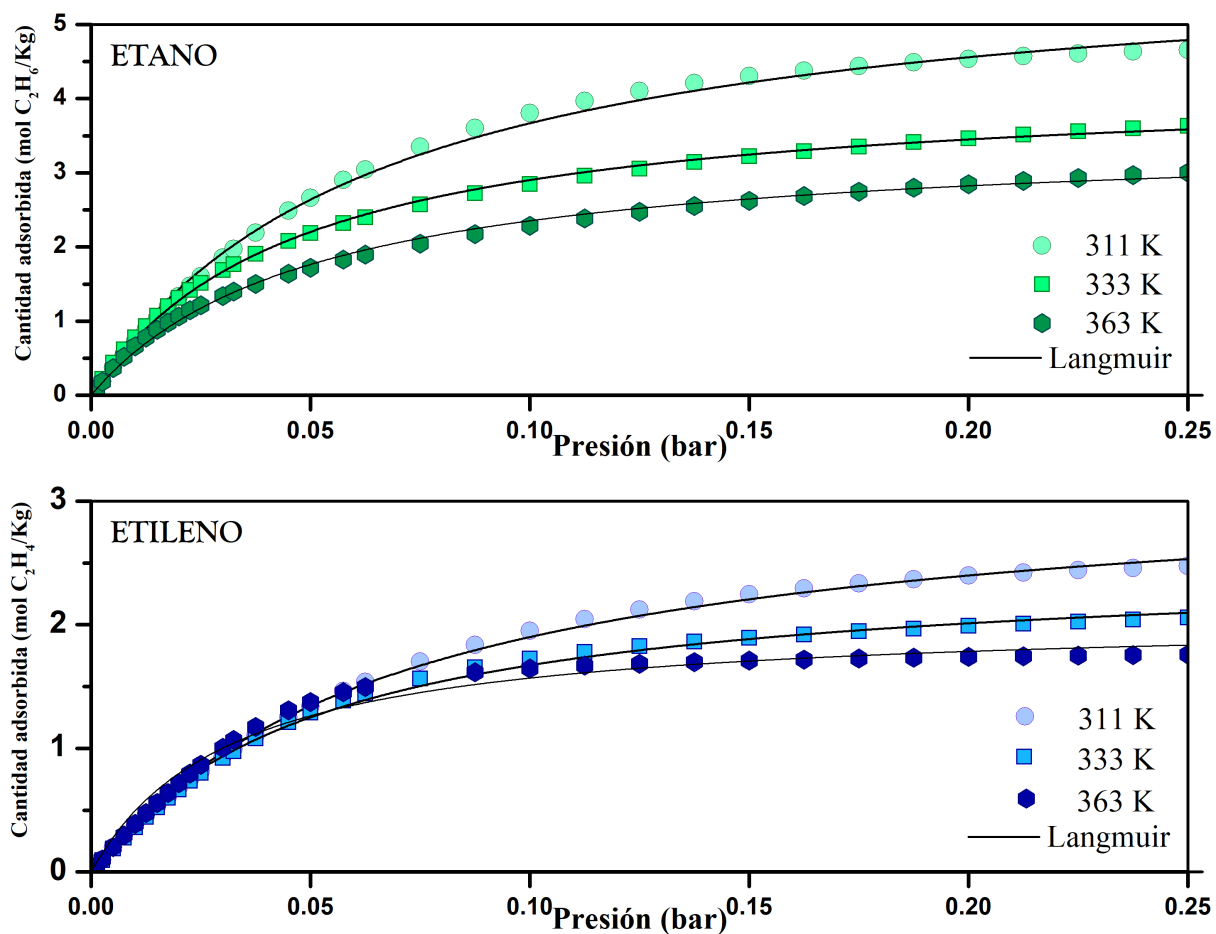


Figura 5.7: Isotermas de adsorción derivadas de la integración de las curvas de respuesta de ZLC de etano y etileno en ZIF8 a diversas temperaturas.

Tabla 5.1: Parámetros experimentales de equilibrio en la Basolite C300: capacidad límite de adsorción (n_{ad} experimental y calculada) y constante de Langmuir (K_L). Además, se informa: el coeficiente de determinación (R^2) y el estadígrafo Fisher (F).

Parámetros	Etano			Etileno		
	311 K	333 K	363 K	311 K	333 K	363 K
n_{ad} (Expt)	4.89	3.33	2.85	2.51	2.09	1.76
n_{ad} (Calc.)	5.09	3.52	3.01	3.05	2.32	2.06
K_L	17.83	15.37	14.91	14.98	13.90	13.51
R^2	0.99737	0.9993	0.99775	0.99865	0.99755	0.9867
F	22726.07	98470.81	30181.21	43515.21	26164.84	5441.02

5.5 Estimación de parámetros cinéticos en ZIF-8

Las mediciones y parámetros de difusividad de etano y etileno en ZIF-8 fueron determinadas a 311 K, 333 K y 363 K. Las curvas de desorción de etano y etileno a estas temperaturas se ilustran en la Figura 5.8 y los datos de difusividad correspondientes se proporcionan en la Tabla 5.2. Las curvas de desorción de C_2H_4 y C_2H_6 se determinaron a partir de una velocidad de flujo de purga de 45 mL/min. Se requirieron altas velocidades de purga con el fin de permanecer en el régimen de difusión controlada.

De acuerdo con la ecuación 2.5 y al tamaño promedio de partícula obtenido, el valor de V_s fue mayor de lo esperado. Por tal motivo, fue necesario usar tasas de flujo de purga más grandes y así trabajar en condiciones cinéticas. Además, debido a la fuerte adsorción (Tabla 5.1), la acumulación en la fase fluida no se pudo descuidar y los datos de desorción se extrajeron y se evaluaron en la región de tiempo largo usando la ecuación 2.8. El volumen muerto (v_g) total medido de la configuración de ZLC fue de 0.10 cm^3 a 0.16 cm^3 .

Como se muestra en la Figura 5.8 y en la Tabla 5.2 las pendientes de las asíntotas de largo tiempo medidas a las diferentes temperaturas indican que las mediciones se tomaron en la región de control de difusión ($L > 5$). El ajuste del modelo ZLC a los datos experimentales en la Figura 5.8 muestra una excelente concordancia en la región de tiempo largo para todas las curvas de etano y etileno.

De acuerdo con los valores obtenidos del coeficiente de difusión, el etano difunde más rápido en el ZIF-8 que el etileno. Sin embargo, el orden entre uno y el otro a la misma temperatura se mantiene constante. Esto se debe principalmente a la ampliación del tamaño de poro del ZIF-8 (3.4 \AA) y a la flexibilidad de la estructura cristalina, que puede exhibir una apertura de poro de hasta 4.2 \AA , debido al efecto de oscilación del imidazolato.

En la Tabla 5.2, se observa que el coeficiente de difusión aumenta con la temperatura para cada adsorbato. Se ha estudiado que la distorsión inducida por la temperatura, la presión y por los enlaces metal-ligando flexibles, así como el desplazamiento rotacional del grupo metilo en el resto de imidazol, permite la captación y difusión de moléculas con diámetros más grandes que la apertura del poro ZIF-8. Este proceso impulsado termodinámicamente puede explicarse bien a partir de las isothermas de adsorción [66]. De acuerdo con las isothermas de adsorción de

etano y etileno, este proceso está controlado por efectos termodinámicos (Fig. 5.7). Por lo que, se adsorbe menos etano y etileno a altas temperaturas, lo que significa que después de la desorción, la difusión ocurre más rápidamente porque hay menos moléculas de etano y etileno ocupando los sitios de adsorción.

Cabe destacar que en otros trabajos se han determinado los valores de difusión de C_2H_6 y C_2H_4 en ZIF-8. Sin embargo, el ZIF-8 puede manifestar una variedad de tamaños promedios del cristal, lo que hace que la comparación entre estos trabajos sea inapropiada.

Es importante señalar que un análisis detallado de las curvas de desorción que se muestran en la Figura 5.8 sugiere la integración de resistencias de transferencia de masa. Tradicionalmente, el modelo ZLC asume que la desorción está completamente controlada por efectos de difusión. Sin embargo, algunos estudios recientes han revelado que pueden existir resistencias de transferencia de masa significativas en la superficie de los cristales adsorbentes, lo que hace que las velocidades de sorción se controlen mediante una combinación de difusión intracristalina y resistencia superficial [142, 143]. Independientemente de las condiciones hidrodinámicas, la superficie de los cristales siempre está rodeada de una capa límite laminar a través de la cual el transporte solo puede ocurrir por difusión molecular. El que sea significativo es porque depende del espesor de la capa límite. En general, para las partículas porosas esta resistencia de transferencia de masa es menor que la resistencia difusional interna que ofrecen las diferentes regiones porosas, pero podría ser lo suficiente grande para tener un efecto significativo [144].

Tabla 5.2: Parámetros y difusividad molecular calculada a partir de las curvas de desorción de ZLC de etileno y etano en el ZIF-8 a diferentes temperaturas y un caudal de 45 ml/min.

Parámetros	Etano			Etileno		
	311 K	333 K	363 K	311 K	333 K	363 K
Pendiente (1/s)	-0.084	-0.089	-0.095	-0.026	-0.033	-0.035
$D_m \times 10^{10}$ (m ² /s)	3.49	3.61	3.85	1.05	1.34	1.42
Intercepción	0.091	0.097	0.099	0.2185	0.2348	0.1930
L	21.97	20.61	20.20	9.15	8.69	10.36

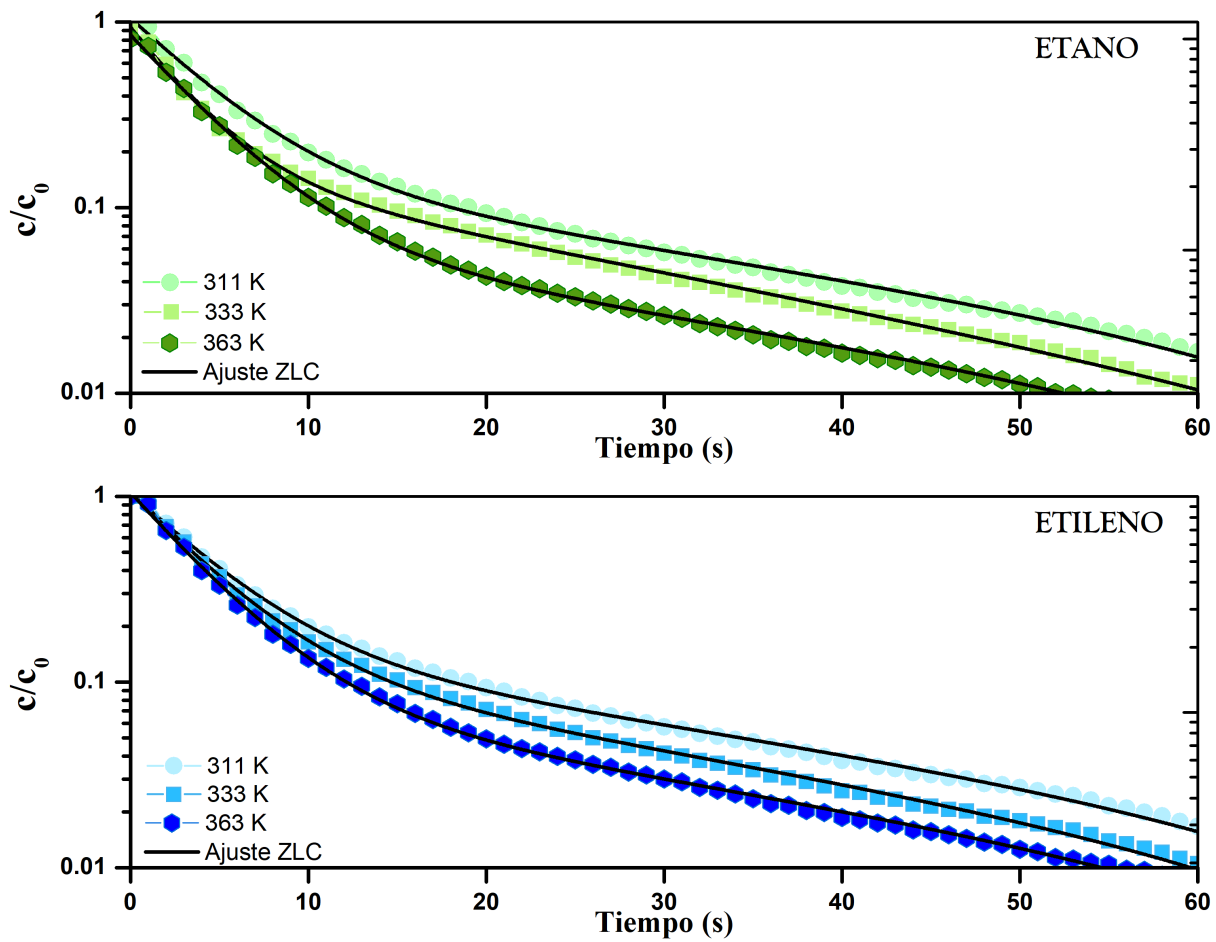


Figura 5.8: Curvas de desorción de ZLC para etano y etileno en ZIF-8 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 45 mL/min.

CAPÍTULO 6

ESTUDIO DE CASO III: ADSORCIÓN DE ETANO Y ETILENO EN BASOLITE C300

Actualmente, el estudio de los MOF se ha centrado en MOF con sitios coordinativamente insaturados (CUS), también conocidos como sitios metálicos abiertos (OMS). Hay varios MOF que desarrollan centros metálicos insaturados con el proceso de activación. Este fenómeno ocurre cuando los sitios metálicos de los MOF no están completamente coordinados con enlazadores orgánicos, sino con una molécula huésped, por ejemplo, el solvente usado en la síntesis. Tras la eliminación de esta molécula, el metal queda con un sitio insaturado libre. Estos sitios han demostrado adsorción selectiva en muchas aplicaciones prácticas, en especial para adsorber fuertemente gases como CO_2 [145], C_2H_4 [146], y H_2 [147]. Un uso prometedor de esta característica de selectividad es en el caso de las separaciones de olefinas y parafinas, donde se puede esperar que los hidrocarburos insaturados se adsorban preferentemente en los centros metálicos debido a importantes interacciones metal- π [148]. Como lo discuten Nechaev, Rayón y Frenking [149], esto ocurre a través de una donación de electrones desde el orbital π de la olefina a los orbitales vacíos del centro del metal, con una retrodonación que ocurre desde los orbitales d del metal al π antienlazante del orbital del adsorbato.

6.1 Basolite C300

Entre los muchos MOF conocidos, benceno-1,3,5- tricarboxilato de cobre ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, también conocido como HKUST-1 y comercialmente como Basolite[®] C300) es una de las estructuras mejor caracterizadas, junto con la serie IRMOF. Se informó por primera vez en 1999 y se denominó HKUST-1 [150]. El enrejado del $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ está formado por unidades de rueda de paletas, con composición $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$, conectadas por los aniones benceno-1,3,5- tricarboxilato, formando un arreglo tridimensional de jaulas cuadradas, como se muestra en la Figura 6.1.

Esta estructura eléctricamente neutra está compuesta de unidades de tricarboxilato cúprico dimérico con una separación internuclear corta de Cu–Cu. Cada metal completa su esfera de coordinación pseudo-octaédrica con un ligando de agua axial opuesto al vector Cu–Cu. Los

sitios de cobre insaturados están disponibles después de eliminar las moléculas de agua coordinadas mediante procedimientos de activación térmica [151, 152].

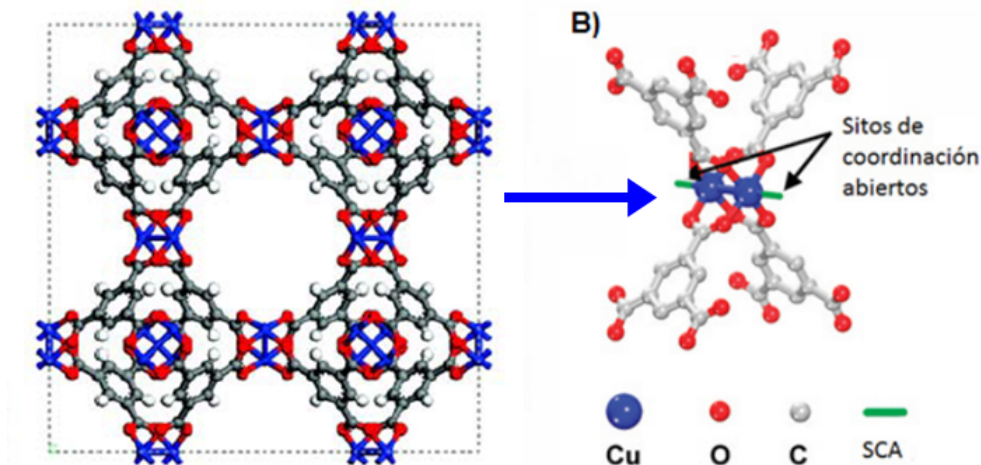


Figura 6.1: A) Estructura 2-D del $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ vista a lo largo de la dirección (100), B) Nodo de Cu-BTC y Cu en forma de rueda de paleta [153].

Después de eliminar el agua de la estructura, el enrejado se convierte en una estructura porosa tridimensional abierta con canales principales de sección transversal cuadrada de aproximadamente 9 \AA de diámetro y bolsillos laterales tetraédricos de aproximadamente 5 \AA , que están conectados a los canales principales mediante ventanas triangulares de aproximadamente 3.5 \AA de diámetro [151, 154]. Se sintetiza comúnmente en condiciones hidrotermales suaves (de 383 K a 393 K), aunque también se ha sintetizado electroquímicamente. El $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ muestra un gran potencial para la purificación, separación [155], almacenamiento de gases [156] y también podría ser adecuado para catalizadores debido a su gran acidez de Lewis [157, 158].

En otros estudios se ha demostrado que el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ exhibe una adsorción preferencial de propileno sobre propano, con una selectividad $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ de aproximadamente 3 [159, 160, 161], a bajas presiones. El mismo sistema adsorbe selectivamente isobuteno sobre isobutano [162] y muestra una gran retención de acetileno a temperatura ambiente, lo que lo hace interesante para el almacenamiento de acetileno y, posiblemente, la adsorción selectiva de etileno [163]. Otros MOF con sitios de cobre abiertos en una rueda de paletas de dímero de Cu, como la que posee el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, exhiben propiedades de adsorción de alcanos, alquenos y alquinos similares [164, 165, 166].

A pesar de la creciente cantidad de publicaciones que tratan la síntesis de nuevos MOF, se ha dedicado mucho menos esfuerzo para una mejor comprensión de las interacciones de las moléculas huésped y los MOF. Con respecto al $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, Krungleviciute y col. [167, 168] analizaron la adsorción y la cinética del argón y el tetrafluoruro de carbono, proporcionando evidencia experimental de que los primeros ingresan a las jaulas octaédricas de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ pero no los segundos. Vishnyakov y col. [169] construyeron el primer modelo estructural molecular y realizaron una primera descripción de los sitios de adsorción preferenciales para la adsorción de Argón a bajas temperaturas, definiendo la secuencia de adsorción como un llenado gradual de las bolsas laterales a una adsorción y condensación escalonadas en los canales principales.

Los dos tipos principales de cavidades en $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ hacen de esta estructura un material potencialmente bueno no solo para la adsorción molecular, sino también para las separaciones de mezclas de gases. Por lo tanto, es vital comprender adecuadamente los mecanismos subyacentes de adsorción en este material. Esta estructura organometálica microporosa está disponible comercialmente por Sigma-Aldrich como Basolite[®] C300 (producido por BASF). Tiene un tamaño de cristal promedio de $15\ \mu\text{m}$ y una superficie BET de $1000\ \text{m}^2/\text{g}$ a $2100\ \text{m}^2/\text{g}$ [170].

6.2 Caracterización de la Basolite C300

En este trabajo se analizó la adsorción y difusión de etano y etileno en $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ a: 311 K, 333 K y 363 K; mediante la instalación de ZLC. Además, se estudió la estabilidad térmica y vibracional mediante un análisis termogravimétrico (TGA) y por espectroscopia en el infrarrojo (IR).

6.2.1 Datos proporcionados por Sigma-Aldrich

Tabla 6.1: Propiedades físicas de la Basolite[®] C300 reportadas por Sigma-Aldrich. [170]

Forma:	Metal Organic Framework (MOF)
Apariencia:	Polvo azul octaedro
Tamaño de partícula promedio (μm)	15
Área de superficie BET (m^2/g):	≥ 1172
Volumen de poro (cm^3/g):	0.57
Densidad compactada (g/mL)	~ 0.45

6.2.2 Análisis termogravimétrico

La evolución térmica del compuesto $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ se muestra en la Figura 6.2 B). La descomposición térmica del compuesto comienza con una primera pérdida del 12 % en peso, entre 50 °C y 120 °C, que se atribuye a la desorción de agua adsorbida físicamente o moléculas huésped. A temperaturas próximas a los 200 °C comienza la descomposición parcial de las moléculas del ligante 1,3,5-bencenotricarboxilato. Sin embargo, no es hasta los 300 °C que se observa un cambio significativo de peso (51 % en peso), dejando como residuo el CuO [171, 172]. Este análisis confirmó la estabilidad del $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ hasta 200 °C temperaturas más altas. Por lo tanto, antes de las pruebas de adsorción fue necesario regenerar el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ cerca de su temperatura de regeneración (120 °C) para eliminar la humedad y los gases adsorbidos de la superficie.

6.2.3 Análisis Vibracional

El espectro en el infrarrojo para el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ se muestra en la figura 6.2 A). Como se puede observar, la banda ancha de 3346 cm^{-1} a 3710 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración de las moléculas (ν OH) de agua adsorbida en la superficie y grupos hidroxilo (OH) en la estructura de la muestra. Por otra parte, las bandas que corresponden a los modos de vibración simétrica del grupo metil del disolvente N,N dimetilformamida ν_{cis} (C–H) y ν_{trans} (C–H) se localizan en 2930 cm^{-1} y 2808 cm^{-1} [173]. La tensión del doble enlace asimétrico ν_{as} (C=O) y simétrico ν_s (C=O) correspondientes a los grupos carboxilatos (–COOH) se encuentran en 1560 y 1430 cm^{-1} respectivamente. Las bandas observadas de 663 cm^{-1} a 766 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del anillo de benceno y las vibraciones fuera del plano de los enlaces en el anillo de benceno [172]. Las bandas de 827 cm^{-1} a 1153 cm^{-1} se deben a las vibraciones de deformación simétricas y asimétricas del (O–C=O). Las bandas características del $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ que se localizan de 488 cm^{-1} a 729 cm^{-1} y se atribuyen al enlace del Cu metálico con los oxígenos de los carboxilatos [174].

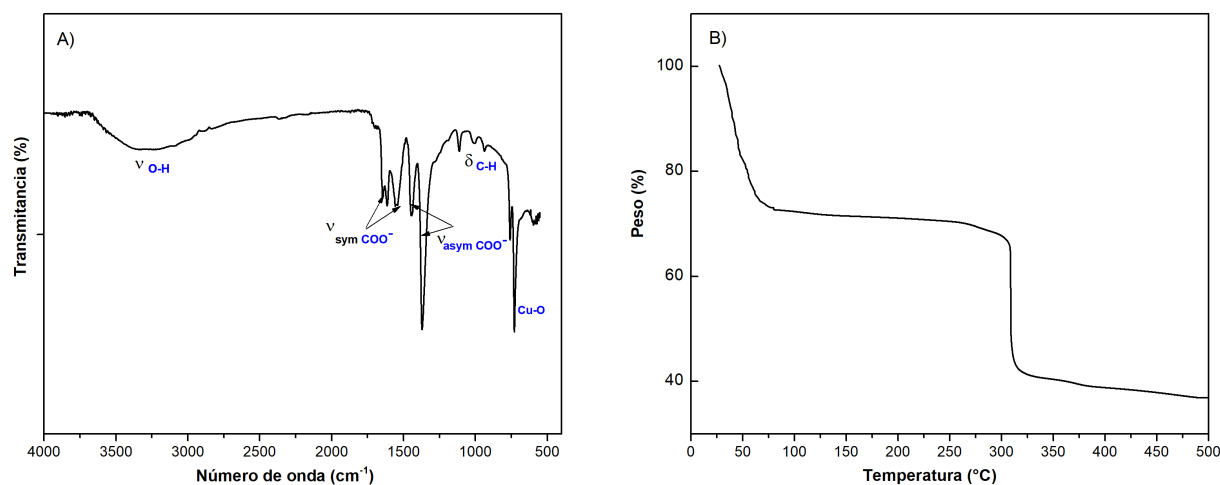


Figura 6.2: A) Espectro infrarrojo y B) Curva termogravimétrica de Basolite® C300.

6.3 Equilibrio de adsorción etano-etileno

Las isotermas de adsorción de etano y etileno en la Basolite® C300 se obtuvieron a tres temperaturas diferentes (311 K, 333 K y 363 K) y se muestran en la Figura 6.3. La Tabla 6.2 reúne las cantidades máximas adsorbidas experimentales y de los ajustes. Se utilizó la isoterma de adsorción Langmuir. Los valores de los parámetros de difusión se resumen en la tabla 6.3.

Como se puede observar, a las tres temperaturas de estudio, la cantidad máxima de adsorción de etileno es mayor que la del etano. Cabe señalar que para la Basolite® C300, el mecanismo de adsorción predominante se realiza mediante la interacción de las moléculas con el material por medio de un proceso de difusión en los poros solvatados y posteriormente una adsorción en la superficie interna de la MOF. La Basolite® C300 tiene muchos sitios de cobre coordinativamente insaturados del tipo ácido de Lewis y, por lo tanto, gran reactividad. El proceso de difusión en los poros es determinante (limitante) para que las interacciones anteriormente mencionadas se puedan llevar a cabo. Esto debido a que la mayoría de los sitios insaturados con potencial para formar interacciones con otras moléculas se localizan en el interior de las cavidades del material poroso. Así que la interacción entre la olefina y la Basolite® C300 se da por interacciones de van der Waals, puentes de hidrógeno y posibles interacciones π [148].

Estudios recientes han demostrado que otra causa puede deberse a la posible interacción entre los hidrógenos del etileno con los oxígenos de la estructura del $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. En el trabajo de

Nicholson y Bhatia [175] se ha estudiado que la molécula de etileno puede formar cuatro enlaces de hidrógeno simétricos (distancia de enlace H de 2.16 Å) con los cuatro átomos de oxígeno del marco que rodean el ion de cobre. En comparación, la molécula de etano, aunque también forma cuatro enlaces de hidrógeno, tiene una disposición menos simétrica. A pesar de que el enlace de hidrógeno sigue siendo con los cuatro átomos de oxígeno, en este caso particular del etano, los dos oxígenos forman un enlace con el mismo hidrógeno, por lo que solo están involucrados tres átomos de hidrógeno.

Otros autores han teorizado que las propiedades de adsorción están relacionadas con la interacción entre el doble enlace de la molécula de C₂H₄ con el átomo de cobre parcialmente cargado del MOF. Este tipo de interacción es más fuerte que la de Van der Waals que se lleva a cabo entre las moléculas de C₂H₆ y la superficie adsorbente [156]. Por su parte, la existencia de iones metálicos en el marco tiene como consecuencia una interacción electrostática mejorada entre el momento cuadrupolo del etileno (0.48 Å³) y la carga abierta del metal (separación termodinámica) [176, 172, 177].

Debido a la forma particular de interactuar del Cu₃(BTC)₂ con las moléculas pequeñas, es preferible que la separación se realice a bajas presiones. Ya que a presiones mayores (es decir, cargas mayores), las interacciones fluido-fluido del C₂H₆ serían más fuertes y superarían la diferencia de las fuerzas electrostáticas en las energías de enlace. Está claro que la diferencia en las energías de enlace está relacionada con la parte electrostática, lo que conduce a una adsorción específica a baja carga. Por otra parte, dado que el diámetro de la jaula del Cu₃(BTC)₂ es de aproximadamente 0.9 nm, el fenómeno de exclusión de tamaño no puede ser el mecanismo para la separación de C₂H₆/C₂H₄, ya que estas moléculas tienen diámetros cinéticos pequeños (4.443 Å y 4.163 Å, respectivamente [178]) por lo que podrían difundir fácilmente a través de los poros.

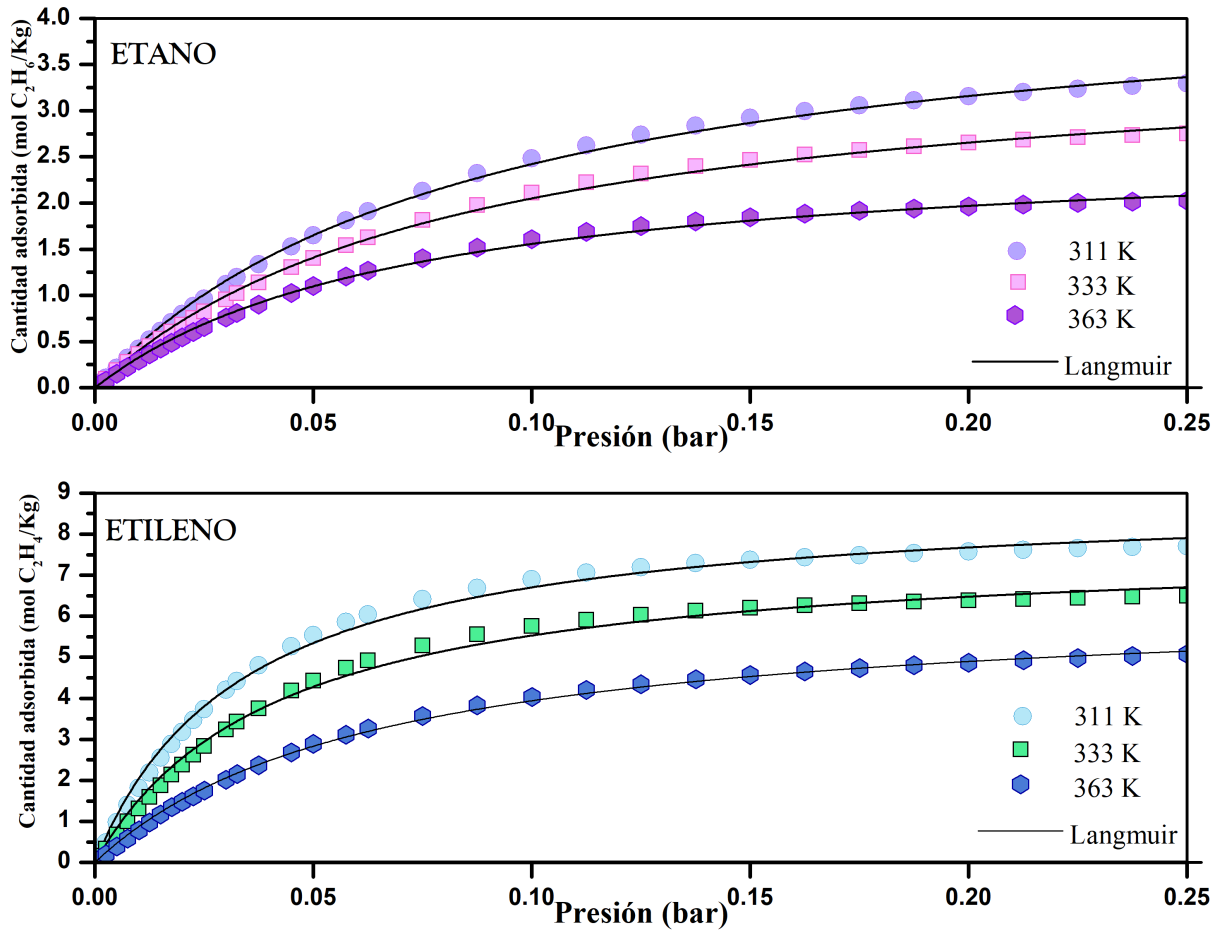


Figura 6.3: Comparación de isothermas derivadas de la integración de curvas de respuesta de ZLC de etileno y etano en Basolite® C300 a diversas temperaturas.

Tabla 6.2: Parámetros experimentales de equilibrio en la Basolite C300: capacidad límite de adsorción (n_{ad} experimental y calculada) y constante de Langmuir (K_L). Además, se informa: el coeficiente de determinación (R^2) y el estadígrafo Fisher (F).

Parámetros	Etano			Etileno		
	311 K	333 K	363 K	311 K	333 K	363 K
n_{ad} (Expt)	3.33	2.78	2.04	7.74	4.34	2.00
n_{ad} (Calc.)	4.24	3.26	2.67	8.28	5.02	2.51
K_L	13.47	12.98	12.85	17.35	16.05	13.89
R^2	0.99864	0.99828	0.99789	0.99677	0.99535	0.99894
F	40393.87	32430.97	27503.56	22751.69	14655.66	55208.94

6.4 Estimación de parámetros cinéticos en Basolite C300

Se llevaron a cabo mediciones en la instalación de ZLC para la difusión de C_2H_4 y C_2H_6 sobre Basolite® C300. El caudal de purga utilizado para medir los valores de difusividad de etano y etileno fue de 45 ml/min. Los datos de desorción se evaluaron usando las ecuaciones 2.5 a 2.8. El control cinético se confirmó mediante los valores de L obtenidos, por lo que el sistema trabajó en el régimen de difusión controlada.

Las curvas de desorción obtenidas para la Basolite® C300 se muestran en la Figura 6.4 y los datos de difusividad correspondientes para C_2H_6 y C_2H_4 se resumen en la Tabla 6.3. De la Figura 6.4, el ajuste del modelo ZLC contra los datos experimentales muestra una excelente concordancia en la región de tiempo largo para todas las curvas. De la Figura 6.4, es evidente que las pendientes de las curvas de difusión tanto para etano como etileno van creciendo a medida que la temperatura aumenta, lo que confirma la existencia de un régimen de control de difusión.

La investigación de las constantes de tiempo de difusividad presentadas en la Tabla 6.3 reveló que el C_2H_4 se mueve más lentamente a través de los canales de la Basolite® C300. Por el contrario, el C_2H_6 exhibió mayores valores de difusividad que el C_2H_4 . Teniendo en cuenta los diámetros cinéticos del C_2H_6 y el C_2H_4 (0.44 nm y 0.42 nm, respectivamente [178]), uno esperaría que el etileno mostrara una cinética más rápida debido a su diámetro. Los poros de la Basolite® C300 tienen un diámetro de 0.9 nm, por lo que son lo suficientemente grandes para que el transporte no se vea impedido por el tamaño de los poros. Por lo tanto, la cinética más lenta del C_2H_4 se describe mejor como resultado de las interacciones puente de hidrógeno CH–H formadas entre las moléculas de sorbato y el adsorbente.

Cabe destacar que el modelo ZLC asume que la desorción está completamente controlada por efectos de difusión. Sin embargo, algunos estudios recientes han revelado que pueden existir resistencias de transferencia de masa significativas en la superficie de los cristales, lo que hace que las velocidades de sorción se controlen mediante una combinación de difusión intracristalina y resistencia superficial [142, 143]. Esto podría explicar las resistencias al transporte del etileno, ya que existen interacciones entre los iones metálicos del Cu^{2+} y los dobles enlaces del C_2H_4 . Además, la adsorción de etileno en la superficie del $Cu_3(BTC)_2$ es más fuerte debido a los electrones que se comparten en el orbital d del Cu^{2+} y el orbital vacío del C_2H_4 , por lo que existe

una barrera de energía mayor en la superficie cristalina que da como resultado la obstrucción parcial de los poros [179].

Tabla 6.3: Parámetros y difusividad molecular calculada a partir de las curvas de desorción de ZLC de etileno y etano en la Basolite C300 a diferentes temperaturas y un caudal de 45 ml/min.

Parámetros	Etano			Etileno		
	311 K	333 K	363 K	311 K	333 K	363 K
Pendiente (1/s)	0.029	0.035	0.038	0.027	0.028	0.030
$D_m \times 10^8$ (m ² /s)	2.20	2.66	2.89	2.05	2.10	2.16
Intercepción	0.1043	0.0843	0.031	0.3315	0.2668	0.01093
L	19.17	23.80	64.51	6.06	7.49	18.29

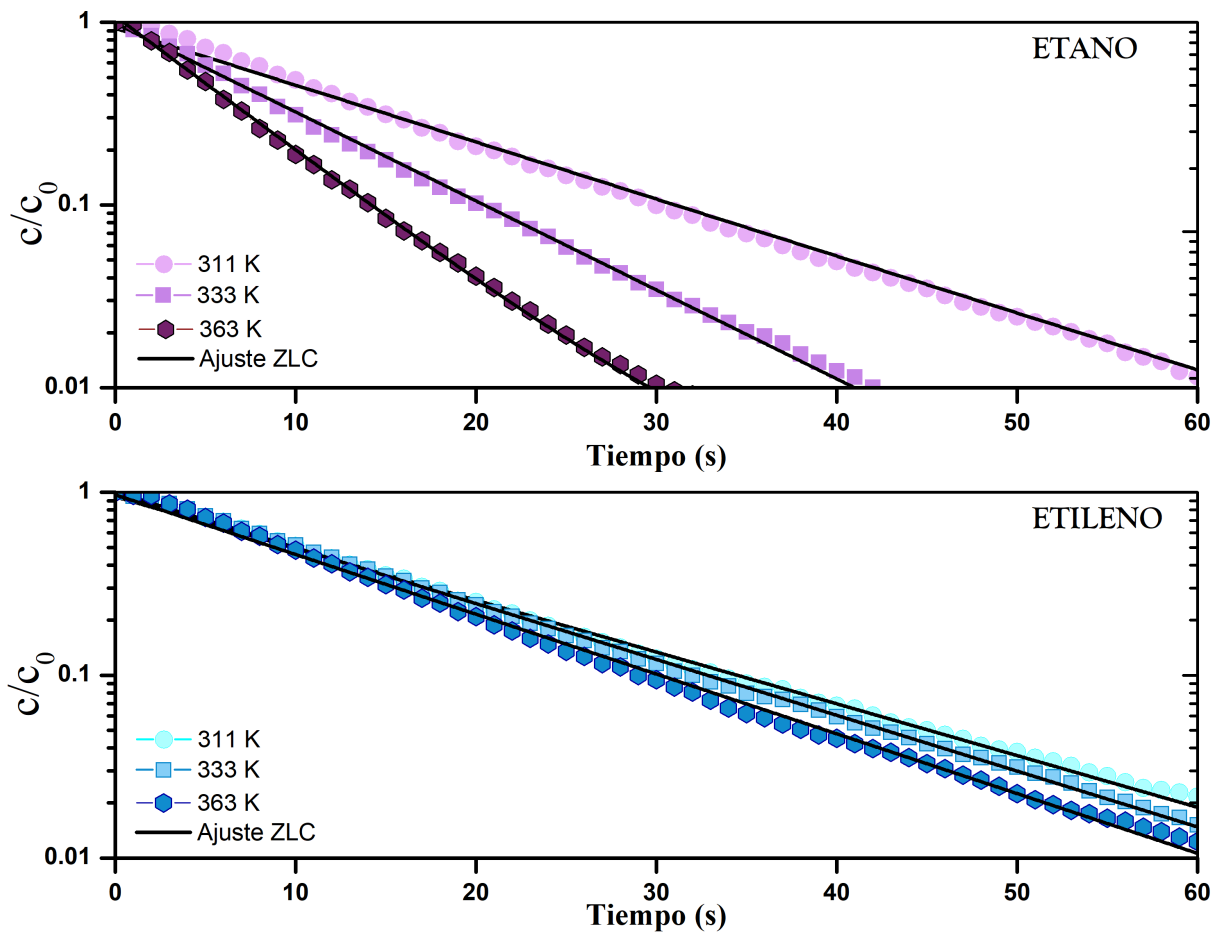


Figura 6.4: Curvas de desorción de ZLC para etano y etileno en Basolite® C300 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 45 mL/min.

CAPÍTULO 7

ESTUDIO DE CASO IV: ADSORCIÓN DE ETANO Y ETILENO EN COK-18

El enlace de coordinación supramolecular entre los cationes de metales de transición y los enlazadores orgánicos multidentados ha dado lugar a una clase relativamente nueva de materiales híbridos porosos conocidos como estructuras organometálicas (MOF). La optimización de los MOF para procesos de separación y transformación química fina depende de evitar sistemas porosos demasiado confinados, lo que dificulta la difusión molecular y la transferencia de masa, especialmente cuando se trata de moléculas grandes [180, 40]. Para solucionar los problemas relacionados con la interpenetración y la inestabilidad del marco se han preparado partículas de MOF intercrecidas con diversas configuraciones, como núcleo-capa (isotrópico) e intercrecimiento en facetas cristalinas específicas (anisotrópico) [181, 182]. Sin embargo, aunque las características se pueden diseñar por intercrecimiento, la capacidad de adsorción de gas y la selectividad siguen sin aumentar significativamente, porque los tamaños de poro no se modifican. Por esta razón, es necesario introducir tamaños de poros más grandes, para aumentar la cantidad de adsorción de gas más allá del límite microporoso, con la oportunidad adicional de capturar y reconocer moléculas más grandes. Por otra parte, la síntesis reticular ha sido una forma sistemática de controlar y extender el tamaño de los poros de MOF [40, 183]. Sin embargo, la síntesis de sus enlazadores generalmente requiere una elaboración de síntesis orgánica más delicada, y aunque sus poros sean más grandes, también tienen el potencial de perder parcialmente la porosidad con la eliminación del solvente.

Por esta razón se ha buscado la forma de sintetizar nuevos marcos jerárquicos. Los marcos jerárquicos de metal-orgánicos (MOF) son un tipo de material MOF con microporos y mesoporos [184]. Una de las ventajas de estos materiales intercrecidos es que preservan la estructura, cristalinidad y morfología de sus respectivos materiales primarios mientras crean mesoporosidad adicional para la adsorción de gases. En este trabajo, se sintetizó un nuevo MOF de bencentricarboxilato de cobre jerárquico COK-18 (COK-18 = Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse No. 18) siguiendo la metodología descrita por Wee Lik et. al [185]. Este nuevo MOF jerárqui-

co consta de centros de Cu (II) conectados por bencenotricarboxilatos (BTC) (Figura 7.1). En comparación con el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ microporoso convencional, el COK-18 contiene un exceso de cobre, carga compensada por grupos hidroxilo sistemáticos, lo que conduce a una estructura microporosa abierta con mesoporosidad sintonizable. La implementación de este sistema de poros jerárquico interconectado en 3D ha demostrado que facilita el transporte durante la separación de hidrocarburos multicomponente a baja temperatura.

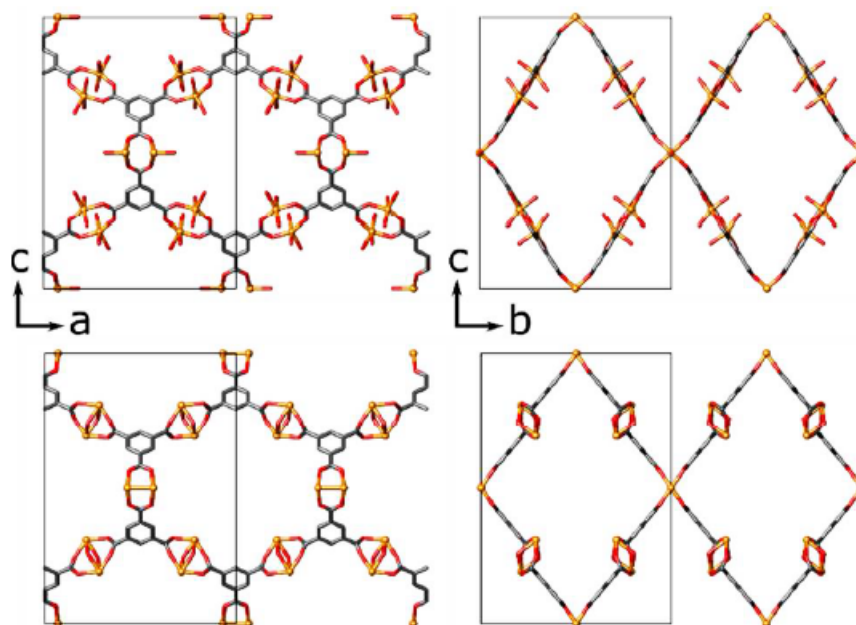


Figura 7.1: Estructura cristalina de COK-18. Material tal como está hecho (arriba) y COK-18 activado a 443 K (abajo) [185].

7.1 Caracterización del COK-18

El COK-18 se sintetiza mediante la transformación sólido-sólido termoinducida de un precursor de CuBTC cristalino denso. El precursor se puede preparar fácilmente mediante precipitación a temperatura ambiente de nitrato de cobre trihidratado y BTC en una solución de agua / etanol.

El precipitado cristalino azul claro fue caracterizado mediante SEM (microscopio electrónico de barrido), TGA (análisis termogravimétrico) e IR (espectroscopia al infrarrojo), siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.4 Se determinó su capacidad máxima de adsorción y la

difusión de etano y etileno en a 311 K, 333 K y 363 K mediante la instalación ZLC. Los datos obtenidos fueron ajustados a un modelo.

7.1.1 Análisis termogravimétrico

De acuerdo con el análisis de termogravimétrico (Figura 7.2), el COK-18 tiene una estabilidad térmica similar al $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (hasta 250 °C). Tras la evacuación, a 180 °C tanto el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ como el COK-18 cambian de color de cian a azul marino. Tal oscurecimiento indica un cambio en la coordinación del cobre, debido al agua quimisorbida.

7.1.2 Análisis Vibracional

Las características físicas y estructurales de COK-18 fueron estudiadas por FTIR (Figura 7.2). El IR del COK-18 y $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ muestran modos similares, la banda principal de Cu–O se observa a 492 cm^{-1} y el hombro a 476 cm^{-1} , cabe destacar que los modos de Cu–Cu se detectan a frecuencias más bajas (320 cm^{-1} , 266 cm^{-1} y 222 cm^{-1}). Lo peculiar del COK-18 es la presencia de una banda afilada a 821 cm^{-1} , asignada a un modo de flexión de los grupos hidroxilo.

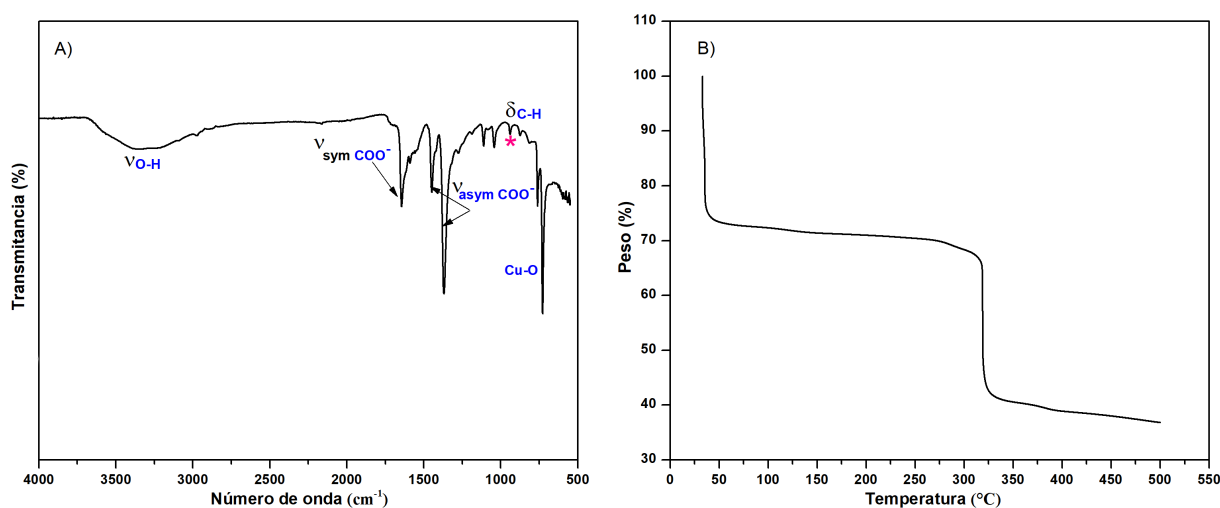


Figura 7.2: A) Espectro en el infrarrojo y B) Curva termogravimétrica del COK-18.

7.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La figura 7.3 muestra una micrografía del COK-18, donde se observa que la forma principal de las facetas de cristal expuestas es triangular. Si bien no tenemos una vista 3D completa de un cristal, la forma del cristal predominante parece octaédrica o al menos, cercana a un octaedro. Solo unos pocos cristales (principalmente los que sobresalen más de la superficie) tienden a alargarse en una dirección del eje del cristal. A partir de la curva de probabilidad gaussiana (Fig. 7.3), se encontró que el diámetro medio del cristal era aproximadamente 16 μm .

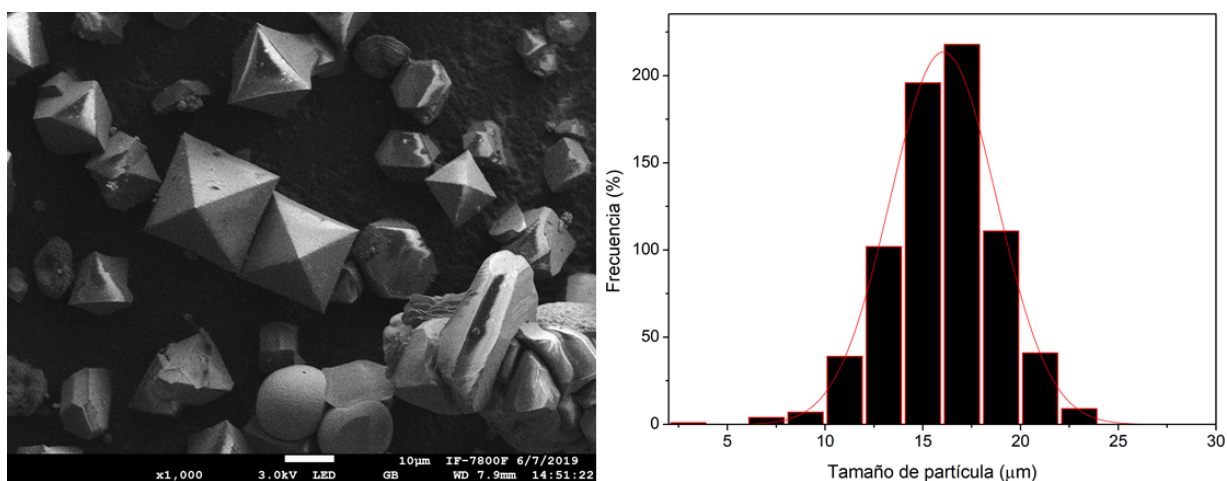


Figura 7.3: Micrografía SEM del COK-18 polvo (Izquierda) y distribución del tamaño de partícula (derecha).

7.2 Equilibrio de adsorción etano-etileno

La Figura 7.4 presenta las isotermas de adsorción de C_2H_6 y C_2H_4 en COK-18 a tres temperaturas diferentes (311 K, 333 K y 363 K). La Tabla 7.1 compila los valores de adsorción experimentales y del ajuste de la isoterma de Langmuir. De acuerdo con los valores obtenidos del ajuste, se logró una mejor descripción de los sistemas adsorbato-adsorbente con el modelo de Langmuir.

De acuerdo con los resultados experimentales, la cantidad adsorbida de etano y etileno fue mayor en el COK-18 que en el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Dado que el COK-18 contiene canales (poros rómicos de 1.1 nm) más amplios en comparación con los estrechos poros cúbicos del $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (0.9 nm) [62], se esperaba un transporte de masa y adsorción notablemente diferente en el primer

MOF. Sin embargo, la cantidad total adsorbida solo incremento un 10 %.

Por otra parte, el COK-18, al tener una estructura 3D con sitios insaturados de Cu^{2+} y unidades de hidroxilo nucleofílico disponibles en las paredes de los poros, los efectos de polarización se verían facilitados, así como una mejor eficiencia en el empaquetamiento y una mayor interacción con el marco. Mientras que en el $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, al tener una distribución de tamaño de poro bimodal, la ventana de poros pequeños podría llegar a ser demasiado estrecha, lo que impediría la difusión de algunas moléculas.

En el COK-18, se han establecido dos sitios de ocupación. Debido a su proximidad a los grupos metálicos, el sitio I es un sitio de adsorción más fuerte en comparación con el sitio II. Se ha observado que a bajas presiones (1 kPa), la distribución de densidad de las moléculas de n-alcanos ocupan principalmente el sitio I, mientras que el sitio II mantiene baja ocupación. Por el contrario, cuando se aumenta la presión a 100 kPa, las densidades en ambos sitios aumentan y se muestran casi completamente ocupados. En el COK-18 deshidratado, es evidente que los n-alcanos interactúen más fuertemente con las ruedas de paletas de cobre incompletas, debido a las interacciones mejoradas de van der Waals, pero se ha demostrado que las moléculas de agua pueden interactuar fuertemente con los sitios metálicos insaturados mediante el desplazamiento del enlazador o la hidrólisis, dando como resultado la degradación del material, y la pérdida de las estructuras de entramado abierto y la cristalinidad.

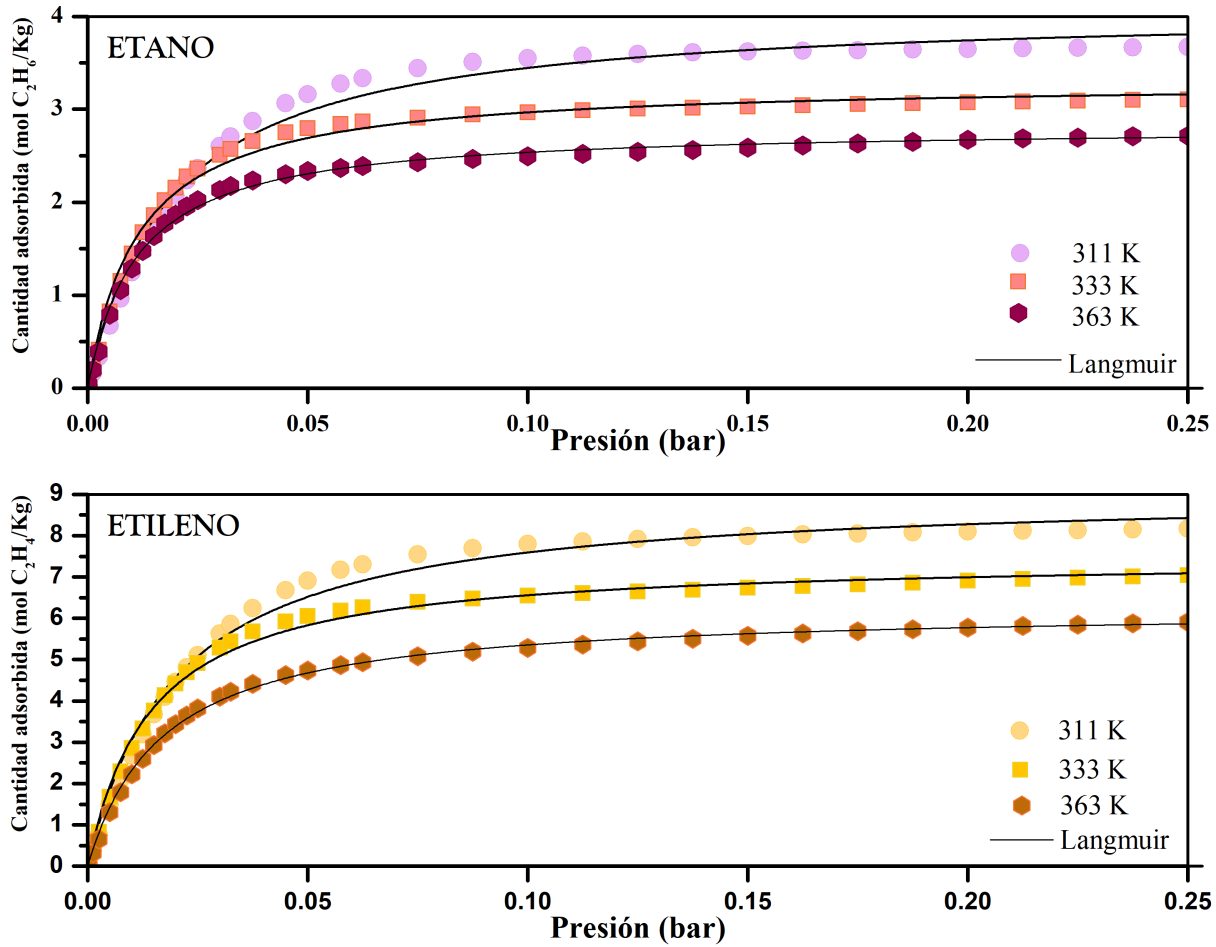


Figura 7.4: Comparación de isothermas derivadas de la integración de curvas de respuesta de ZLC de etileno y etano en el COK18 a diversas temperaturas.

Tabla 7.1: Parámetros experimentales de equilibrio en la Basolite C300: capacidad límite de adsorción (n_{ad} experimental y calculada) y constante de Langmuir (K_L). Además, se informa: el coeficiente de determinación (R^2) y la estadística de Fisher (F).

Parámetros	Etano			Etileno		
	311 K	333 K	363 K	311 K	333 K	363 K
n_{ad} (Expt)	3.87	3.03	2.10	8.20	4.72	2.97
n_{ad} (Calc.)	4.09	3.22	2.18	9.09	4.99	3.13
K_L	17.55	14.73	12.64	22.52	21.87	15.30
R^2	0.99095	0.99337	0.99674	0.99258	0.99572	0.99867
F	9823.94	16129.58	33736.99	11844.09	23367.56	71789.33

7.3 Estimación de parámetros cinéticos en COK-18

Mediante la instalación de ZLC se determinó la cinética de difusión en el COK-18 a tres temperaturas diferentes (311 K, 333 K y 363 K). Se utilizó una razón de flujo de 45 ml/min para obtener el coeficiente de difusión de etano y etileno y L se optimizó para garantizar que cada ciclo estuviera controlado cinéticamente. La Figura 7.5 ilustra las curvas de desorción resultantes y la Tabla 7.2 proporciona los coeficientes de difusión, así como los parámetros L . El control cinético se confirmó mediante los valores de $L > 5$ obtenidos, de los cuales se puede suponer que el sistema estaba en el régimen de difusión controlada.

De acuerdo con las curvas de desorción del etano y etileno en COK-18 (Figura 7.5), su desorción fue relativamente rápida, alcanzando un valor de $c/c_0 = 0.01$ en menos de 300 s a 45 ml/min y a una temperatura de 311 K. Hasta donde sabemos, esta es la primera vez que se informa los coeficientes de difusión para C_2H_6 y C_2H_4 sobre COK-18. Como era de esperar, se observa un incremento en los coeficientes de difusión a medida que aumenta la temperatura. Las curvas de desorción resultantes de etano y etileno en COK-18 exhiben perfiles similares a los mostrados por la Basolite[®] C300, lo que demuestra el comportamiento de difusión de estas moléculas en redes metal orgánicas similares y que comparten el mismo catión.

Los coeficientes de difusión en el COK-18 aumentaron un orden de magnitud en comparación con la Basolita C300. Cabe destacar que el diámetro de poro de los adsorbentes es un factor importante en la cinética de desorción. En el caso del COK-18, su diámetro de poro es superior a 1.1 nm, por lo que puede acomodar y reorganizar grandes cantidades de moléculas pequeñas. De esta forma, es posible una distribución más uniforme de etano y etileno sobre los sitios activos, lo que resulta en una mejor cinética de difusión.

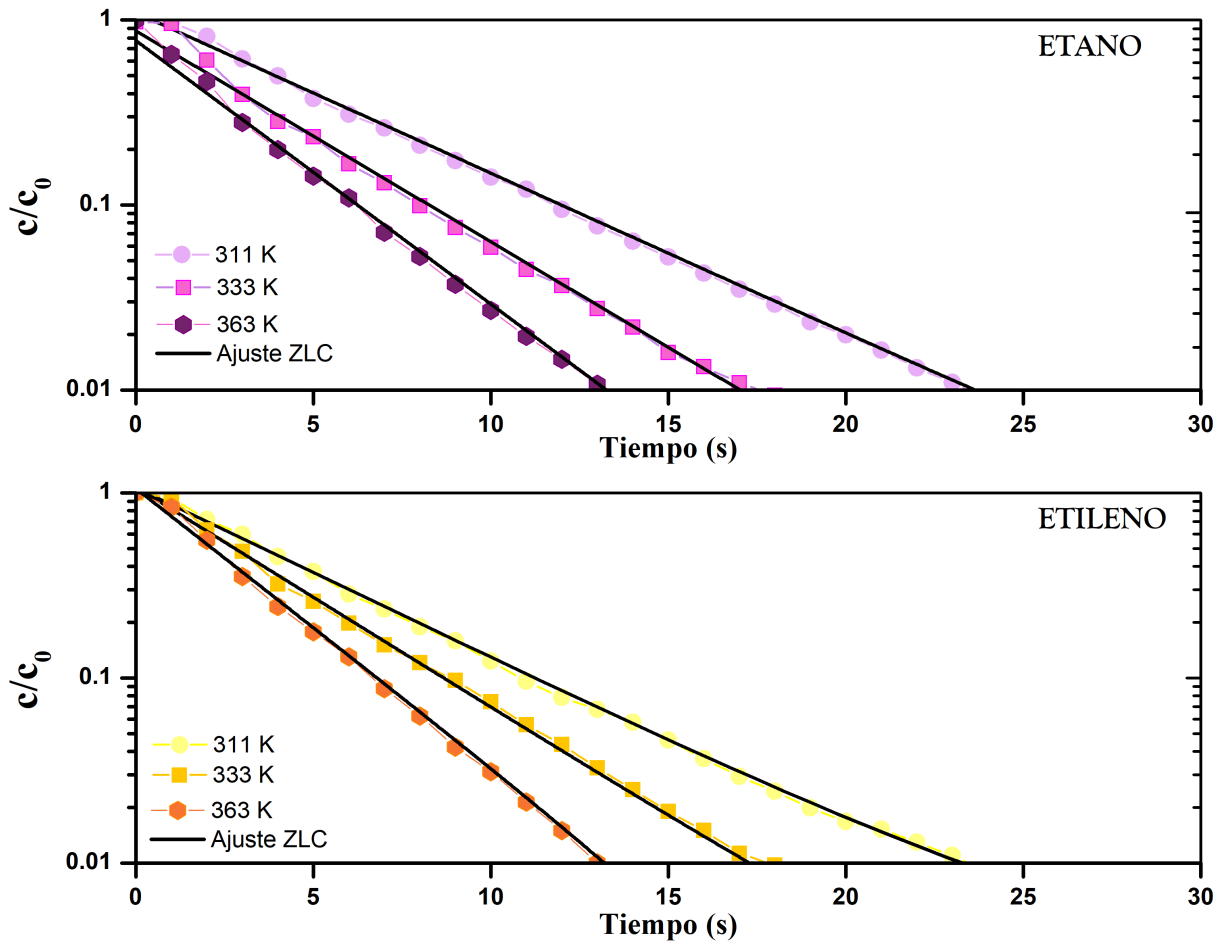


Figura 7.5: Curvas de ZLC para etano y etileno en COK-18 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 45 mL/min.

Tabla 7.2: Parámetros y difusividad molecular calculada a partir de las curvas de desorción de ZLC de etileno y etano en el COK18 a diferentes temperaturas y un caudal de 45 ml/min.

Parámetros	Etano			Etileno		
	311 K	333 K	363 K	311 K	333 K	363 K
Pendiente (1/s)	0.14	0.18	0.20	0.12	0.14	0.15
$D_m \times 10^7$ (m ² /s)	1.35	1.73	1.93	1.16	1.35	1.54
Intercepción	0.060	0.056	0.053	0.079	0.081	0.089
L	33.32	35.71	37.73	25.31	24.69	22.47

CONCLUSIONES

La separación de las olefinas de las parafinas mediante destilación criogénica representan uno de los procesos tecnológicamente más maduros y costosos en la industria. Con el fin de proporcionar información sobre los métodos alternativos de separación de gases por adsorción en estado sólido, este estudio se centró en proporcionar parámetros novedosos sobre la adsorción y la cinética de transporte en diferentes adsorbentes prometedores.

En esta investigación, se determinó la difusión y adsorción de etano y etileno en cuatro adsorbentes: Zeolita 5A, ZIF-8, Basolite® C300 y COK-18 mediante una nueva configuración experimental de la técnica ZLC. Se utilizaron mezclas de gases de componentes simples para evaluar los efectos cinéticos y de adsorción. Los resultados experimentales indicaron que las constantes de tiempo de difusión estuvieron en el rango esperado para este tipo de materiales porosos. También se observó que la difusión de etileno se ve afectada por la resistencia superficial debido a las fuertes interacciones entre el doble enlace C=C en la superficie de los adsorbentes. Así mismo, esta investigación destacó el efecto de las resistencias intercristalinas sobre la difusión de etano y etileno en los adsorbentes. En el caso de la adsorción se reveló que la mayoría de los adsorbentes tenían una selectividad preferencial por el etileno, a excepción del ZIF-8 que mostró una mayor selectividad por el etano.

Con respecto al ranking de la capacidad de etano y etileno, los adsorbentes con mayor capacidad de adsorción fueron el COK-18 y la Basolite® C300, las cuales exhibieron captaciones de etileno de 8.20 mol/kg y 7.74 mol/kg a 311 K, respectivamente. Por primera vez se realizó un estudio de la difusión y la capacidad de adsorción en el COK-18. Este material mostró la mayor capacidad de adsorción de etano y etileno comparada con los otros materiales. La buena estabilidad exhibida, combinada con la temperatura de regeneración relativamente baja, los convierte en prometedores adsorbentes que deben considerarse más a fondo para la separación de etano y etileno en ciclos rápidos de adsorción y desorción.

Cabe destacar que el ZIF-8 también mostró muy buenos comportamientos con respecto a la capacidad de adsorción de etano y etileno. Sin embargo, este material, a diferencia de los otros

adsorbentes, presentó una mayor afinidad por el etano, con el valor más alto de 4.89 mol/kg. La diferencia entre los coeficientes de difusión entre etano y etileno permite una ventaja para su separación debido a una mayor preferencia por el etano. Además, su capacidad de regeneración lo convierte en un buen candidato para la separación de olefinas y parafinas, en el punto de interés para la aplicación de gases de combustión. Por otro lado, el ZIF-8 demostró tener características deseables, tales como buena estabilidad térmica, y bajo costo.

En el caso de la zeolita 5A, esta demostró tener una buena capacidad y selectividad para funcionar como un tamiz molecular. Sin embargo, la principal desventaja que surgió es la estabilidad del adsorbente en presencia de agua, ya que la presencia de moléculas de agua puede provocar la hidratación de los cationes y por consiguiente se ve desfavorecida la adsorción en los sitios preferenciales.

La Tabla 7.3 resume la capacidad de adsorción de etano y etileno de todos los adsorbentes analizados en el presente estudio a 311 K.

Tabla 7.3: Relación de la capacidad de adsorción de C_2H_6 y C_2H_4 en todos los adsorbentes estudiados a 311 K

Adsorbente	Etano Capacidad (mol/kg)	Etileno Capacidad (mol/kg)
Zeolita 5A	1.21	3.71
ZIF-8	4.89	2.51
Basolita C300	3.33	7.74
COK-18	3.87	8.20

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo y los mostrados en el apéndice .4, se demostró que el nuevo sistema es confiable para estimar valores de difusividad y medidas de equilibrio con menos de 15 mg de muestra. Cabe destacar, que gracias a la configuración y características de los controladores de flujo másicos usados en la configuración de la ZLC, se lograron alcanzar las condiciones para medir al equilibrio y en condiciones cinéticas.

Existen varias ventajas sobre los sistemas tradicionales, pero el aspecto clave más importante es que se ha demostrado que permite determinar los parámetros de adsorción y difusión en una sola medición con una cantidad mínima de adsorbente. Por otro lado, a través de la GUI es posible configurar y monitorear en tiempo real el experimento a través de señales de voltaje analógicas y digitales. Estas ventajas permiten controlar de forma remota el experimento y realizar

varias ejecuciones de medición en una sola muestra, lo que reduce considerablemente el tiempo y los costos de medición.

La técnica ZLC proporcionó una forma in situ y relativamente barata de detectar la presencia de propiedades tan poco comunes de los adsorbentes. Esto podría representar una nueva área inexplorada hacia la cual se pueden investigar futuros desarrollos de la técnica. Por ejemplo, el sistema ZLC podría modificarse permitiendo pasos diferenciales de desorción. Esto implicaría el uso de mezclas a diferentes concentraciones conectadas a la entrada del ZLC con líneas separadas. Es posible que se necesiten más modificaciones en el sistema real para superar los problemas en las pruebas de muestras altamente hidrófilas como la zeolita 5A.

TRABAJOS FUTUROS SOBRE LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS Y PARAFINAS

Aun cuando los resultados obtenidos en el presente trabajo pueden ser importantes en el proceso de separación de olefinas y parafinas, es necesario considerar en futuras investigaciones la aplicación para mezclas de gases. De esta forma se podría evaluar las constantes de tiempo de difusión, la resistencia superficial y la capacidad de adsorción.

También se hace la propuesta de considerar la síntesis de otros materiales porosos con cationes de plata disponibles y estudiar las interacciones entre el doble enlace C=C de las olefinas y los cationes metálicos. Esto con la finalidad de tener un rango mayor de nuevos materiales que puedan ser considerados como alternativas potenciales.

Así mismo, realizar pruebas cíclicas de regeneración y estabilidad en los adsorbentes, para determinar los cambios que pueden ocurrir en la cinética de difusión y en la adsorción durante un uso prolongado, de esta forma determinar la durabilidad y eficiencia general a largo plazo de estos materiales.

Appendices

.1 Apéndice A: Configuración de la ZLC

.1.1 Conexiones analógicas MFC Z512 y calibración de caudales

Tabla 4: Conectores analógicos del controlador de flujo másico Z512

Pin No.	Nombre de la señal
1	Entrada válvula abierta / cerrada
2	Señal de salida de caudal: 0 to 5 V DC
3	Fuente de energía: +15 V DC
4	Fuente de energía: Común
5	Fuente de energía: -15 V DC
6	Señal de ajuste de caudal: 0 to 5 V DC
7	Señal: Común
8	Señal: Común
9	NC

Cada controlador viene calibrado de fábrica para un rango de flujo y un gas (o mezcla de gases) específicos. Al monitorear la señal de salida de voltaje, es posible determinar el caudal del gas. Las unidades están configuradas para proporcionar una señal de salida de 5.0 VCC cuando el flujo es máximo (es decir, flujo de escala completa) que pasa a través de la unidad. La señal de salida es lineal y escalable, lo que permite calcular los caudales dentro del rango del sensor.

Si se excede el caudal máximo, se obtendrán lecturas no lineales e inexactas. Las unidades pueden usarse para gases distintos del gas de calibración. En este caso, sería necesario aplicar un "Factor Kz calcular un valor corregido utilizando la siguiente fórmula:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (1)$$

Q_1 es el caudal del nuevo gas

Q_2 es el caudal del gas de calibración original

K_1 es el factor K del nuevo gas

K_2 es el factor K del gas de calibración original

$$Q_1 = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)Q_2 \quad (2)$$

Las curvas de calibración para metano, etano y helio se muestran a continuación.

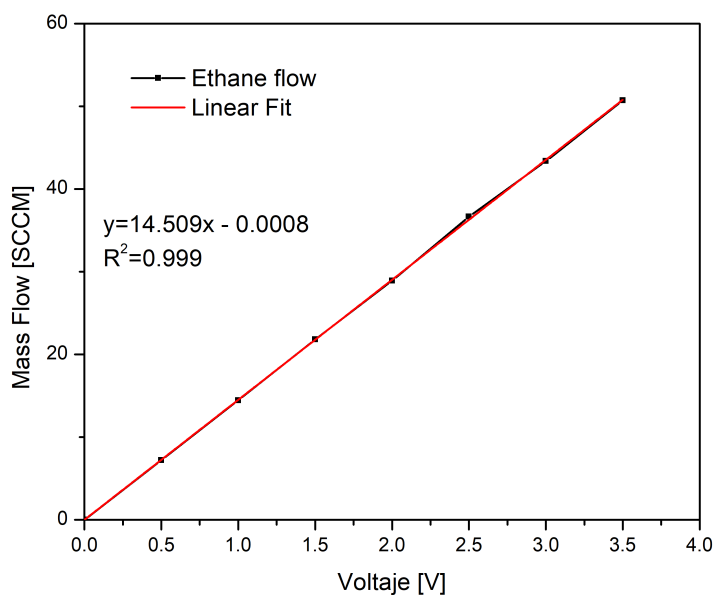


Figura 6: Curva de calibración de flujo de etano vs voltaje

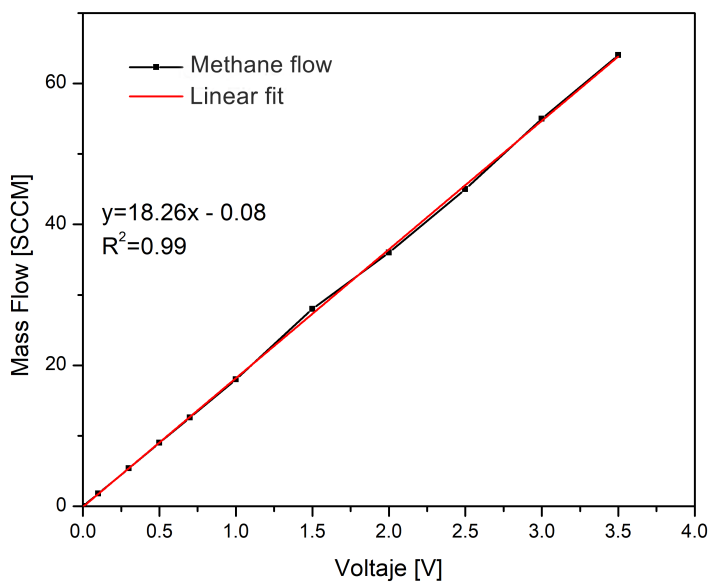


Figura 7: Curva de calibración de flujo de metano vs voltaje

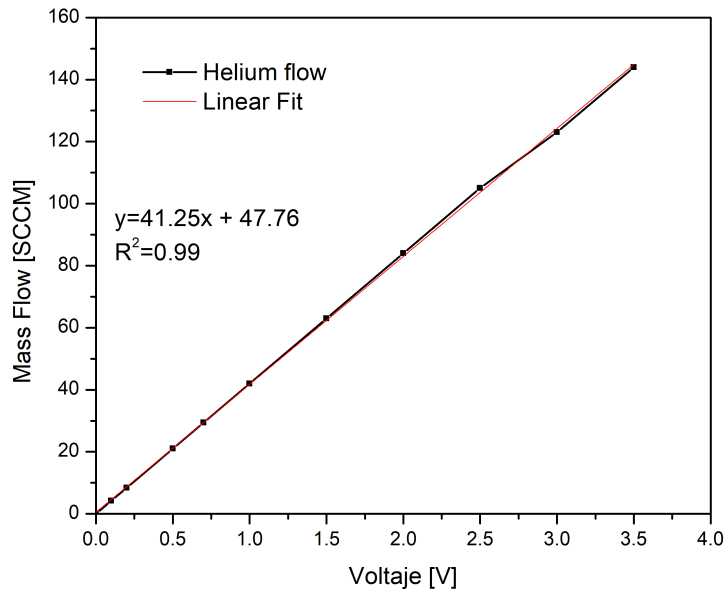


Figura 8: Curva de calibración de flujo de Etileno vs voltaje

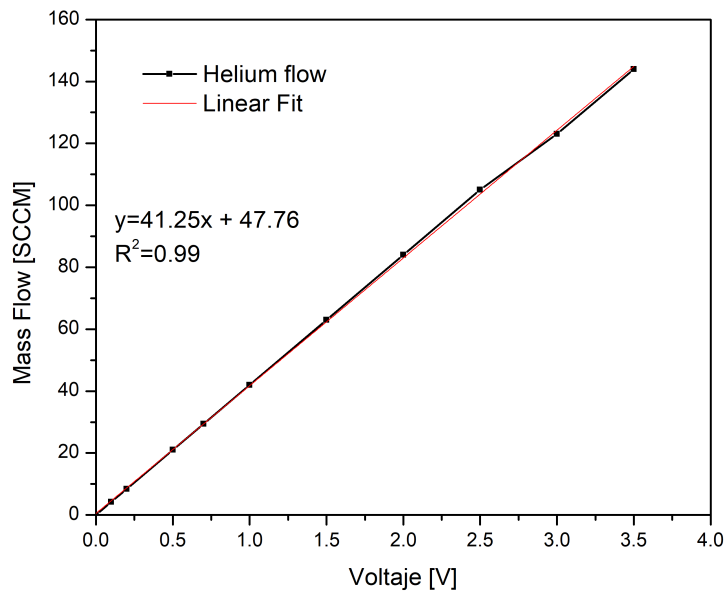


Figura 9: Curva de calibración de flujo de helio vs voltaje

.1.2 Recopilación y análisis de datos

Las curvas de respuesta virgen obtenidas se normalizaron a la concentración inicial. Para normalizar la respuesta experimental, se utilizó la siguiente ecuación [186]:

$$\frac{C(t)}{C_0} = \frac{\sigma(t) - \sigma_{\text{inf}}}{\sigma_0 - \sigma_{\text{inf}}} \quad (3)$$

Donde, σ_0 es el valor de la señal en el tiempo cero, σ_{inf} es el valor de la señal al final de la desorción y $t = 0$ es el instante en el que el gas de purga se cambia a gas de prueba (ver Fig. 10a). Esta curva de respuesta es directamente proporcional a la concentración de sorbato en la corriente efluente. La curva normalizada se muestra en la Fig. 10b).

En la Fig. 10a no se observa ningún efecto de fluctuación en la presión cuando se cambia de gas de purga a gas de prueba. Esto significa que el tiempo de respuesta del detector no varía de un experimento a otro y que la respuesta de las válvulas, así como de los controladores de masa, es buena.

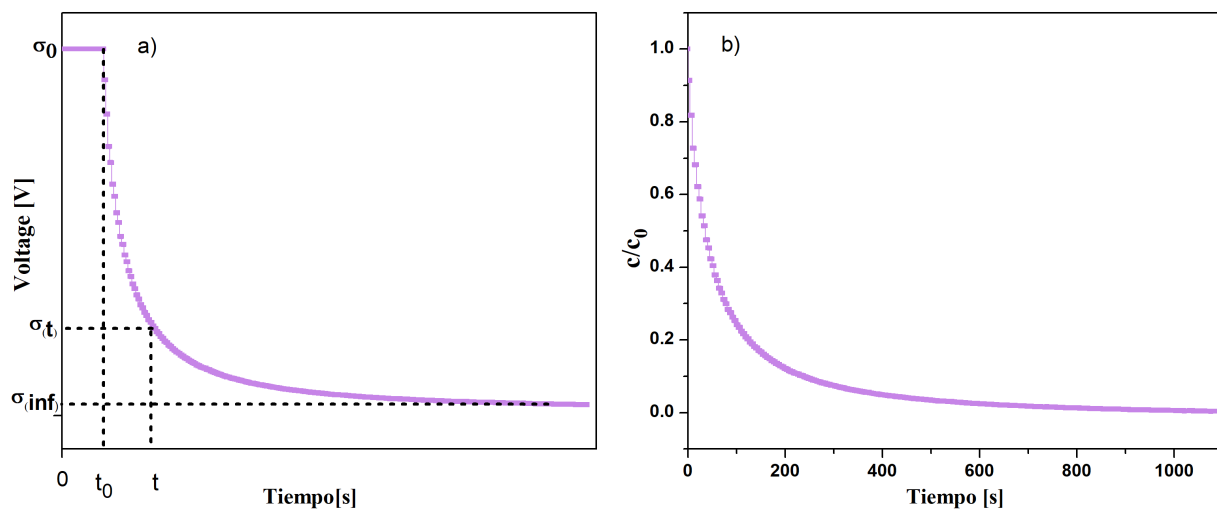


Figura 10: (a) Señal cruda obtenida del ZLC. (b) Curva de respuesta normalizada del ZLC.

.1.3 Calibración del detector de ionización de llama (FID)

Los detectores de ionización de llama son ampliamente utilizados en cromatografía de gases orgánicos y son conocidos por su sensibilidad. En este tipo de detector, el gas pasa a través de una llama de hidrógeno / aire, y la combustión del gas en la llama produce iones. La generación de iones es proporcional a la concentración de especies orgánicas en la corriente de gas. La principal desventaja de la FID es su incapacidad para detectar compuestos inorgánicos. Sin embargo, las ventajas prevalecen para los sistemas orgánicos debido a su respuesta lineal y alta

sensibilidad de aproximadamente 10^{-7} . La linealidad del detector se verificó utilizando diferentes mezclas de etileno en helio. Estas mezclas se prepararon midiendo los flujos de helio y etileno. De acuerdo con los resultados proporcionados en la Fig. 11, el FID pasa las pruebas de sensibilidad y calibración incluso a concentraciones muy bajas de etano.

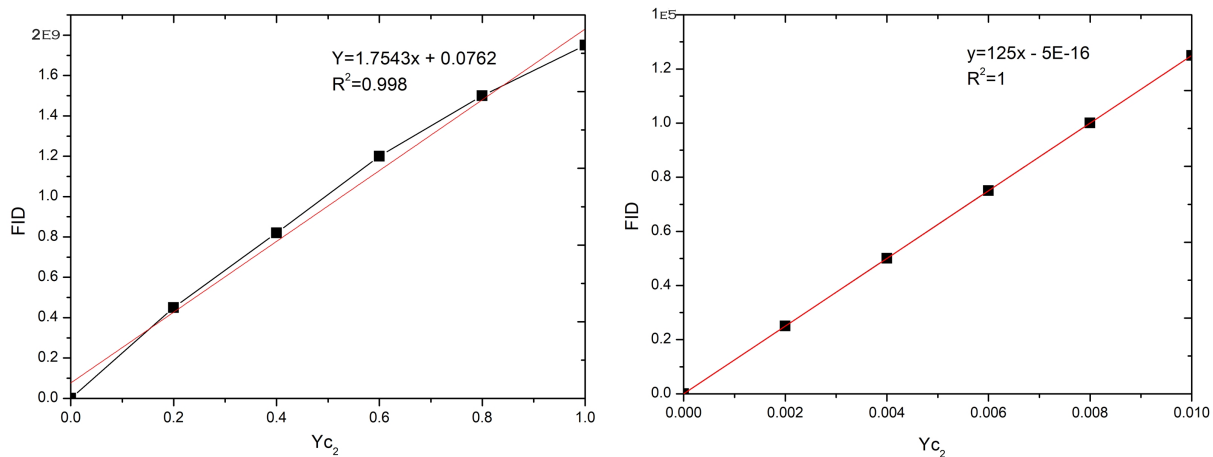


Figura 11: Las curvas de calibración del detector de ionización de llama en (a) concentraciones altas y (b) bajas.

.1.4 Cuantificación de metano y etano por cromatografía

El detector FID-2 debe calibrarse correctamente siguiendo los procedimientos estándar antes de cualquier análisis. Antes de muestrear la curva de desorción, es conveniente medir la composición de la mezcla de saturación como medida de control. Para hacer esto, simplemente se coloca la FSV-6 en la posición A durante un tiempo suficiente para llenar el bucle (en este trabajo, el bucle se lleno con $500 \mu\text{L}$ y un tiempo de 2 s) y se devolvió a la posición B. En la última posición, el portador fluye a través del bucle e inyecta su contenido en la columna. El tiempo de retención para el metano utilizando el caudal anterior a 298 K fue de aproximadamente 140 s, mientras que para el etano fue de aproximadamente 360 s (Figura 12). Estos tiempos de retención no permiten más de un muestreo en las curvas de desorción sin enfrentar el riesgo de superposición de picos en la salida de la columna analítica. Fue por esta razón que los experimentos de equilibrio binario se realizaron muestreando solo una vez en cada curva de desorción. Esto tiene la desventaja de que el procedimiento de saturación descrito anteriormente tiene que repetirse para cada muestreo. En consecuencia, el experimento requiere más tiempo que cuan-

do se usa espectrometría de masas. Sin embargo, es menos costoso y permite probar algunos modelos teóricos simples.

Tabla 5: Datos estándar para el cálculo del área de los picos

Volumen (ul)	Metano			Etano		
	RT [min]	Altura	Área	RT [min]	Altura	Área
100	0.604	0.6196	4.12	2.502	1.0395	7.55
200	0.605	1.1837	8.27	2.501	1.9864	14.5
400	0.605	2.4303	19.08	2.502	3.8688	28.11
600	0.605	3.6976	29.13	2.504	5.7964	42.13
800	0.606	4.6445	37.81	2.501	8.7616	56.13
1000	0.605	7.489	58.68	2.502	10.3377	70.03

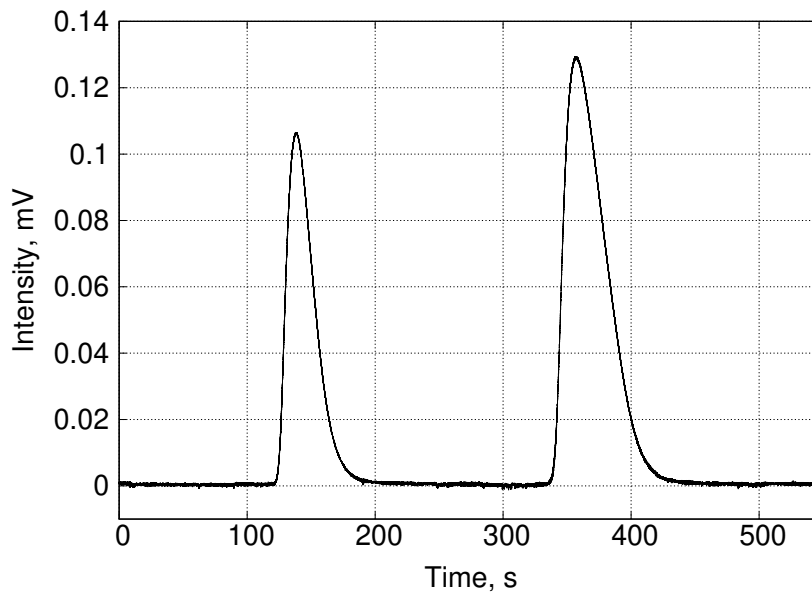


Figura 12: Cromatograma correspondiente a la mezcla metano/etano en la columna analítica.

.1.5 Medición de volumen muerto

De acuerdo con las ecuaciones de balance de masa de ZLC, el volumen muerto, V_g es un factor importante en experimentos, especialmente para sistemas débilmente adsorbidos y para experimentos que usan pequeñas cantidades del adsorbente. El volumen muerto en el sistema ZLC representa la suma del volumen de la columna y el volumen de la tubería entre la válvula de conmutación y el detector. Para medir el volumen muerto del sistema, se deben realizar pruebas

en blanco utilizando una columna ZLC vacía. El área bajo la curva de respuesta de desorción en el gráfico Ft corresponde al volumen muerto del sistema. Este valor debe ser restado de todas las respuestas de ZLC para evitar errores en el análisis. La Fig. 13a) muestra la comparación entre el experimento en blanco de ZLC y con zeolita 5A. El volumen muerto total medido de la configuración de ZLC es 0.10 cm^3 a 0.16 cm^3 . Y el tiempo necesario para que c/c_0 alcance un valor de 0,00030 a un caudal de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ es de $\sim 15 \text{ s}$.

Se llevó a cabo un estudio para comparar si la presencia de los discos sinterizados agregaba algún efecto de resistencia (Fig. 13b). Para ambos experimentos, notamos que tenían la misma pendiente y, por lo tanto, el mismo volumen muerto. Este tiempo de respuesta depende de diferentes factores, como los efectos ambientales y las condiciones del detector. Por lo tanto, cada vez que se realiza una modificación en el instrumento que puede cambiar la respuesta del sistema, se requiere una nueva curva en blanco.

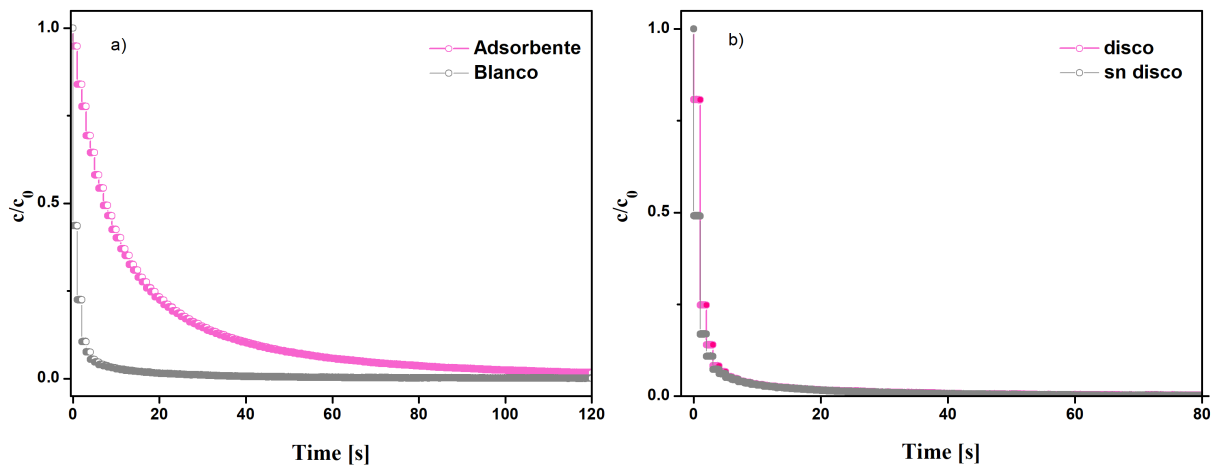


Figura 13: a) Comparación entre la columna vacía y la zeolita. Se ejecuta una prueba en blanco utilizando una columna vacía: el área resultante debajo de la curva en blanco es el volumen muerto del sistema. (b) Estudio de la respuesta en blanco con y sin disco de sinterización.

.1.6 Investigación del paso de control en ZLC: proceso cinético o de equilibrio

En este sistema, el caudal es un parámetro importante para decidir el paso de control de transferencia de masa en el ieZLC: control cinético o de equilibrio. Las curvas de respuesta medidas a diferentes velocidades de flujo son pruebas experimentales simples para confirmar el equilibrio o el control cinético. De acuerdo con el modelo matemático de ZLC, se pueden

obtener datos tanto de equilibrio como de cinética a partir de las curvas de desorción [60][187]. A partir de los datos adquiridos con la tarjeta DAQ del detector FID-1, se obtuvieron las curvas de desorción de etileno/etano a diferentes velocidades de flujo ($5 \text{ cm}^3/\text{min}$ a $40 \text{ cm}^3/\text{min}$), que se muestran en las Figuras 14A y 14B, respectivamente.

De acuerdo con la Figura 14, para flujos de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ y $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, la respuesta es más lenta y suave, es decir, el sistema está en equilibrio. Mientras que a flujos más altos $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ y $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, la transferencia de masa está controlada por difusión. En este estudio, decidimos utilizar la última etapa de la curva de respuesta con una tasa de flujo de helio de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ para proporcionar las condiciones para que el proceso de desorción sea controlado por cinética.

Para evaluar la cantidad adsorbida, es necesario determinar el volumen muerto y restarlo de la curva de respuesta. A diferencia de un experimento ZLC normal, se ejecuta una prueba en blanco usando una columna ZLC vacía: el área resultante debajo de la curva en blanco es el volumen muerto del sistema (ver soporte de información). El volumen muerto total medido de la configuración de ZLC es 0.10 cm^3 a 0.16 cm^3 . Y el tiempo necesario para que c/c_0 alcance un valor de 0.00030 a un caudal de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ es 15 s.

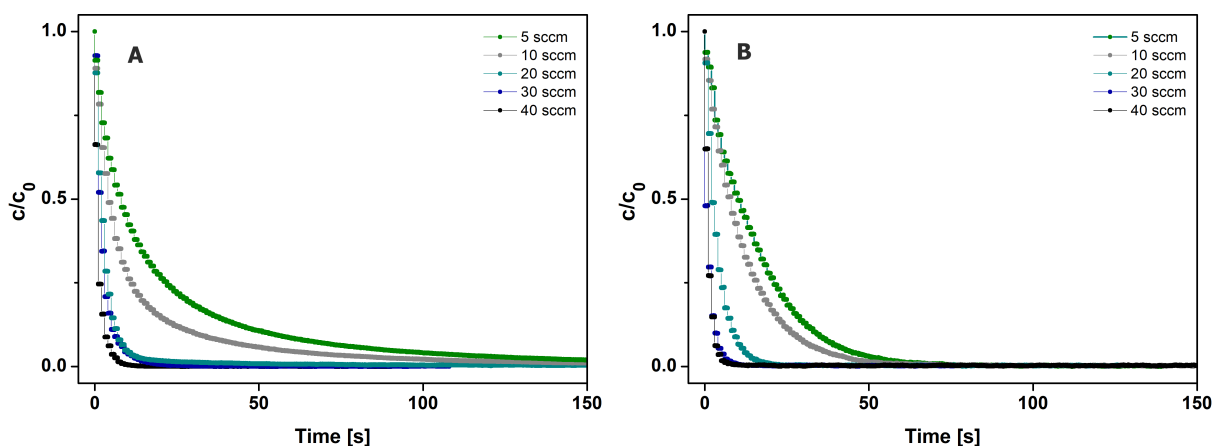


Figura 14: A) Curvas en blanco de etileno a diferentes flujos. B) Curvas en blanco de etano a diferentes flujos.

La disposición de las 2 válvulas rotativas de acción rápida le da al sistema una respuesta rápida y suave. Sin embargo, si las líneas de entrada no estuvieran correctamente conectadas a las salidas, se observaría una ligera sobrepresión en la señal adquirida al girar de una posición a la otra y sería necesario determinar el tiempo de conmutación. Esto afectaría los procesos de

difusión rápida y las medidas de equilibrio.

.2 Apéndice B: Datos experimentales de ZLC

Los datos experimentales obtenidos de las curvas de desorción de ZLC en condiciones de equilibrio para etano y etileno en los diferentes adsorbentes se representaron en forma de c/c_0 frente a t y se muestran en las Figuras 15 - 18

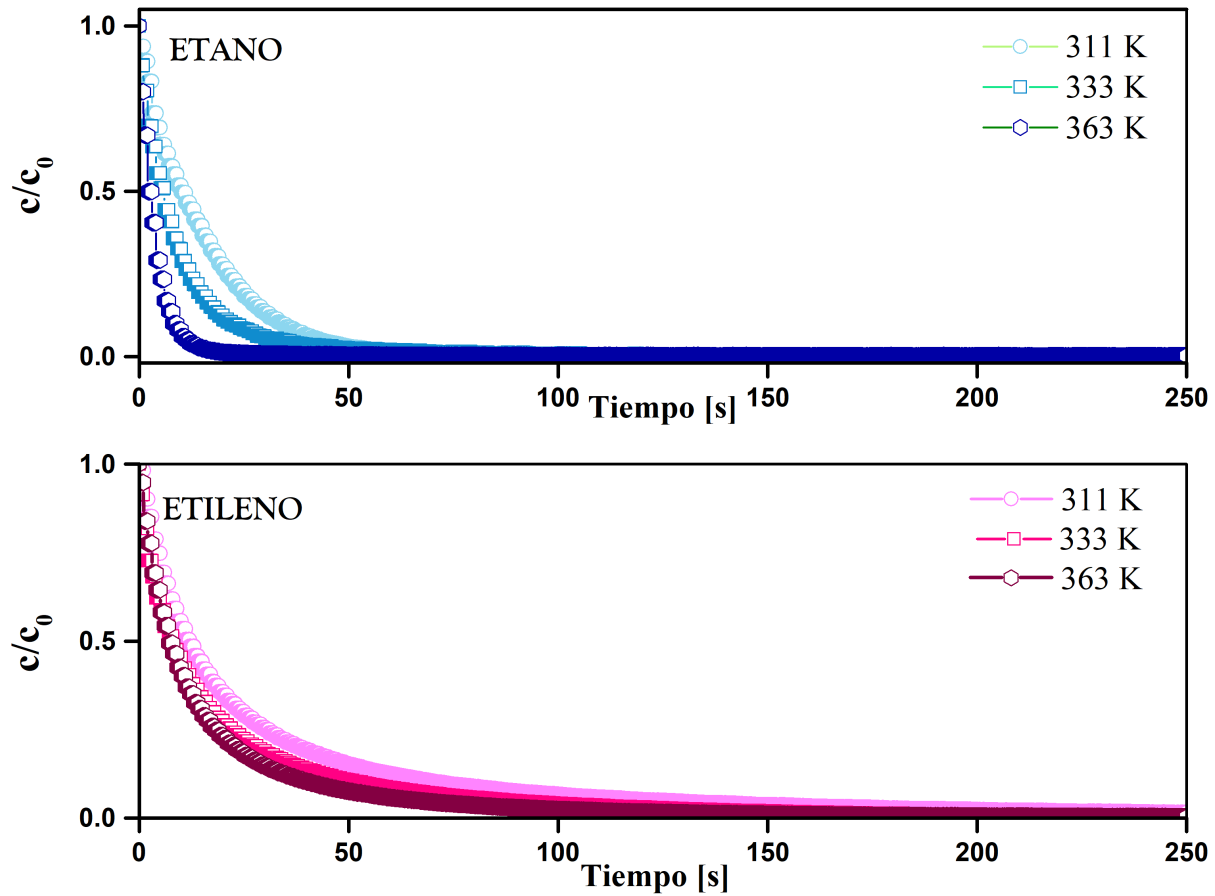


Figura 15: Curvas de ZLC para etano y etileno en una muestra de zeolita 5A a diferentes temperaturas y con caudal de purga 10 mL/min.

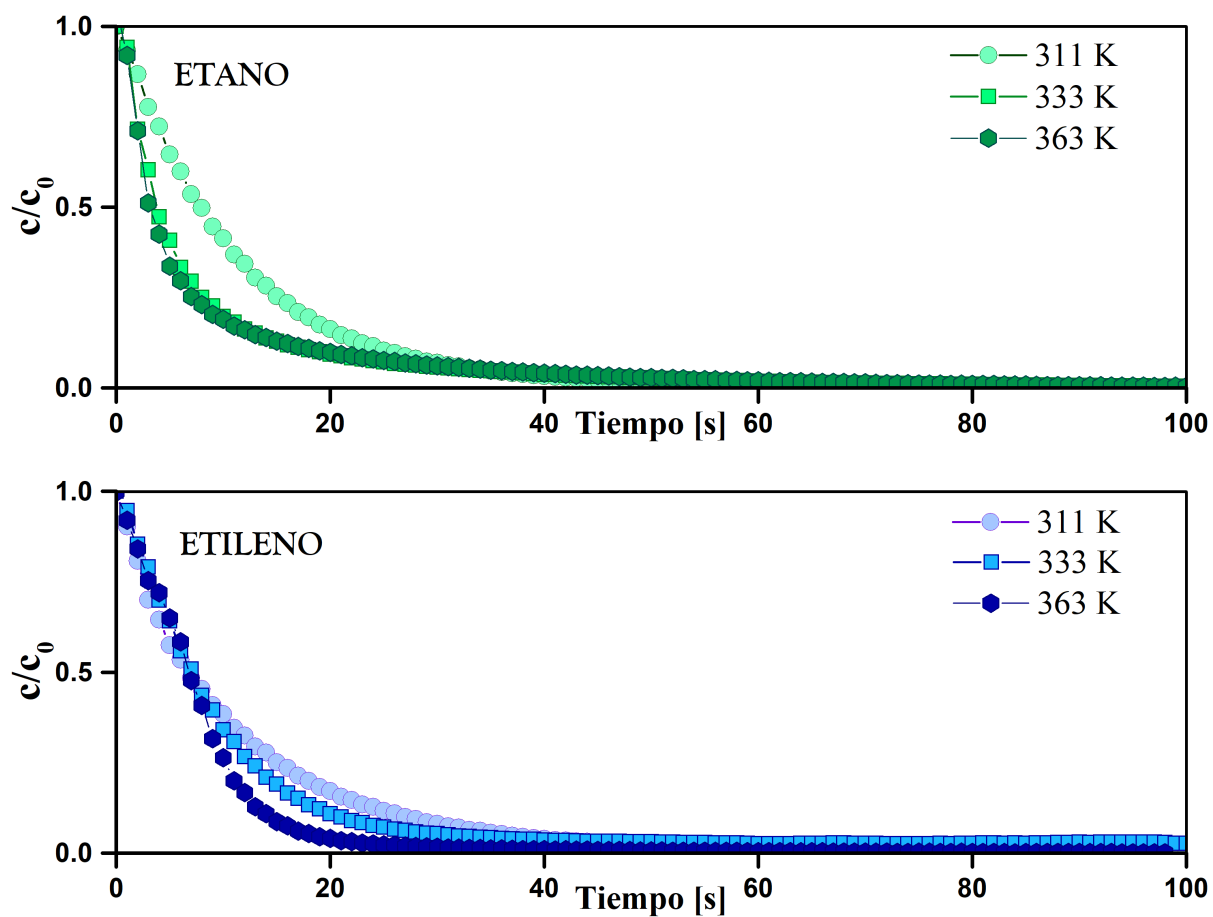


Figura 16: Curvas de ZLC para etano y etileno en una muestra de ZIF-8 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 10 mL/min.

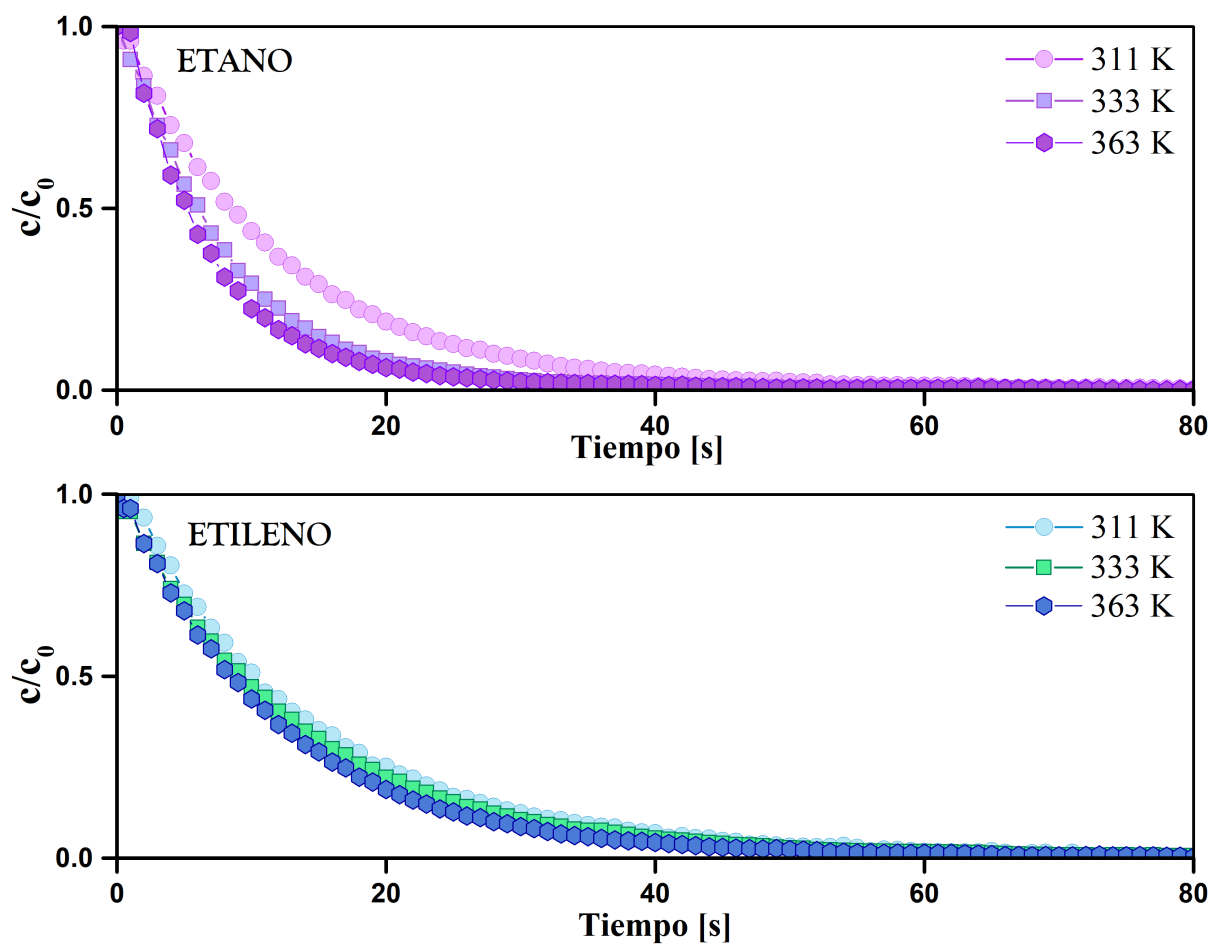


Figura 17: Curvas de ZLC para etano y etileno en una muestra de Basolite[®] C300 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 10 mL/min.

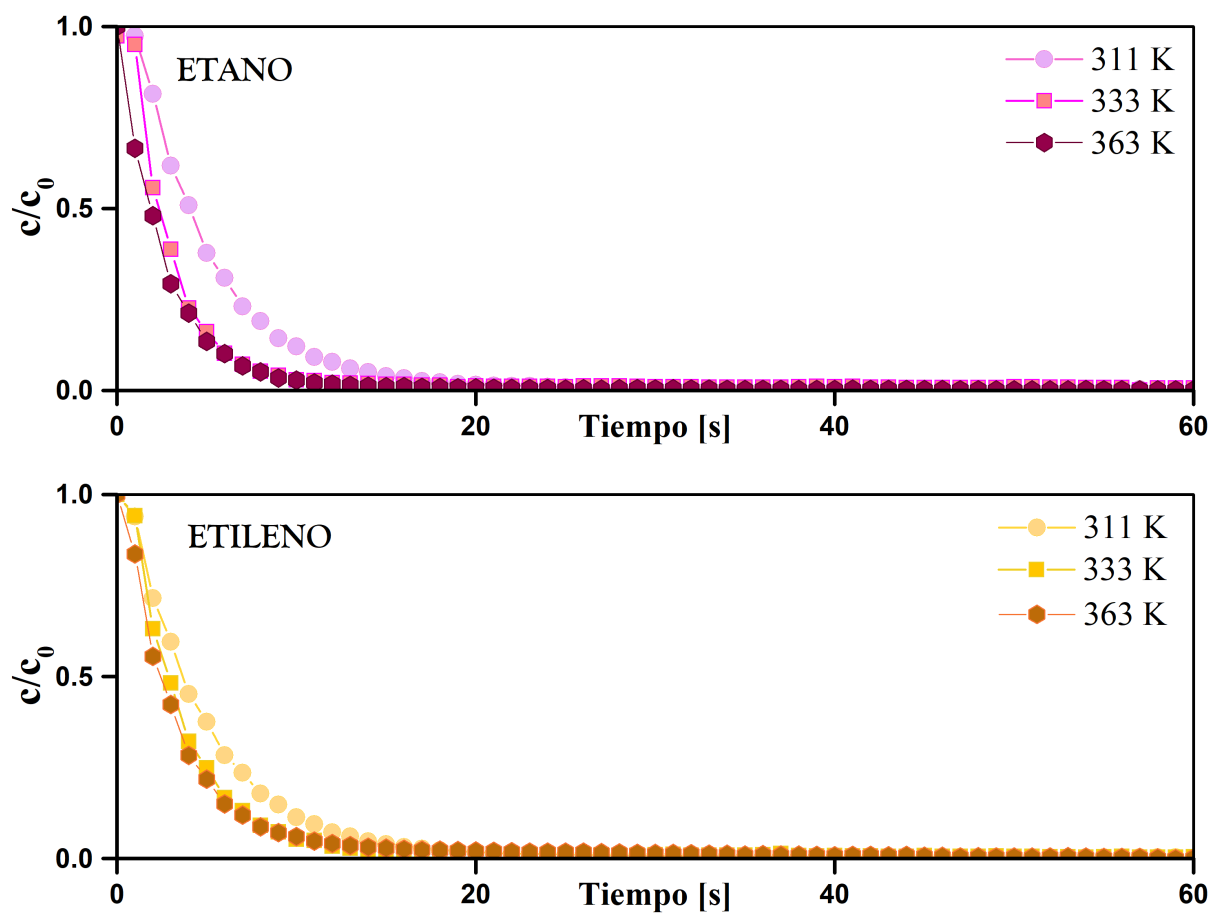


Figura 18: Curvas de ZLC para etano y etileno en una muestra de COK-18 a diferentes temperaturas y con caudal de purga 10 mL/min.

2.1 Áreas bajo la curva de etano y etileno en los diferentes adsorbentes

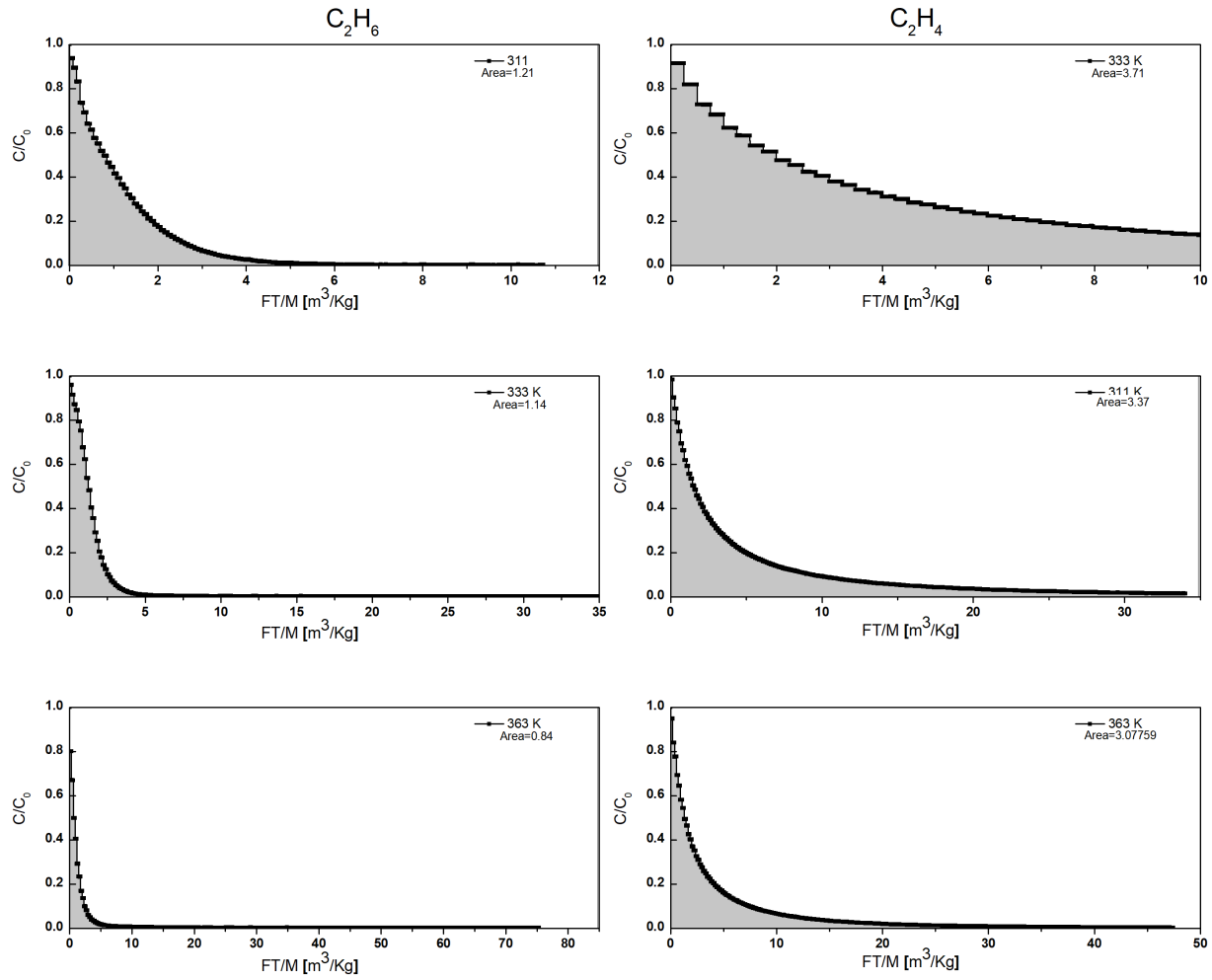


Figura 19: Área bajo la curva de etano y etileno en zeolita 5A

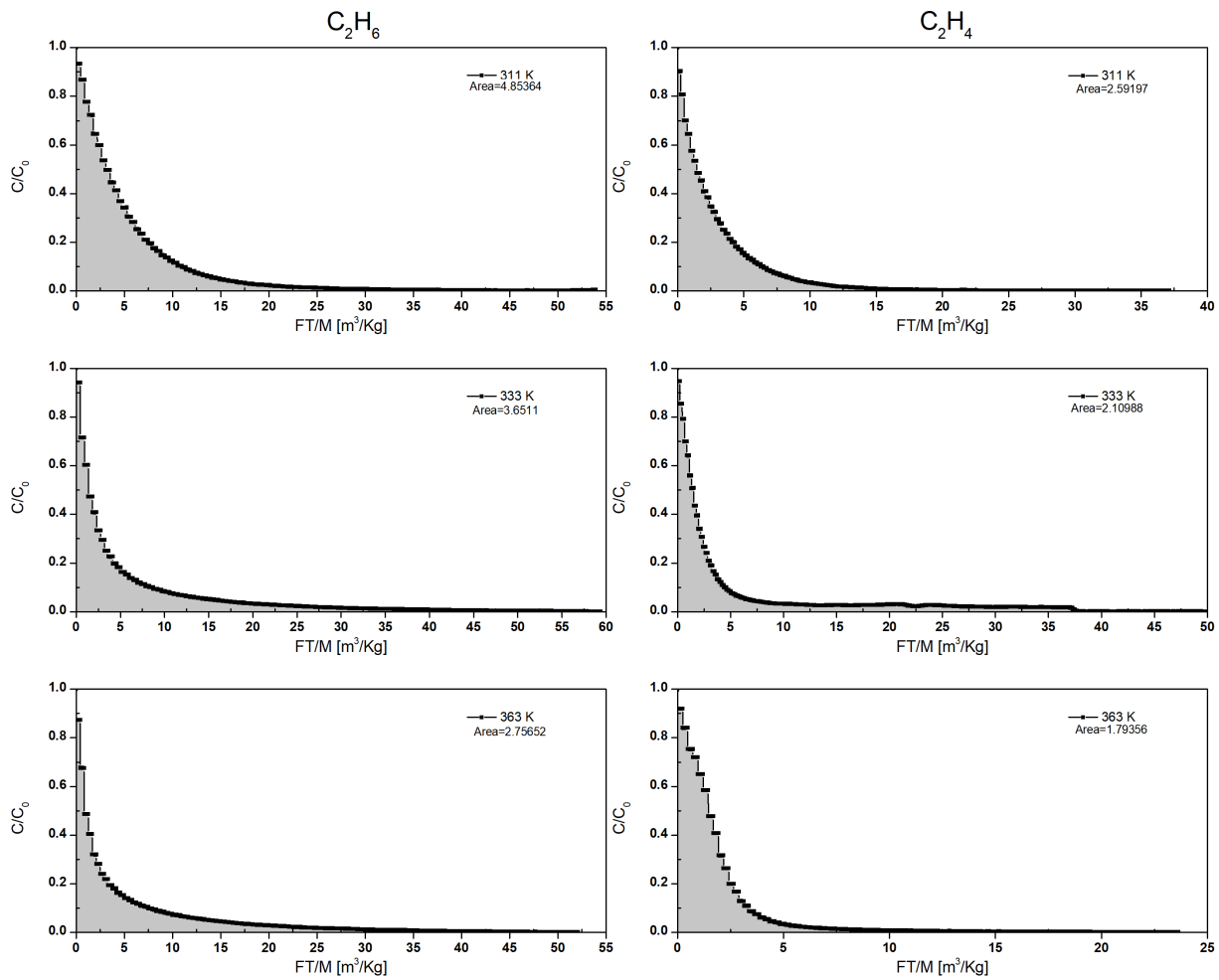


Figura 20: Área bajo la curva de etano y etileno en ZIF-8

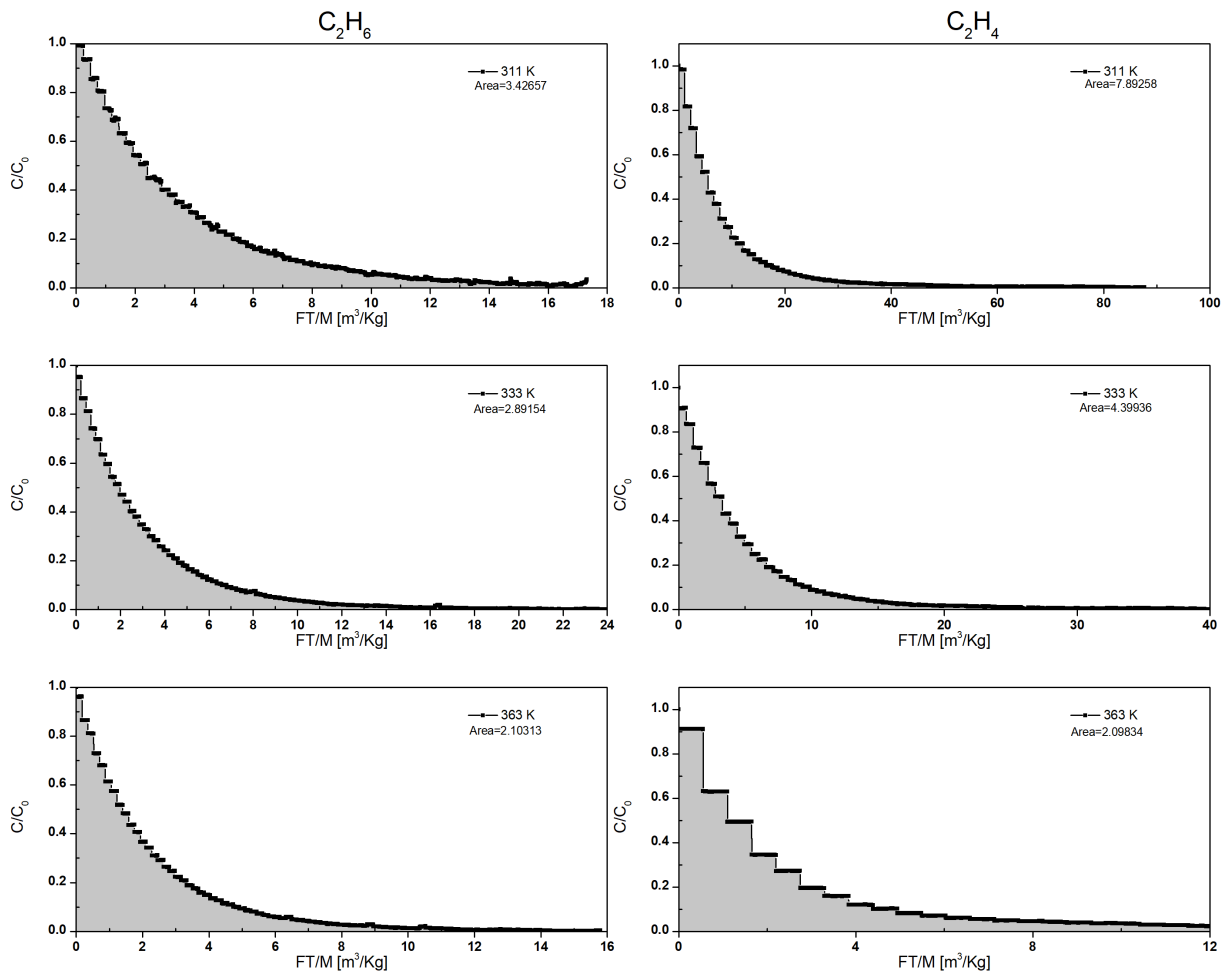


Figura 21: Área bajo la curva de etano y etileno en CuBTC

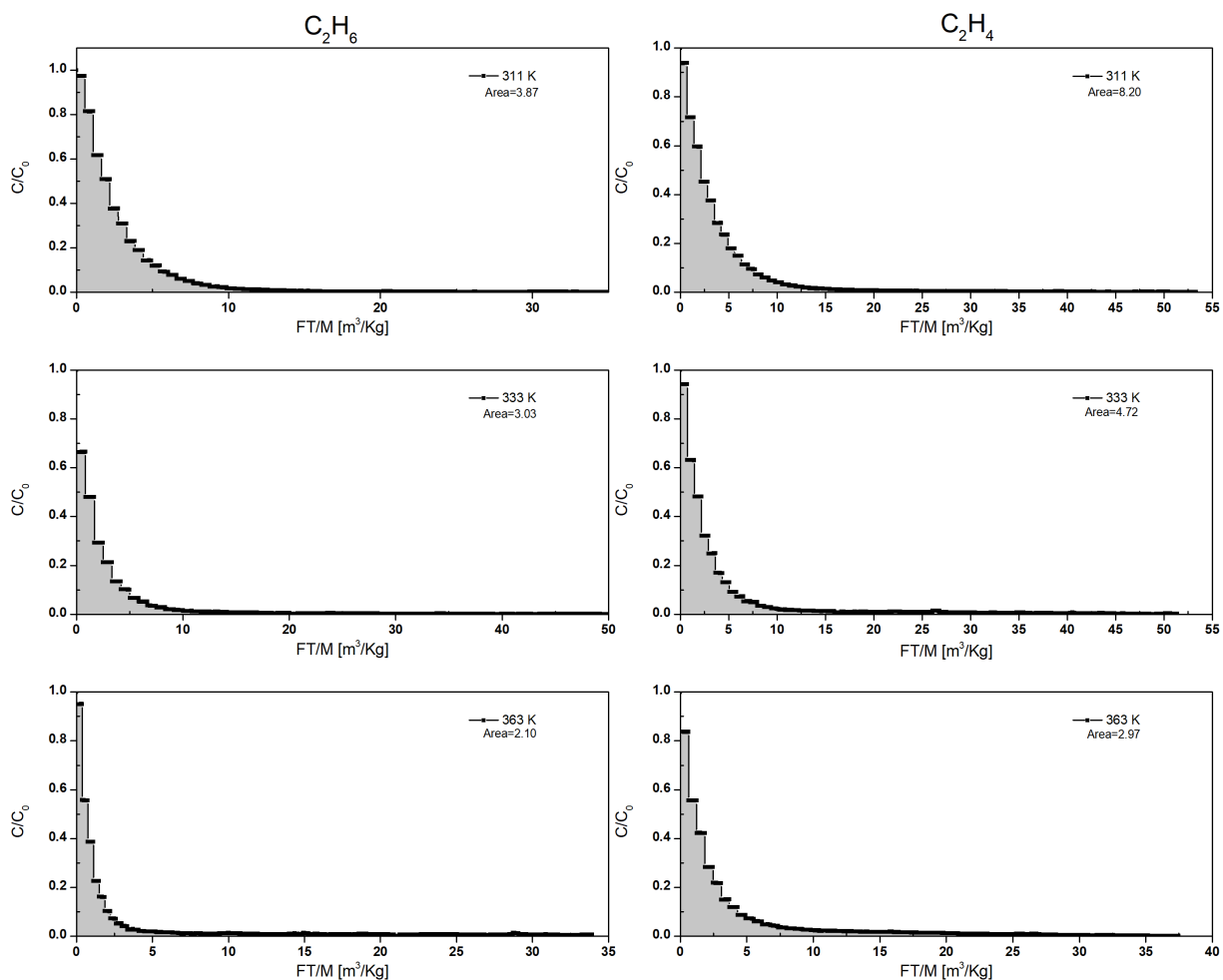


Figura 22: Área bajo la curva de etano y etileno en COK-18

.3 Apéndice C: Estudio de caracterización de la zeolita 5A

.3.1 Volumen molar de la fase adsorbida

Los volúmenes molares de adsorbidos a diferentes temperaturas se pueden calcular como la relación del volumen total de poros accesibles para limitar la capacidad de adsorción de la celda unitaria de zeolita 5A. Las capacidades de adsorción límite se estimaron a partir de la isoterma Langmuir-Freundlich, que fue el modelo que mejor describió los datos experimentales (Table 6). El volumen de poro accesible de etano y etileno se puede calcular a partir de la fracción de huecos de helio de la estructura. La fracción vacía de helio de la estructura se calculó a partir del método de inserción de helio de Widom [188], implementado en RASPA 2.0 [189].

Las posiciones de los átomos del marco de la zeolita deshidratada 5A se tomaron del ar-

chivo de información cristalográfica basado en los datos reportados por Pluth y Smith [99] y descargados de la base de datos de estructuras de zeolita [190]. Las cajas simuladas utilizadas se establecieron como $1 \times 1 \times 1$ celdas unitarias. La temperatura y el número de ciclos se fijaron en 298 K y 2.5×10^5 respectivamente. Los parámetros de Lennard-Jones para el helio fueron: $\epsilon/k_B = 10.9$ K y $\sigma = 2.64$ Å. Los parámetros de Lennard-Jones para zeolita se tomaron de la referencia [100]. Las jaulas de sodalita en zeolitas de tipo LTA no son accesibles para moléculas como el metano y más grandes. Entonces, estas cavidades se bloquearon durante la simulación. Se usaron veinte Na^+ y treinta y ocho Ca^+ como contraiones.

La zeolita 5A parcialmente deshidratada tiene dos especies de estructura extra, contraiones y moléculas de agua. El volumen de poro accesible ocupado por moléculas de agua adsorbidas debe restarse del volumen de poro calculado a partir de la inserción de helio de Widom. Se supuso que el volumen ocupado por las moléculas de agua era igual a su volumen en estado líquido a granel en 298 K.

Tabla 6: Algunos datos útiles en el cálculo del volumen molar.

Nombre	Valor
Dimensión de la celda unitaria	24.555(2) Å
volumen celular	14 805(4) Å ³
Fracción vacía de helio de la estructura	0.3393(7)
Volumen de poro accesible	5023(12) Å ³
Peso de la fórmula química cristalina	1.717 915 05 kg/mol
Peso de la celda unitaria	$2.282 13 \times 10^{-23}$ kg

Tabla 7: Volumen molar del adsorbato (v). Se calculó dividiendo el volumen de poro accesible (Table 6) por capacidad límite de microporos en isoterma de adsorción Langmuir-Freundlich n_m .

Molecule	T K	n_m mol/kg	n_m 10^{-23} mol/celda	n_m *	v mL/mol
Etano	311.15	1.4198(1)	3.2402(2)	2.4391(2)	155.0(4)
	333.15	1.1746(2)	2.6806(4)	2.0179(3)	187.4(4)
	363.15	0.844 19(8)	1.9266(2)	1.4503(2)	260.7(6)
Etileno	311.15	3.8658(3)	8.8223(7)	6.6411(5)	56.9(1)
	333.15	3.5767(5)	8.162(1)	6.1441(8)	61.5(1)
	363.15	3.117 50(6)	7.1145(1)	5.355 56(8)	70.6(2)

* Moléculas por α cavidad.

4 Apéndice D Caso de estudio I: adsorción de metano y etano en zeolita 5A y Basolite C300

El objetivo de este caso de estudio es evaluar la constante adimensional de la ley de Henry en zeolita 5A para metano (CH_4) y etano (C_2H_6). Además, las capacidades de adsorción de la zeolita 5A y la Basolite® C300 se compararán utilizando las curvas de desorción. Medimos las curvas de desorción ZLC para 10 % metano y etano en cada adsorbente. Todos los experimentos se realizaron con caudales volumétricos pequeños (5 sccm) para garantizar valores bajos de L (Tabla 8). Bajo estas condiciones, el sólido está efectivamente en equilibrio con el fluido.

Tabla 8: Temperatura experimental T , relación de constante de tiempo L y constante adimensional de la ley de Henry K para mediciones de equilibrio de metano y etano en zeolita 5A.

Adsorbate	T (K)	L	K	Reference
CH_4	298	1.22	726	En este trabajo [191]
		–	817	
CH_4	308	1.68	522	En este trabajo [191]
		–	658	
C_2H_6	298	2.27	1223	En este trabajo
	308	1.27	1044	En este trabajo
	248 a 358	–	4000 a 75	[98]

La figura 23a,b muestra las curvas C/C_0 vs. Ft/M para cada material en este estudio, donde

F es el caudal de purga, t el tiempo, M es la masa de la muestra y C/C_0 es la concentración en la fase gaseosa normalizada por la concentración inicial C_0 . La Figura 23a muestra que el área bajo la curva ZLC relativa para el metano es más pequeña que el área bajo la curva para el etano (Figura 23b) para ambas zeolitas 5A y basolita[®] C300. Esto sugiere una menor capacidad de adsorción de metano. Para etano, existe una mayor diferencia en las áreas bajo la curva, siendo mayor en Basolita[®] C300 que en zeolita 5A (Figura 23b).

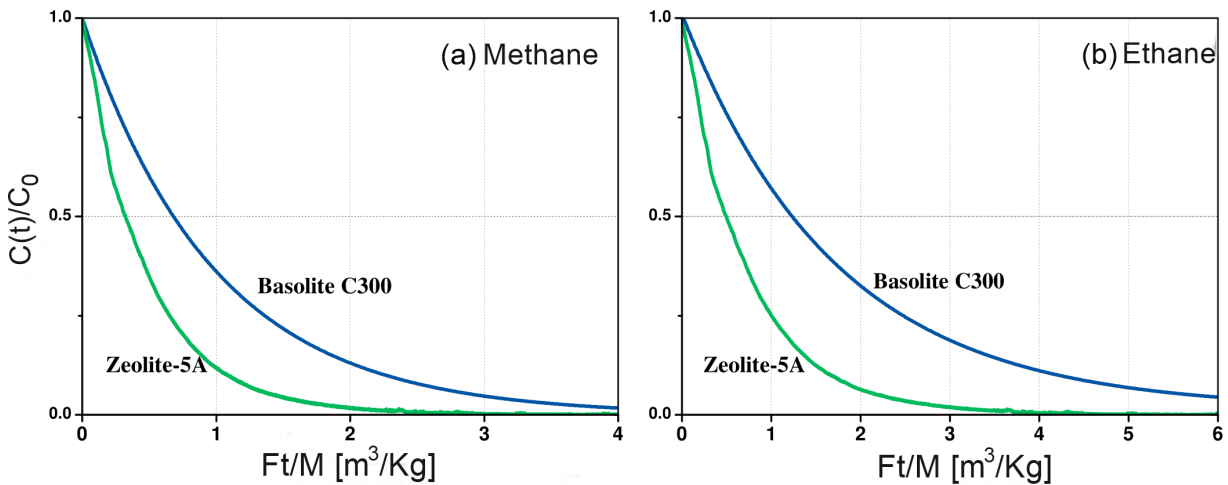


Figura 23: Comparison of the adsorbent capacity of Zeolite 5A and Basolite[®] C300 of (a) methane and (b) ethane in helium at 298 K, and 5 sccm.

De acuerdo con los datos experimentales, la zeolita 5A y la basolita[®] C300 exhiben preferencias de adsorción similares, mostrando una mayor afinidad por el etano. Ambos adsorbatos tienen diámetros cinéticos similares (3.988 Å) [192]. Por lo tanto, el impedimento estérico no puede explicar la afinidad por el etano de ambos adsorbatos. Sin embargo, las características eléctricas de los adsorbatos y las superficies adsorbentes pueden arrojar luz sobre la comprensión del comportamiento observado. El etano tiene un momento cuadrupolar de 0.27 \AA^3 [96] mientras que el momento del metano es insignificante. Por esta razón, se espera que el catión en el marco de zeolita interactúe más fuerte con el etano que con el metano debido a la interacción del gradiente de campo cuadrupolar que existe entre el etano y el marco. García L. et al. observó un comportamiento similar en la zeolita 5A [193]. Basolite[®] C300 también exhibe estas interacciones principalmente debido a la existencia de sitios abiertos de metal. Después de la remoción de las moléculas huésped, las cargas positivas parciales en los sitios metálicos están disponibles

para interactuar electrostáticamente con el cuadrupolo de la molécula, mejorando la capacidad de adsorción [194].

.4.1 Estudio de caso II: Difusión de metano y etano en zeolita 5A y basolita C300

Para determinar el control de difusión en el sistema, se realizaron experimentos a diferentes flujos de desorción. De acuerdo con el modelo matemático ZLC, una forma de verificar esta condición es mediante una gráfica semilogarítmica de la concentración normalizada frente a Ft (tasa de flujo por tiempo). Para procesos controlados por equilibrio, las curvas de respuesta deben ser independientes del caudal, lo que implica una superposición de las curvas, mientras que para un proceso controlado cinéticamente las curvas divergen. En el régimen controlado por difusión, en la región de tiempo largo, un gráfico logarítmico-lineal de C/C_0 vs. t la asíntota de tiempo largo, se aproxima a una línea recta, por lo tanto, desde la pendiente y la intersección Se pueden extraer L y D/R^2 [63].

Para validar la constante de tiempo de difusión extraída con este enfoque (análisis de tiempo prolongado), se necesitan experimentos con diferentes caudales. Las curvas de respuesta resultantes se caracterizarán por pendientes similares de la asíntota de tiempo largo, pero diferentes intersecciones debido a los diferentes valores del parámetro L (dependiente del flujo). Los experimentos de ZLC se realizaron usando 7.5 mg de zeolita 5A. Las curvas de desorción resultantes para el etano y metano a 298 K se muestran en la Figura 24. Ambas curvas de desorción a la misma temperatura tienen pendientes similares a lo largo del tiempo, lo que garantiza que el sistema esté controlado por la cinética.

Los gráficos semilogarítmicos de C/C_0 frente a Ft para basolita[®] C300 se muestran en la Figura 25. Las curvas de respuesta representativas a cuatro velocidades de purga diferentes se cruzan entre sí y son divergentes, lo que confirma las condiciones de no equilibrio. Las difusividades y los parámetros L para etano y metano en ambos adsorbentes se determinaron a partir de las curvas de desorción en condiciones cinéticas. Considerando los valores de L obtenidos (Tabla 9) se puede concluir que la difusión es el paso de control y que el proceso de transporte está controlado por la difusión intrapartícula en lugar del equilibrio [70]. Todos los valores de L obtenidos de los ajustes son significativamente mayores que 10, lo que explica la no linealidad en las curvas [49].

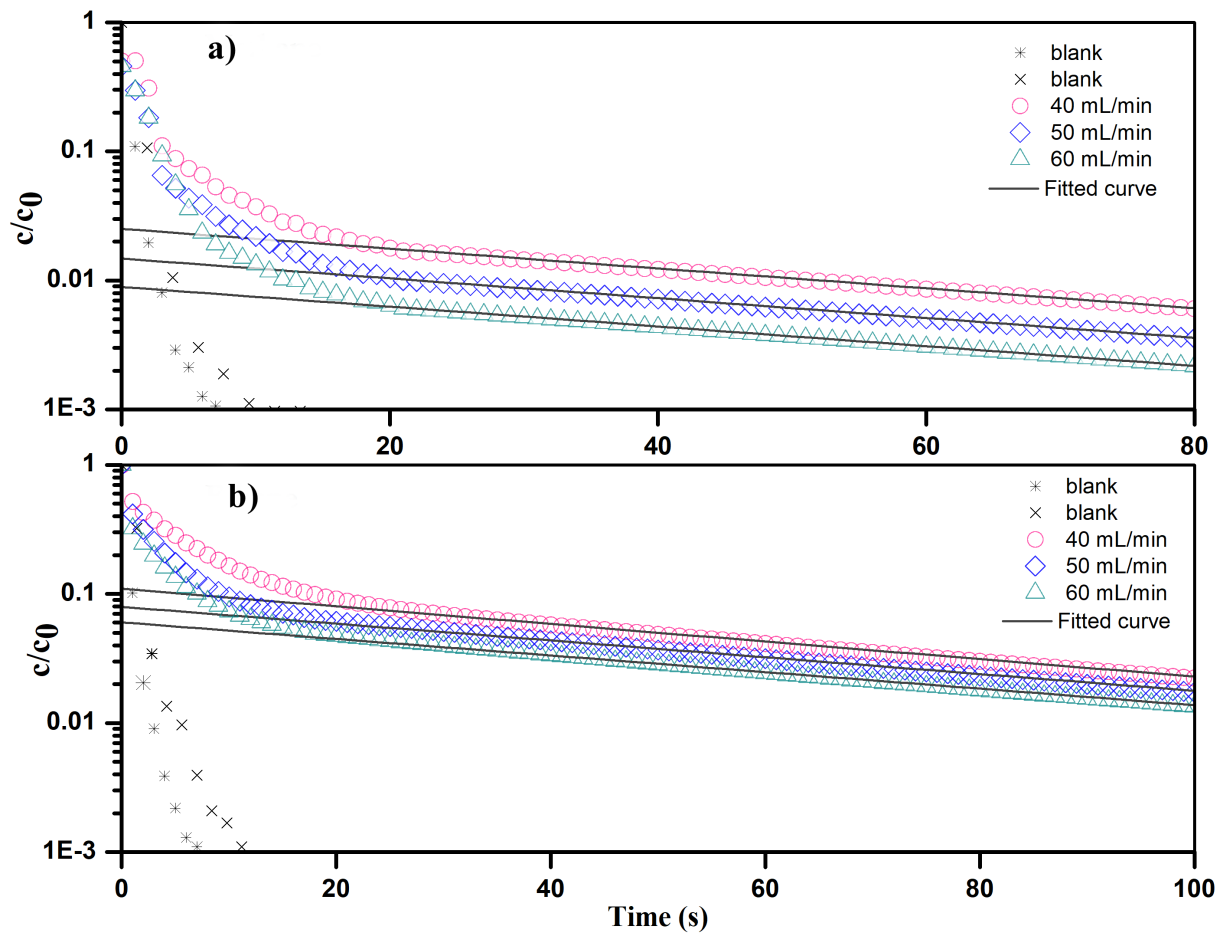


Figura 24: Curvas experimentales de desorción de (a) Metano y (b) Etano mediante ZLC, usando 7.3 mg de zeolita 5A a 298 K.

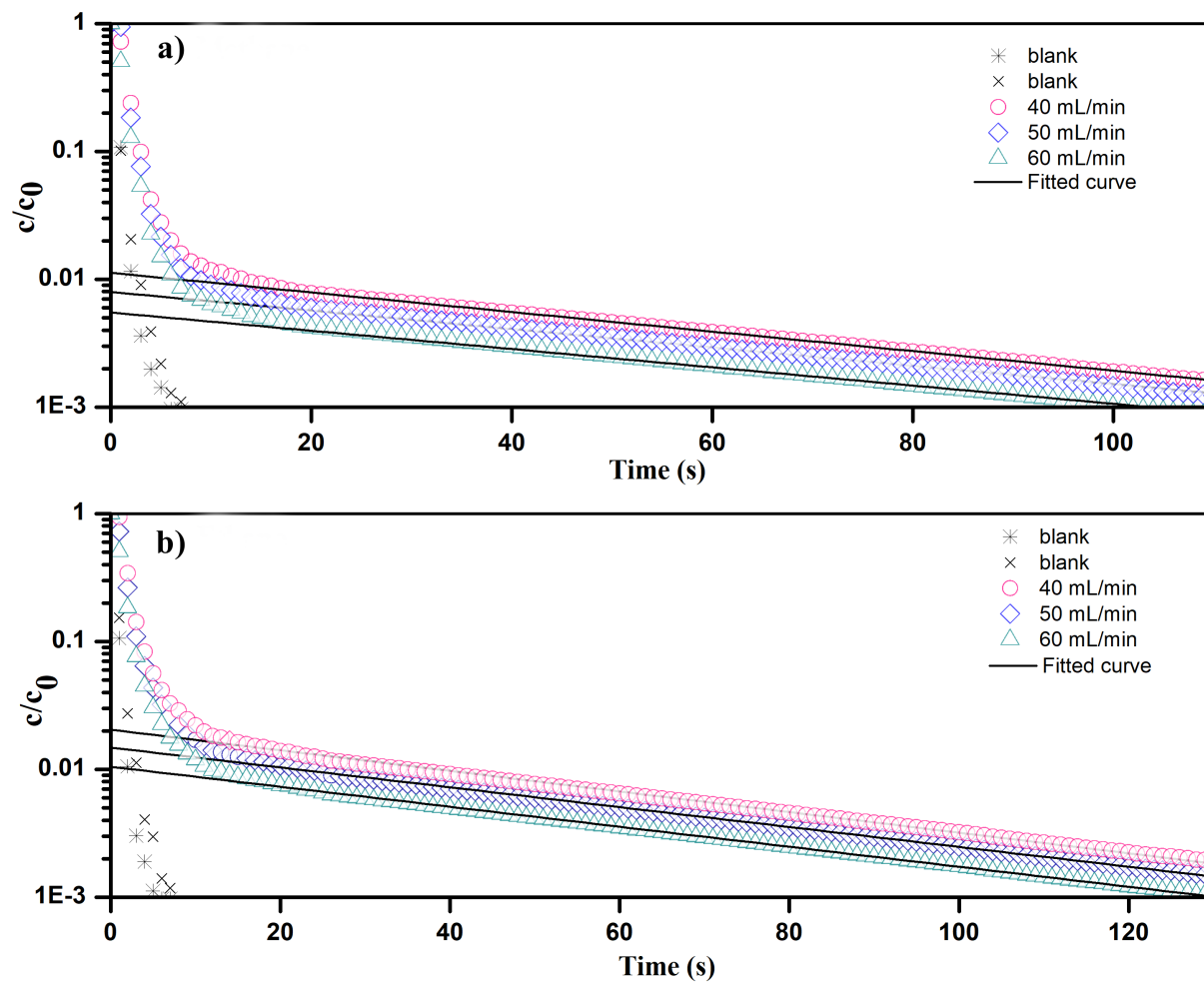


Figura 25: Curvas experimentales de desorción de (a) Metano y (b) Etano mediante ZLC, usando 7.3 mg de Basolite C300 a 298 K.

Tabla 9: Difusividad de metano y etano en zeolita 5A y Basolita® C300 en condiciones cinéticas.

Adsorbent	Adsorbate	T [K]	L	D [m ² /s]	Reference
5A	CH ₄	298		9.8×10^{-10}	[144]
		298		2.4×10^{-11}	[195]
		298	18.8	1.5×10^{-12}	En este trabajo
		298	–	3.1×10^{-13}	[196]
		298		4.7×10^{-14}	[191, 197]
		308	15.1	1.6×10^{-12}	En este trabajo
	C ₂ H ₆	298	16.6	1.7×10^{-13}	En este trabajo
		298	–	7.1×10^{-14}	[196]
298		–	7.8×10^{-15}	[191]	
308		14.12	1.8×10^{-13}	En este trabajo	
Basolite	CH ₄	298	20.74	1.8×10^{-8}	En este trabajo
		298	–	5.5×10^{-9} a 1.7×10^{-8}	[198]
		300	–	$\approx 1.8 \times 10^{-8}$	[199, 200]
		308	11.76	1.9×10^{-8}	En este trabajo
	C ₂ H ₆	298	65.6	1.5×10^{-9}	En este trabajo
		300	–	6.7×10^{-9} a 8.5×10^{-9}	[201]
		308	58.82	2.46×10^{-9}	En este trabajo

Los datos de difusividad informados en este trabajo utilizando ZLC concuerdan con las mediciones realizadas con otras técnicas. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 9. Cabe señalar que nuestros valores de D en algunos casos son mucho más bajos y en otros más altos que los valores reportados en la literatura, pero todos permanecen en el mismo orden de magnitud. Estas pequeñas diferencias en la difusividad podrían deberse a tamaños de cristal desiguales, lo que puede dar lugar a sutiles diferencias en la difusividad. Otro punto que podría discutirse es que las investigaciones no se llevaron a cabo con materiales y recubrimientos idénticos, tal discrepancia podría ocurrir si existiera una fuerte dependencia de la concentración y/o el contenido de cationes en la difusión. Teniendo en cuenta estos hechos, los resultados obtenidos por la configuración de ZLC son consistentes con lo que se ha informado [191, 198, 199, 200, 201].

Es de destacar que los valores estimados de los coeficientes de difusión, utilizando el sistema desarrollado en este trabajo, son muy similares a los reportados en trabajos anteriores (Tabla 9). Esto demuestra la efectividad del sistema y GUI implementados para realizar este tipo de medición.

4.2 Medición ZLC de equilibrios binarios

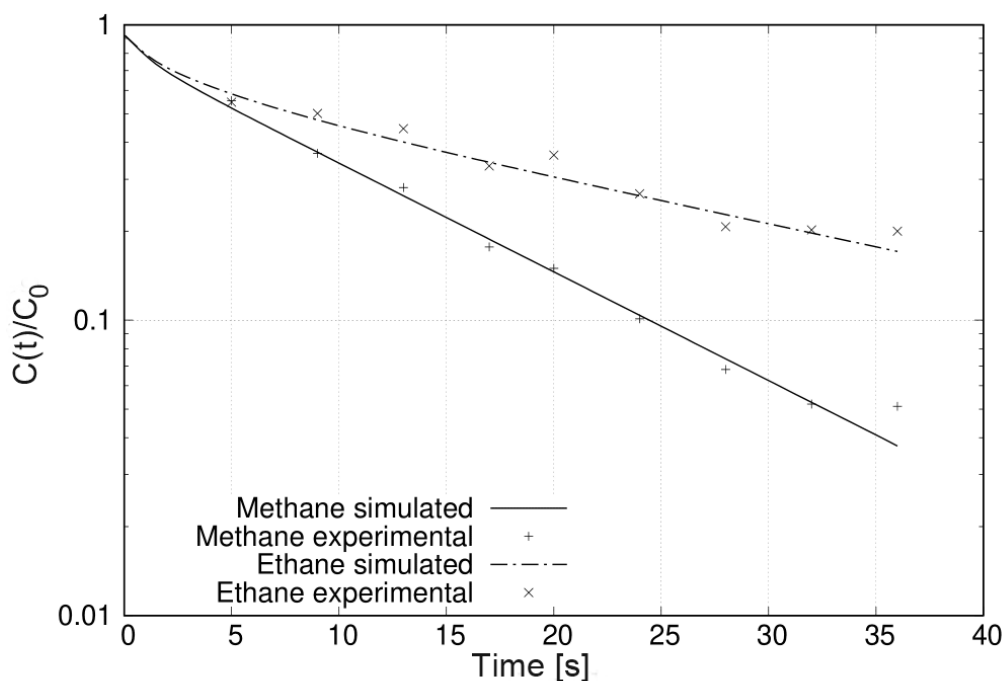


Figura 26: Curvas de desorción ZLC bicomponente de metano y etano sobre zeolita 5A a 298 K y caudal de 5 sccm. Las curvas simuladas usando la Ecuación (2.3) están representadas por líneas mientras que los datos experimentales están representados por símbolos.

El número de experimentos necesarios para obtener curvas de desorción ZLC bicomponente descarta cualquier estudio cinético. Sin embargo, es posible utilizar estos resultados para probar modelos de isothermas simples que no incluyen una gran cantidad de parámetros. La figura 26 ilustra esto comparando los resultados experimentales con los simulados usando Equation (2.3) y los resultados obtenidos para componentes puros. Esto fue posible en este caso porque en las condiciones experimentales la solución binaria en la fase adsorbida debería comportarse como una solución adsorbida ideal y se podrían predecir las correspondientes curvas binarias. De lo contrario, es posible estimar los parámetros de algún modelo mediante el algoritmo de optimización.

La molécula de etano se retiene más que la molécula de metano durante todo el intervalo de tiempo estudiado (Figura 26). Esta selectividad de la zeolita 5A por el etano puede entenderse en base a las propiedades de los adsorbatos y del adsorbente. Por un lado, la zeolita 5A

contiene contraiones Na^+ y Ca^{2+} que hacen que su superficie sea altamente polar. Por otro lado, la molécula de etano tiene un momento cuadrupolar (0.27 \AA^3) [96] con el que puede interactuar con los gradientes de campo creados por los cationes de zeolita 5A, una propiedad que la molécula de metano no tiene debido a su alta simetría. Otro aspecto importante es la polarizabilidad. El etano tiene una mayor polarizabilidad ($44.7 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$) [PEI202] que el metano ($25.9 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$) [202] que permite que el primero interactúe más fuertemente que el segundo a expensas de su dipolo inducido. Finalmente, están las interacciones dispersivas, que también favorecen al etano porque tiene un mayor número de átomos.

.5 Apéndice E: Estudio de caracterización del ZIF-8

Tabla 10: Asignación de bandas FTIR para las características espectrales de ZIF-8 [138] y características adicionales presentes en los espectros que se muestran en la Figura 4.3 y la Figura 4.11.

Número de onda (cm-1)	Vibración
695	C-H Flexión
760	C-H Flexión
994	=C-H plano de flexión
1090	=C-H plano de deformación vibración
1145	=C-H plano de formación vibración
1180	=C-H plano de formación vibración
1310	CH2 meneo
1382	CH3 curva asimétrica
1423	CH2 curva asimétrica
1451	C = C estiramiento
1584	C = N estiramiento
1979	C = C estiramiento asimétrico
2162	C = H estiramiento simétrico
2931	C = C estiramiento simétrico
3136	=C-H estiramiento

REFERENCIAS

- [1] BPMundial. *Informe Estadístico Mundial*. online. Accessed: 2020-01-08.
- [2] Industrial Technologies Program. *Hybrid Separations/Distillation Technology: Research Opportunities for Energy and Emissions Reduction*. Study conducted for the U.S. Department of Energy by the University of Texas at Austin, the Oak Ridge National Laboratory, and the American Institute of Chemical Engineers. U.S. Department of Energy, 2005.
- [3] Bingyuan Ma y col. «Hybrid Separation Process of Refinery Off gas toward Near Zero Hydrogen Emission: Conceptual Design and Techno-economic Analysis». En: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59.18 (2020), págs. 8715-8727.
- [4] R. B. Eldridge. «Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review,» en: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993), págs. 2208-2212.
- [5] Douglas J. Safarik y R. Bruce Eldridge. «Olefin-Paraffin Separations by Reactive Absorption: A Review». En: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37.7 (1998), págs. 2571-2581.
- [6] Joseph Chen y col. «A Study of Cu(I)- Ethylene Complexation for Olefin-Paraffin Separation». En: *AIChE Journal* 57 (mar. de 2011), págs. 630-644.
- [7] Ming Jiang y Mladen Eić. «Transport Properties of Ethane, Butanes and Their Binary Mixtures in MFI-Type Zeolite and Zeolite-Membrane Samples». En: *Adsorption* 9 (sep. de 2003), págs. 225-234.
- [8] Ken-ichi Okamoto y col. «Olefin-Paraffin Separation through Carbonized Membranes Derived from an Asymmetric Polyimide Hollow Fiber Membrane». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38.11 (1999), págs. 4424-4432.
- [9] B. M. Weckhuysen y J. Yu. «Recent advances in zeolite chemistry and catalysis». En: *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015), pág. 7022.
- [10] Wanwen Liang y col. «Ethane selective adsorbent Ni(bdc)(ted_{0.5}) with high uptake and its significance in adsorption separation of ethane and ethylene». En: *Chemical Engineering Science* 148 (2016), págs. 275-281.
- [11] Z. R. Herm, E. D. Bloch y J. R. Long. «Hydrocarbon Separations in Metal–Organic Frameworks». En: *Chem. Mater* 26 (2014), págs. 323-338.

- [12] R.-B. Lin y col. «Microporous Metal–Organic Framework with Dual Functionalities for Efficient Separation of Acetylene from Light Hydrocarbon Mixtures». En: *Chem. Rev* 378 (2017), págs. 4897-4902.
- [13] Z. Bao y col. «Potential of microporous metal–organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures». En: *Energy Environ. Sci.* 9 (2016), págs. 3612-3641.
- [14] Johan van den Bergh y col. «Understanding the Anomalous Alkane Selectivity of ZIF 7 in the Separation of Light Alkane/Alkene Mixtures». En: *Chemistry – A European Journal* 17.32 (2011), págs. 8832-8840.
- [15] M. Eic y D. M. Ruthven. «A New Experimental Technique for Measurement of Intracrystalline Diffusivity». En: *Zeolites* 8 (1988), págs. 840-45.
- [16] S. Brandani. «Effects of Nonlinear Equilibrium on Zero Length Column Experiments.» En: *Chemical Engineering Science* 53 (15) (1998), págs. 2791-2798.
- [17] X. Hu y col. «Development of a Semiautomated Zero Zength Column Technique for Carbon Capture Applications: Study of Diffusion Behavior of CO₂ in MOFs». En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015), págs. 5777-5783.
- [18] X. Hu y col. «Development of a Semiautomated Zero Length Column Technique for Carbon Capture Applications: Rapid Capacity Ranking of Novel Adsorbents.» En: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (2015), págs. 6772-6780.
- [19] C.F. Gonzalez. «El propileno como producto petroquímico». Tesis doct. Trabajo de Investigación, Universidad Nacional de Cuyo, 2010.
- [20] S.Davis. *Petrochemical industry overview*. Chemical Economics Handbook, 2011, pág. 170.
- [21] Masaaki Teramoto y col. «Ethylene ethane separation by facilitated transport membrane accompanied by permeation of aqueous silver nitrate solution». En: *Separation and Purification Technology* 28.2 (2002), págs. 117-124.
- [22] R.W. Thomas. *Industrial Chemistry*. Heinemann Educational Books, 1973, pág. 201.
- [23] «About the Author». En: *Handbook of Chemical Processing Equipment*. Ed. por Nicholas P. Cheremisinoff y Nicholas P. Cheremisinoff. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2000, pág. ix. ISBN: 978-0-7506-7126-2.
- [24] Nicholas P. Cheremisinoff y Nicholas P. Cheremisinoff. «Chapter 6 - Mechanical Separation Equipment». En: *Handbook of Chemical Processing Equipment*. Ed. por Nicholas P. Cheremisinoff y Nicholas P. Cheremisinoff. Butterworth-Heinemann, 2000, págs. 334-434. ISBN: 978-0-7506-7126-2.

- [25] Hao Jiang y col. «In Situ Hydrothermal Conversion of Silica Gel Precursors to Binderless Zeolite X Pellets for Enhanced Olefin Adsorption». En: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59.21 (2020), págs. 9997-10009.
- [26] Meha Rungta y col. «Membrane based ethylene ethane separation: The upper bound and beyond». En: *AIChE Journal* 59.9 (2013), págs. 3475-3489.
- [27] Rami Faiz y Kang Li. «Olefin-paraffin separation using membrane based facilitated transport-chemical absorption techniques». En: *Chemical engineering science* 73 (2012), págs. 261-284.
- [28] J. Chatt y L. A. Duncanson. «Olefin co-ordination compounds. Part III. Infrared spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes». En: *J. Chem. Soc.* (0 1953), págs. 2939-2947.
- [29] N. Colin Baird y Michael J. S. Dewar. «Ground States of σ -Bonded Molecules. IV. The MINDO Method and Its Application to Hydrocarbons». En: *The Journal of Chemical Physics* 50.3 (1969), págs. 1262-1274.
- [30] Manfred Bochmann. *Organometallics: complexes with transition metal-carbon [sigma]-bonds*. Oxford: Oxford University Press., 1994, pág. 96.
- [31] Ralph T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications, π complexation sorbents and applications*. John Wiley, Sons Ltd, 2003, págs. 157-190.
- [32] Edith M. Flanigen. «Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective. Introduction to Zeolite Science and Practice». En: ed. por H. van Bekkum y col. Vol. 137. Elsevier, 2001.
- [33] R.M.A. Roque-Malherbe. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press, 2007. ISBN: 9781420046762.
- [34] Douglas M. Ruthven. *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*. John Wiley & sons, 1984.
- [35] Jorg Karger, Douglas M. Ruthven y Doros N. Theodorou. «Elementary Principles of Diffusion». En: *Diffusion in Nanoporous Materials*. Cap. 1, págs. 1-24. ISBN: 9783527651276.
- [36] Jürgen Caro y col. «Microdynamics of methane, ethane and propane in ZSM-5 type zeolites». En: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 81 (10 1985), págs. 2541-2550.
- [37] D. E. Favre y col. «Direct Measurement of Intercage Hopping in Strongly Adsorbing Guest-Zeolite Systems». En: *Physical Review Letters* 81 (1998), págs. 5852-5855.

- [38] Thomas J. Barton y col. «Tailored Porous Materials». En: *Chemistry of Materials* 11.10 (1999), págs. 2633-2656.
- [39] Shan Jiang y col. «Molecular Dynamics Simulations of Gas Selectivity in Amorphous Porous Molecular Solids». En: *Journal of the American Chemical Society* 135.47 (2013), págs. 17818-17830.
- [40] Eddaoudi M y col. «Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage.» En: *Science*. 295.5554 (2002), págs. 469-72.
- [41] Jesse L.C. Rowsell y Omar M. Yaghi. «Metal–organic frameworks: a new class of porous materials». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 73.1 (2004), págs. 3-14.
- [42] P Renaud A. and Cartraud y A. Cointot. «Zeolitic properties of mixed hexacyanoferrates II: Adsorption isotherms and differential heats of adsorption of water vapour». En: *Journal of thermal analysis* 26.47 (2013), págs. 1572-8943.
- [43] Gosse Boxhoorn y col. «Cyanometallates: an underestimated class of molecular sieves». En: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (19 1985), págs. 1305-1307.
- [44] R.B. Bird, W.E. Stewart y E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A, 2002.
- [45] Stefano Brandani y Enzo Mangano. «The zero length column technique to measure adsorption equilibrium and kinetics: lessons learnt from 30 years of experience». En: *Adsorption* 27 (abr. de 2021), págs. 1-33.
- [46] J. Kärger y H. Pfeifer. «N.m.r. self-diffusion studies in zeolite science and technology». En: *Zeolites* 7.2 (1987), págs. 90-107.
- [47] Hellmut G Karge y Jens Weitkamp. *Adsorption and diffusion*. Vol. 7. Springer Science & Business Media, 2008. ISBN: 9783540739661.
- [48] R.M.A. Roque-Malherbe. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. 2007.
- [49] S. Brandani y E. Mangano. «The zero length column technique to measure adsorption equilibrium and kinetics: lessons learnt from 30 years of experience». En: *Adsorption* 27 (2021), págs. 319-351.
- [50] Kenneth Sing. «Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity». En: *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM* 54 (1982), págs. 2201-2218.

- [51] Theo Maesen y Bonnie Marcus. «Chapter 1 The zeolite scene—An overview». En: *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Ed. por H. van Bekkum y col. Vol. 137. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2001, págs. 1-9.
- [52] Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol y Kenneth Sing. «CHAPTER 13 - General Conclusions and Recommendations». En: *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Ed. por Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol y Kenneth Sing. London: Academic Press, 1999, págs. 439-447. ISBN: 9780125989206.
- [53] X. Hu y col. «Diffusion Mechanism of CO₂ in 13X Zeolite Beads.» En: *Adsorption* 20 (2014), págs. 121-135.
- [54] D. M. Ruthven y Z. Xu. «Diffusion of Oxygen and Nitrogen in 5A Zeolite Crystals and Commercial 5A Pellets». En: *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993), págs. 3307-3312.
- [55] A. Vidoni y D. M. Ruthven. «Diffusion of C₂H₆ and C₂H₄ in DDR Zeolite». En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012), págs. 1383-1390.
- [56] S. Brandani, J. Hufton y D. Ruthven. «Self-Diffusion of Propane and Propylene in 5A and 13X zeolite Crystals Studied by the Tracer ZLC Method». En: *Zeolites* 15 (1995), págs. 624-631.
- [57] D. M. Ruthven y P. Stapleton. «Measurement of liquid phase counter-diffusion in zeolites by the ZLC method». En: *Chem. Engng Sci.* 48 (1993), págs. 89-98.
- [58] S. Brandani. «Analytical Solution for ZLC Desorption Curves with Bi-porous Adsorbent Particles». En: *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996), págs. 3283-3288.
- [59] W. L. Duncan y K. P. Moller. «The effect of a crystal size distribution on ZLC experiments». En: *Chemical Engineering Science* 57.14 (2002), págs. 2641-2652.
- [60] F. Brandani. «Development and Application of the Zero Length Column (ZLC) Technique for Measuring Adsorption Equilibria.» Tesis doct. University of Maine, 2002.
- [61] Zhijuan Zhang y col. «Adsorption Equilibrium and Kinetics of CO₂ on Chromium Terephthalate MIL-101». En: *Energy and Fuels* 25 (ene. de 2011).
- [62] Canan Gucuyener y col. «Ethane/Ethene Separation Turned on Its Head: Selective Ethane Adsorption on the Metal-Organic Framework ZIF-7 through a Gate-Opening Mechanism». En: *Journal of the American Chemical Society* 132 (dic. de 2010), págs. 17704-6.
- [63] F. Brandani, D. M. Ruthven y C. G. Coe. «Measurement of Adsorption Equilibrium by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 1: Single-Component Systems.» En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), págs. 1451-1461.

- [64] F. Brandani y D. Ruthven. «Measurement of Adsorption Equilibria by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 2: Binary Systems». En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), págs. 1462-1469.
- [65] Helmut Mehrer. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Science, 2007.
- [66] Hubert Koller. «Diffusion in Nanoporous Materials. By Jörg Kärger, Douglas M. Ruthven and Doros N. Theodorou.» En: *Angewandte Chemie International Edition* 51.48 (2012), págs. 11939-11940.
- [67] José A. C. Silva, Francisco A. Da Silva y Alírio E. Rodrigues. «An Analytical Solution for the Analysis of Zero-Length-Column Experiments with Heat Effects». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40.16 (2001), págs. 3697-3702.
- [68] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford (GB)., 2003.
- [69] S. Brandani y D. M. Ruthven. «Analysis of ZLC Desorption Curves for Gaseous Systems.» En: *Adsorption* 2 (1996), págs. 133-143.
- [70] P. Guimaraes y col. «Diffusion of linear paraffins in silicalite studied by the ZLC method in the presence of CO₂». En: *Adsorption* 16 (2010), págs. 29-36.
- [71] D. M. Ruthven, S. Brandani y M. Eic. «Measurement of Diffusion in Microporous Solids by Macroscopic Methods.» En: *In Molecular Sieves - Science and Technology* 7 (2008), págs. 45-84.
- [72] S. Brandani y D. M. Ruthven. «Analysis of ZLC desorption curves for liquid systems». En: *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995), págs. 2055-2059.
- [73] Vici Valco. *Valco Home page*. <https://www.vici.com/>. Accessed: 2020-08-16. Valco Home page.
- [74] Horiba. *Horiba Home page*. online. Accessed: 2020-08-16.
- [75] National Institutes of Health. *Image Processing and Analysis in Java*. <https://imagej.nih.gov/ij/>.
- [76] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton y et al. Olson D.H. «Structure of synthetic zeolite ZSM5». En: *nature* 272.5652 (1978), págs. 437-438.
- [77] Alan Stewart. «An Introduction to Zeolite Molecular Sieves by Alan Dyer. Wiley, Chichester, 1988. 164 pages. ISBN 0471 91981 0». En: *Surface and Interface Analysis* 14.4 (1989), págs. 213-213.

- [78] G.G. Pace. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovacion Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, 2000. ISBN: 9789800016480.
- [79] Qinghua Li. «Colloidal Zeolites». Tesis doct. Lulea University of Technology. Sweden., 2002.
- [80] Ralph T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications, Zeolites and Molecular Sieves*. John Wiley, Sons Ltd, 2003, págs. 157-190.
- [81] Reinhold Haberlandt. «Transport processes in porous media: diffusion in zeolites». En: *Thin Solid Films* 330.1 (1998), págs. 34-45.
- [82] A. Goursot, V. Vasilyev y A. Arbuzyukov. «Modeling of Adsorption Properties of Zeolites: Correlation with the Structure». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 101.33 (1997), págs. 6420-6428.
- [83] Mousa Gougazeh y J.Ch. Buhl. «Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin». En: *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 15 (2014), págs. 35-42.
- [84] J.Ch. Buhl y col. «The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ^{29}Si MAS NMR». En: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 9.2 (1997), págs. 121-128.
- [85] P. Jacobs y col. *Introduction to zeolite Science and Practice. Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 2007, pág. 753.
- [86] Chaitanya A. Krishna y col. «Influence of the Methane Zeolite a Interaction Potential on the Concentration Dependence of Self Diffusivity». En: *Adsorption Science and Technology* 29.6 (2011), págs. 553-567.
- [87] Ilir A. Beta y col. «Dissociative adsorption of water in CaNaA zeolites studied by TG, DRIFTS and ^1H and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 79.1 (2005), págs. 69-78.
- [88] S. C. Larsen. «Nanocrystalline Zeolites and Zeolite Structures: Synthesis, Characterization, and Applications». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), págs. 18464-18474.
- [89] L. D. Rollmann, E. W. Valyocsik y R. D. Shannon. «Zeolite Molecular Sieves». En: *Inorganic Syntheses* 22 (2007), págs. 61-68.
- [90] A. A. Ismail y col. «Synthesis of nanosized ZSM-5 using different alumina sources». En: *Crystal Reserch and Technology* 41.2 (2006), págs. 145-149.

- [91] V. Vučelić y col. «An analysis of elementary processes of water desorption from zeolites of type a. Part. I. Zeolites with monovalent counterions: undefined». En: *Thermochimica Acta* 14.3 (1976), págs. 341-347.
- [92] V. Dondur y col. «An analysis of elementary processes of water desorption from zeolites of type a. Part II. Zeolites with bivalent counterions». En: *Thermochimica Acta* 14.3 (1976), págs. 349-356.
- [93] C. Colella. «Characterization Techniques of Glasses and Ceramics». En: Springer Berlin Heidelberg, 1999. Cap. Use of Thermal Analysis in Zeolite Research and Application, págs. 112-137.
- [94] Lilian I. Olvera y col. «Microporous polymers from superacid catalyzed polymerizations of fluoroketones with p-quaterphenyl: Synthesis, characterization, and gas sorption properties». En: *Polymer* 102 (2016), págs. 221-230.
- [95] Matthias Thommes y col. «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)». En: *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015), págs. 1051-1069.
- [96] S. L. Weitz y J. J. Potoff. «Effect of quadrupole moment on the phase behavior of binary mixtures containing ethene». En: *Fluid Phase Equilibria* 234 (2005), págs. 144-150.
- [97] Ch. Baerlocher y L. B. McCusker. *Database of Zeolite Structures*. <http://www.iza-structure.org/databases/>. Accessed: 2021-03-08.
- [98] R. W. Triebe, F. H. Tezel y K. C. Khulbe. «Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieve zeolites». En: *Gas Separation & Purification* 10.1 (1996), págs. 81-84.
- [99] Joseph J. Pluth y Joseph V. Smith. «Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of silicon, aluminum-ordered superstructure». En: *Journal of the American Chemical Society* 102.14 (1980), págs. 4704-4708.
- [100] Almudena García-Sánchez y col. «A Simulation Study of Alkanes in Linde Type A Zeolites». En: *Adsorption Science & Technology* 25.6 (2007). A Contribution on the Occasion of the 65th Birthday of Professor Władysław Rudziński, págs. 417-427.
- [101] Douglas M. Ruthven. «Diffusion in type A zeolites: New insights from old data». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 162 (2012), págs. 69-79.
- [102] C.G. Coe y R. Dewolfs et al. in: in: E.F. Vansant. *Gas Separation Technology*. Elsevier, Amsterdam, 1990.

- [103] D. Friedrich, E. Mangano y S. Brandani. «Automatic estimation of kinetic and isotherm parameters from ZLC experiments.» En: *Chemical Engineering Science*, 126, (2015), págs. 616-624.
- [104] Masoud Mofarahi y Seyyed Milad Salehi. «Pure and binary adsorption isotherms of ethylene and ethane on zeolite 5A». En: *Adsorption* 19 (2012), págs. 101-110.
- [105] Hiroyasu Furukawa y col. «The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks». En: *Science* 341.6149 (2013).
- [106] Ulku Kokçam-Demir y col. «Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal organic frameworks: design and applications». En: *Chem. Soc. Rev.* 49 (9 2020), págs. 2751-2798.
- [107] Noor Aljammal y col. «Flexibility in Metal Organic Frameworks: A Basic Understanding». En: *Catalysts* 9.512 (2019).
- [108] Mohamed Eddaoudi y col. «Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal Organic Carboxylate Frameworks». En: *Accounts of Chemical Research* 34.4 (2001), págs. 319-330.
- [109] Villegas Fernández Carpio, Granillo Vargas Hernández y Zuno Sánchez Cabrera. «Una revisión general de las estructuras metal orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica». En: 8 (2021), págs. 18-29.
- [110] David N. Bunck y William R. Dichtel. «Mixed Linker Strategies for Organic Framework Functionalization». En: *Chemistry – A European Journal* 19.3 (2013), págs. 818-827.
- [111] Qingqing Pang, Binbin Tu y Qiaowei Li. «Metal–organic frameworks with multicomponents in order». En: *Coordination Chemistry Reviews* 388 (2019), págs. 107-125.
- [112] Weigang Lu y col. «Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design». En: *Chem. Soc. Rev.* 43 (16 2014), págs. 5561-5593.
- [113] Alexander U. Czaja, Natalia Trukhan y Ulrich Müller. «Industrial applications of metal–organic frameworks». En: *Chem. Soc. Rev.* 38 (5 2009), págs. 1284-1293.
- [114] Lifeng Yang y col. «Energy-efficient separation alternatives: metal–organic frameworks and membranes for hydrocarbon separation». En: *Chem. Soc. Rev.* 49 (15 2020), págs. 5359-5406.
- [115] Honghan Fei y col. «Tandem Postsynthetic Metal Ion and Ligand Exchange in Zeolitic Imidazolate Frameworks». En: *Inorganic Chemistry* 52.7 (2013), págs. 4011-4016.

- [116] Surendar R Venna, Jacek B Jasinski y Moises A Carreon. «Structural evolution of zeolitic imidazolate framework 8». En: *Journal of the American Chemical Society* 132.51 (2010), págs. 18030-18033.
- [117] Anh L. T. Phan y col. «Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks». En: *Accounts of chemical research* 43 (2010), págs. 58-67.
- [118] Yu-Te Liao y col. «Synthesis of Mixed-Ligand Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8-90) for CO₂ Adsorption». En: *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 25.2 (2015), págs. 251-258.
- [119] Nilay Keser Demir y col. «Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 198.C (2014), págs. 291-300.
- [120] Joseph Zakzeski y col. «Catalytic oxidation of aromatic oxygenates by the heterogeneous catalyst Co ZIF 9». En: *Applied Catalysis A: General* 394.1 (2011), págs. 79-85.
- [121] Samiran Bhattacharjee y col. «Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications». En: *Catalysis Surveys from Asia* 18 (dic. de 2014), págs. 101-127.
- [122] Paula Barbosa y col. «Protonic Conductivity of Nanocrystalline Zeolitic Imidazolate Framework 8». En: *Electrochimica Acta* 153 (2015), págs. 19-27.
- [123] Yi-nan Wu y col. «Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework 8 for efficient arsenate removal». En: *Nanoscale* 6 (2 2014), págs. 1105-1112.
- [124] D. Fairen Jimenez y col. «Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF 8 Explored by Experiments and Simulations». En: *Journal of the American Chemical Society* 133.23 (2011), págs. 8900-8902.
- [125] K. S. Park y col. «Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks». En: *Proc. Natl. Acad. Sci* 103.27 (2006), págs. 10186-10191.
- [126] Md. Nordin y col. «Aqueous room temperature synthesis of zeolitic imidazole framework 8 (ZIF 8) with various concentrations of triethylamine». En: *RSC Advances* 4 (jul. de 2014), págs. 33292-33300.
- [127] Civan Avci. «Zeolitic imidazolate framework-8: control of particle size and shape and its self-assembly». Tesis doct. Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química, 2018.
- [128] Min Tu y col. «Rapid room temperature syntheses of zeolitic imidazolate framework (ZIF) nanocrystals». En: *Chem. Commun* 50 (87 2014), págs. 13258-13260.

- [129] J. Cravillon y col. «Rapid Room Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework». En: *Chem. Mater* 21.8 (2009), págs. 1410-1412.
- [130] S. Tanaka y col. «Size controlled Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF 8) Crystals in an Aqueous System at Room Temperature». En: *Chem. Lett* 41.8 (2012), págs. 1337-1339.
- [131] M. Zhu y col. «Room Temperature Synthesis of ZIF 8 The Coexistence of ZnO Nanoneedles». En: *Chem. Mater.* 23 (16 2011), págs. 3590-3592.
- [132] Aleksandra Schejn y col. «Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations». En: *CrystEngComm* 16 (21 2014), págs. 4493-4500.
- [133] Olga Karagiari y col. «Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers». En: *Journal of the American Chemical Society* 134.45 (2012). PMID: 23088345, págs. 18790-18796.
- [134] Crystallography Open Database (COD). ZIF-8. <http://www.crystallography.net/cod/>. Accessed: 2021-05-11.
- [135] Jianfeng Yao y col. «High-yield synthesis of zeolitic imidazolate frameworks from stoichiometric metal and ligand precursor aqueous solutions at room temperature». En: *CrystEngComm* 15 (18 2013), págs. 3601-3606.
- [136] Ming He y col. «Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 184 (2014), págs. 55-60.
- [137] Huifeng Zhang y col. «Hydrolysis and condensation of ZIF-8 in water». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 288 (2019), pág. 109568.
- [138] Barbara Hachula, Maria Nowak y Joachim Kusz. «Crystal and Molecular Structure Analysis of 2-Methylimidazole». En: *Journal of Chemical Crystallography* 40.3 (2010), págs. 201-206.
- [139] Yue Hu y col. «In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy». En: *Chem. Commun* 47 (47 2011), págs. 12694-12696.
- [140] Johan van den Bergh y col. «Understanding the Anomalous Alkane Selectivity of ZIF-7 in the Separation of Light Alkane/Alkene Mixtures». En: *Chemistry A European Journal* 17.32 (2011), págs. 8832-8840.
- [141] Ying Wu y col. «Adsorption and separation of ethane/ethylene on ZIFs with various topologies: Combining GCMC simulation with the ideal adsorbed solution theory (IAST)». En: *Chemical Engineering Science* 124 (2015), págs. 144-153.

- [142] Lars Heinke y col. «The options of interference microscopy to explore the significance of intracrystalline diffusion and surface permeation for overall mass transfer on nanoporous materials». En: *Adsorption* 13 (ago. de 2007), págs. 215-223.
- [143] P. Kortunov y col. «Sorption Kinetics and Intracrystalline Diffusion of Methanol in Ferriterite: An Example of Disguised Kinetics». En: *Adsorption* 11 (jul. de 2005), págs. 235-244.
- [144] J Kärger, J Caro y J Caro. «Intracrystalline self-diffusion of methane in 5A molecular sieves». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 52.3 (1975), págs. 623-625.
- [145] «Mechanism of CO₂ adsorption on Mg/DOBDC with elevated CO₂ loading». En: *Fuel* 181 (2016), págs. 340-346.
- [146] Yiming Zhang y col. «Highly selective adsorption of ethylene over ethane in a MOF featuring the combination of open metal site and pi complexation». En: *Chem. Commun* 51 (13 2015), págs. 2714-2717.
- [147] Mircea Dinca y col. «Hydrogen Storage in a Microporous Metal Organic Framework with Exposed Mn₂⁺ Coordination Sites». En: *Journal of the American Chemical Society* 128.51 (2006), págs. 16876-16883.
- [148] Christopher Campbell y col. «A Transferable Model for Adsorption in MOFs with Unsaturated Metal Sites». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.1 (2017), págs. 441-458.
- [149] Mikhail S. Nechaev, Víctor M. Rayón y Gernot Frenking. «Energy Partitioning Analysis of the Bonding in Ethylene and Acetylene Complexes of Group 6, 8, and 11 Metals:(Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Cu, Ag, Au)». En: *The Journal of Physical Chemistry A* 108.15 (2004), págs. 3134-3142.
- [150] S. S. Y. Chui y col. «A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n». En: *Science* 283.5405 (1999), págs. 1148-1150.
- [151] Elena García-Pérez y col. «Identification of Adsorption Sites in Cu-BTC by Experimentation and Molecular Simulation». En: *Langmuir* 25.3 (2009), págs. 1725-1731.
- [152] Myunghyun Paik Suh y col. «Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks». En: *Chemical Reviews* 112.2 (2012), págs. 782-835.
- [153] Nak Cheon Jeong y col. «Coordination-Chemistry Control of Proton Conductivity in the Iconic Metal–Organic Framework Material HKUST-1». En: *Journal of the American Chemical Society* 134.1 (2012), págs. 51-54.
- [154] J. Getzschmann y col. «Methane Storage Mechanism in the Metal-Organic Framework (Cu₃(btc)₂): An In Situ Neutron Diffraction Study». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 136 (2010), págs. 50-58.

- [155] J.Y. Lee y col. «Microporous Metal Organic Frameworks with High Gas Sorption and Separation Capacity». En: *Advanced Functional Materials* 17.8 (2007), págs. 1255-1262.
- [156] Qing Min Wang y col. «Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 55.2 (2002), págs. 217-230.
- [157] Luc Alaerts y col. «Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal Organic Framework [Cu₃(btc)₂]». En: *Chemistry A European Journal* 12.28 (2006), págs. 7353-7363.
- [158] Klaus Schlichte, Tobias Kratzke y Stefan Kaskel. «Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal organic framework compound CU₃(BTC)₂». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (ago. de 2004), págs. 81-88.
- [159] Hao Li y col. «Microporous Metal–Organic Framework with Dual Functionalities for Efficient Separation of Acetylene from Light Hydrocarbon Mixtures». En: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7.5 (2019), págs. 4897-4902.
- [160] N. Rosenbach y col. «Diffusion of Light Hydrocarbons in the Flexible MIL-53(Cr) Metal–Organic Framework: A Combination of Quasi-Elastic Neutron Scattering Experiments and Molecular Dynamics Simulations». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.26 (2014), págs. 14471-14477.
- [161] N. A. Ramsahye y col. «Adsorption and Diffusion of Light Hydrocarbons in UiO-66(Zr): A Combination of Experimental and Modeling Tools». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.47 (2014), págs. 27470-27482.
- [162] Bhaskarjyoti Borah, Hongda Zhang y Randall Q. Snurr. «Diffusion of methane and other alkanes in metal-organic frameworks for natural gas storage». En: *Chemical Engineering Science* 124 (2015), págs. 135-143.
- [163] Panagiotis Krokidas y col. «Molecular Simulation Studies of the Diffusion of Methane, Ethane, Propane, and Propylene in ZIF-8». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.48 (2015), págs. 27028-27037.
- [164] Hartmann M y col. «Adsorptive separation of isobutene and isobutane on Cu₃(BTC)₂». En: *Langmuir* 24.16 (2008), págs. 8634-42.
- [165] Timothy M. Nicholson y Suresh K. Bhatia. «Role of Electrostatic Effects in the Pure Component and Binary Adsorption of Ethylene and Ethane in Cu Tricarboxylate Metal-Organic Frameworks». En: *Adsorption Science & Technology* 25.8 (2007), págs. 607-619.
- [166] M. Jorge, Nabil Lamia y A. Rodrigues. «Molecular simulation of propane/propylene separation on the metal organic framework CuBTC». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 357 (2010), págs. 27-34.

- [167] V Krungleviciute y col. «Argon adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ metal organic framework». En: *Langmuir* 23.6 (2007), págs. 3106-3109.
- [168] V. Krungleviciute y col. «Kinetics and equilibrium of gas adsorption on RPM1 Co and CuBTC metal organic frameworks: Potential for gas separation applications». En: *AIChE Journal* 54.4 (2008), págs. 918-923.
- [169] Aleksey Vishnyakov y col. «Nanopore Structure and Sorption Properties of CuBTC Metal Organic Framework». En: *Nano Letters* 3.6 (2003), págs. 713-718.
- [170] C. Basolite C 300 produced by BASF Basolite. *Sigma-Aldrich: Saint Louis, MO, USA, 2012*. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/688614>.
- [171] Qing Min Wang y col. «Metallo organic molecular sieve for gas separation and purification». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 55.2 (2002), págs. 217-230.
- [172] Kasra Pirzadeh y col. «Electrochemical synthesis, characterization and application of a microstructure $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ metal organic framework for CO_2 and CH_4 separation». En: *Korean Journal of Chemical Engineering* 35 (feb. de 2018).
- [173] Marina Knyazeva y col. «Methane Adsorption on Cu-BTC110 Metal-Organic Framework». En: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 64 (dic. de 2019), págs. 1507-1512.
- [174] Yingwei Li y Ralph T. Yang. «Hydrogen storage in metal organic and covalent organic frameworks by spillover». En: *AIChE Journal* 54.1 (2008), págs. 269-279.
- [175] Timothy M. Nicholson y Suresh K. Bhatia. «Electrostatically Mediated Specific Adsorption of Small Molecules in Metallo-Organic Frameworks». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 110.49 (2006), págs. 24834-24836.
- [176] Hui Wu y col. «Adsorption Sites and Binding Nature of CO_2 in Prototypical Metal Organic Frameworks: A Combined Neutron Diffraction and First Principles Study». En: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1.13 (2010), págs. 1946-1951.
- [177] Junmin Li y col. «Separation of CO_2/CH_4 and CH_4/N_2 mixtures using MOF 5 and $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ». En: *Journal of Energy Chemistry* 23.4 (2014), págs. 453-460.
- [178] Ralph T. Yang. «Gas Separation by Adsorption Processes». En: ELSEVIER, 1987. Cap. Introductory Remarks, págs. 1-8.
- [179] Jörg Kärger, Douglas M. Ruthven y Doros N. Theodorou. *Diffusion in Nanoporous Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

- [180] Yanfeng Yue, Pasquale F. Fulvio y Sheng Dai. «Hierarchical Metal–Organic Framework Hybrids: Perturbation-Assisted Nanofusion Synthesis». En: *American Chemical Society* 48.12 (2015), págs. 3044-3052.
- [181] Sora Choi y col. «Isotropic and Anisotropic Growth of Metal Organic Framework (MOF) on MOF: Logical Inference on MOF Structure Based on Growth Behavior and Morphological Feature». En: *J. Am. Chem. Soc* 138.43 (2016), págs. 14434-14440.
- [182] Furukawa S y col. «Heterogeneously hybridized porous coordination polymer crystals: fabrication of heterometallic core shell single crystals with an in-plane rotational epitaxial relationship.» En: *Angew Chem Int Ed Engl.* 48.10 (2009), págs. 1766-70.
- [183] Deng H y col. «Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks.» En: *Science* 336.6084 (2012), págs. 1018-23.
- [184] Xinyang Yin y Xueyi Zhang. «Hierarchical metal–organic frameworks constructed from intergrowth for the adsorption of light hydrocarbons». En: *Mater. Chem. Front.* 4 (10 2020), págs. 3057-3062.
- [185] Lik H. Wee y col. «1D-2D-3D Transformation Synthesis of Hierarchical Metal–Organic Framework Adsorbent for Multicomponent Alkane Separation». En: *Journal of the American Chemical Society* 139.2 (2017), págs. 819-828.
- [186] F. Brandani y col. «Measurement of Henry Constants and Equilibrium Isotherms by the ZLC Technique.» En: *Fundamentals of Adsorption* 7 (2002), págs. 21-28.
- [187] S. Brandani. «A Simple Graphical Check of Consistency for Zero Length Column Desorption Curves.» En: *Chem. Eng. Technol.*, 39 (2016), págs. 1194-1198.
- [188] B. Widom. «Some Topics in the Theory of Fluids». En: *The Journal of Chemical Physics* 39.11 (1963), págs. 2808-2812. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1734110>.
- [189] David Dubbeldam y col. «RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials». En: *Molecular Simulation* 42.2 (2016), págs. 81-101. eprint: <https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1010082>.
- [190] Ch. Baerlocher y L. B. McCusker. *Database of Zeolite Structures*. <http://www.iza-structure.org/databases/>. Accessed: 2021-03-08.
- [191] Douglas Ruthven, R. Derrah y Kevin Loughlin. «Diffusion of Light Hydrocarbons in 5A Zeolite». En: *Canadian Journal of Chemistry* 51 (feb. de 1973), págs. 3514-3519.

- [192] Devang Dasani y col. «Laboratory-Scale Investigation of Sorption Kinetics of Methane/Ethane Mixtures in Shale». En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.36 (2017), págs. 9953-9963.
- [193] L. Garcia y col. «Synthesis and Granulation of a 5A Zeolite-Based Molecular Sieve and Adsorption Equilibrium of the Oxidative Coupling of Methane Gases». En: *Journal of Chemical & Engineering Data* 62.4 (2017), págs. 1550-1557.
- [194] P.E. García y col. «Identification of Adsorption Sites in Cu-BTC by Experimentation and Molecular Simulation». En: *Langmuir* 25 (2009).
- [195] Almudena García-Sánchez y col. «A Simulation Study of Alkanes in Linde Type A Zeolites». En: *Adsorption Science & Technology* 25.6 (2007), págs. 417-427.
- [196] Jichang Liu y col. «Synthesis of hierarchical 5A zeolites to improve the separation efficiency of n-paraffins». En: *Adsorption Science & Technology* 37.5-6 (2019), págs. 530-544.
- [197] D. M. Ruthven y R. I. Derrah. «Transition state theory of zeolitic diffusion. Diffusion of CH₄ and CF₄ in 5A zeolite». En: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 68 (0 1972), págs. 2332-2343.
- [198] Seda Keskin y col. «Testing the Accuracy of Correlations for Multicomponent Mass Transport of Adsorbed Gases in Metal-Organic Frameworks: Diffusion of H₂/CH₄ Mixtures in CuBTC». En: *Langmuir* 24.15 (2008), págs. 8254-8261.
- [199] Stefan Schlayer y col. «X-Nuclei NMR Self-Diffusion Studies in Mesoporous Silica Foam and Microporous MOF CuBTC». En: *Materials* 5.4 (2012), págs. 617-633.
- [200] M. Wehring y col. «Self-Diffusion Studies in CuBTC by PFG NMR and MD Simulations». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 114.23 (2010), págs. 10527-10534.
- [201] S. A. Prabhudesai y col. «Molecular dynamics simulation studies on ethane and acetylene mixture in CuBTC metal organic framework». En: *AIP Conference Proceedings* 1591.1 (2014), págs. 1300-1302.
- [202] Masoud Mofarahi y Fatemeh Gholipour. «Gas adsorption separation of CO₂ and CH₄ system using zeolite 5A». En: *Microporous and Mesoporous Materials* 200 (2014), págs. 1-10.