UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

"ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE METANO SOBRE MALLAS MOLECULARES DE CARBONO EN FASE GAS."

TESIS

Para obtener el grado de

INGENIERO QUIMICO

Presenta

NAVARRETE FRANCO JESUS ANTONIO

Director de tesis

DR. FEDERICO JESÚS JIMÉNEZ CRÚZ

Asesor

Mtro. VICTOR HUGO VILLAR MARIN

Asesor

M. en I. ALEJANDRO JUVENAL GUZMÁN GÓMEZ

CD.MX. 2025

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos:

“El éxito es la habilidad de ir de fracaso en fracaso sin perder el entusiasmo.” - Winston Churchill.

Para todos aquellos que siempre tuvieron fe en mí. El más sincero de mis agradecimientos.

-INDICE:

Tabla de contenido

I.) INTRODUCCIÓN 1

II.) MARCO TEÓRICO 1

III.) PLANTAMIENTO DEL PROBLEMA 34

IV.) HIPOTESIS 37

V.) OBJETIVO GENERAL 37

VI.) OBJETIVOS PARTICULARES 37

VII.) METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 38

VIII.) RESULTADOS 54

IX.) ANÁLISIS COMPARATIVO DE RESULTADOS 59

X.) CONCLUSIONES 71

XI.) GLOSARIO DE TERMINOS 72

XII.) LISTA DE FIGURAS 73

XIII.) LISTA DE TABLAS 75

XIII.) BIBLIOGRAFIA 75

Referencias 75

I.) INTRODUCCIÓN

Tras varios años desde que comenzó la recuperación mejorada en pozos petroleros, PEMEX comienza a utilizar una técnica de estimulación con gas inerte (N_2) para mejorar el rendimiento de la extracción de crudo y gas natural. La estimulación es efectiva, pero tiene una desventaja notable, y es que aumenta la concentración de nitrógeno molecular en la composición final del gas recuperado de los pozos estimulados. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Con la problemática latente, PEMEX presenta en una lista de necesidades, el requerimiento de una solución tecnológica económicamente viable, que pueda montarse y operar in situ del pozo contaminado. El Instituto Mexicano del Petróleo, estudió una propuesta para resolver el problema de contaminación, mediante un proceso de pressure swing adsorption (PSA), empacando las torres operativas con tamices moleculares que generan adsorción selectiva hacia el gas metano y gran rechazo de nitrógeno. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Existen diversos estudios que demuestran la efectividad alcanzada por los procesos cíclicos de adsorción/desorción, utilizados actualmente tanto en la industria del petróleo, como en la farmacéutica y alimentaria, entre otras.

Las altas concentraciones de gases inertes como nitrógeno (N_2), derivados del azufre (SO_X), u óxidos de carbono (CO_X), minimizan la capacidad calorífica en la combustión del gas natural.

Para evitar mermas en la calidad del combustible que infrinjan los estatutos de la norma oficial mexicana NOM-001-SECRE-2010. Es requerido un proceso purificante de contaminantes, de entre los varios existentes.

II.) MARCO TEÓRICO

1. TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS

La separación y purificación de corrientes gaseosas son procesos que aprovechan las diferencias de las propiedades físicas en los componentes y que, mediante operaciones unitarias básicas, en

las que se produce una transferencia de materia, la cual puede ser provocada por cambios en la temperatura, presión o composición, y que da como resultado la separación de los componentes de una mezcla en sus componentes puros. En la separación también pueden implicarse otras variables como flujos entrantes y o barreras físicas. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Las operaciones unitarias de purificación tienen relevancia industrial, ya que la eliminación de compuestos no deseados conduce a la purificación de estas. Se describen a continuación algunas de ellas.

1.1 ABSORCIÓN

La absorción es una operación unitaria de transferencia de materia que consiste en poner una mezcla de gas en contacto íntimo con un líquido, para que éste disuelva determinados componentes indeseados de la mezcla, quedando así libre de los mismos. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

La absorción puede ser física o química dependiendo si se disuelve en el líquido absorbente o si reacciona con él, dando paso a un nuevo compuesto químico.

Uno de los ejemplos más comunes de absorción reactiva es la absorción del dióxido de carbono (CO_2) en una solución acuosa de mono etanolamina (MEA) en este proceso, el CO_2 se elimina de un flujo de gas al reaccionar químicamente con la MEA para formar un carbamato, lo que facilita la captura del CO_2. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

$$CO_2 + 2MEA \leftrightarrow MEA_2CO_2 + H_2O$$

Cuando un componente en una mezcla gaseosa es transferido a una fase líquida (disolvente), se conoce como absorción. Para que se lleve a cabo, el área superficial gas-líquido debe ser amplia; además, la solubilidad y la difusividad del componente gaseoso en el disolvente debe ser elevada. Sin embargo, la separación por absorción también tiene algunas limitaciones ya que puede requerir el uso de grandes volúmenes de líquido absorbente, lo que puede aumentar los costos operativos. Además, el diseño y la optimización de una columna de absorción requieren consideraciones

técnicas y experiencia en ingeniería de procesos. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

FIG. 1 COLUMNA DE ABSORCIÓN.

Las aplicaciones más comunes de la absorción están presentes en:

- La eliminación de gases ácidos (H_2S, CO_2, SO_2). [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]
- Tecnologías de endulzamiento de gas mediante distintas corrientes (agua a presión, solución de NaOH o soluciones de alcanolaminas como la etanolamina). [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]
- La separación de hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno y xileno) de los gases de coquizadora mediante aceites minerales. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]
- Purificación de gas natural, la separación gaseosa por absorción se utiliza para la eliminación de contaminantes, como dióxido de carbono CO_2 y azufre. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

La absorción es una técnica de separación ampliamente utilizada en la industria de purificación de gases y recuperación de componentes valiosos debido a su amplio intervalo de operación.

1.2 DESTILACIÓN CRIOGÉNICA

El proceso de destilación criogénica utiliza, como mecanismo de separación, la diferencia entre los puntos de ebullición encontrados en mezclas de componentes gaseosos. Al enfriar la corriente, se logra la separación mediante condensación y la obtención de productos de alta pureza. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Este proceso se utiliza para diversas aplicaciones, tales como la separación del aire para la obtención de oxígeno O_2, nitrógeno N_2 y argón Ar, helio He, así como en la separación de gases específicos en la industria del gas natural, entre otras aplicaciones industriales. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Las corrientes que se alimentan a una torre de destilación criogénica deben ser previamente tratadas para eliminar componentes indeseables, tales como trazas de agua, filtrar las corrientes con el fin de eliminar cualquier impureza sólida, presurizar la mezcla de gases con el objetivo de facilitar el enfriamiento y mejorar la separación.

Para la separación del aire y de algunos componentes derivados del petróleo, la destilación criogénica ha demostrado efectividad con un rendimiento superior al 90% en separación de gases contaminantes. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

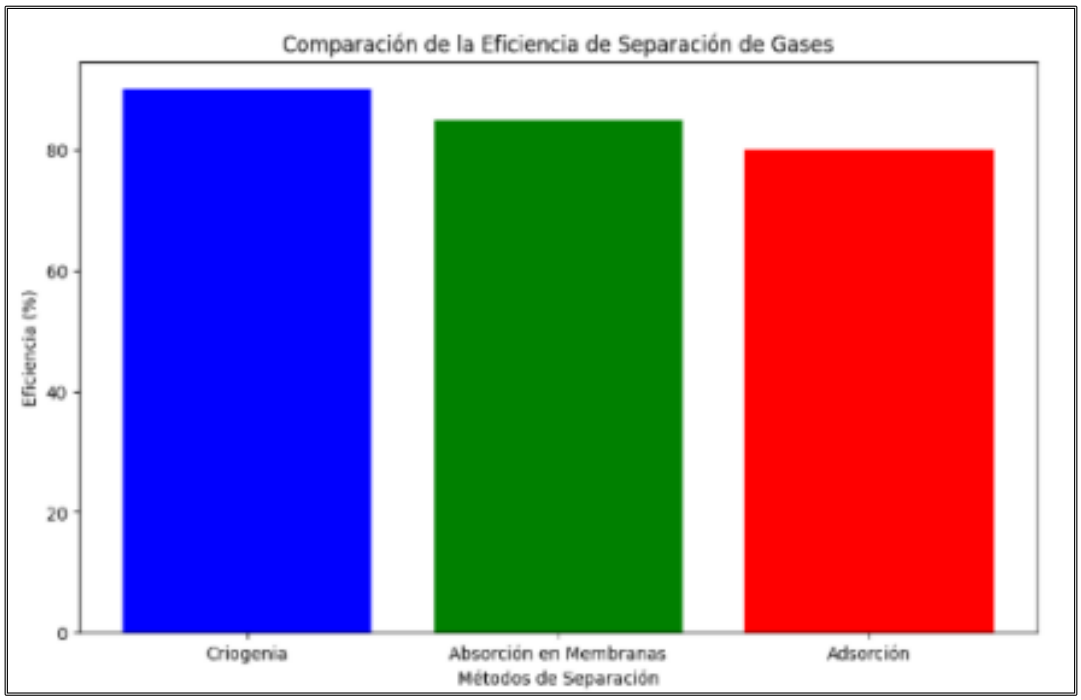


FIG 2 HISTOGRAMA COMPARATIVO DE LAS EFICIENCIAS DE SEPARACIÓN.

El proceso criogénico, o denominado también el congelamiento ultra frío, es una técnica utilizada para enfriar materiales a temperaturas extremadamente bajas, como la temperatura de ebullición del nitrógeno (-195.79 °C) e incluso inferiores. Para lograr estas temperaturas se usan diversos productos, siendo los más conocidos el nitrógeno y el helio. La remoción del nitrógeno del gas natural es un proceso difícil y costoso, incluso más difícil y costoso que la remoción del CO_2. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

FIG. 3 TORRE DE DESTILACIÓN CRIOGÉNICA AL VACÍO.

1.3 ADSORCIÓN

Un proceso de separación basado en la adsorción consta de dos etapas fundamentales: adsorción en la que una especie gaseosa es adsorbida de forma preferente por el adsorbente, y regeneración o desorción, en la que el adsorbente es regenerado para ser usado nuevamente.

La adsorción puede definirse como un método de separación, tanto químico (Quimi adsorción) como físico (fisio adsorción). Ambas operaciones han sido estudiadas y utilizadas en profundidad. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**] Cuando se realiza una operación de adsorción, las moléculas que son afín al compuesto adsorbente, interactúan de tal forma que son adheridas en los microporos que conforman a los materiales adsorbentes.

La adsorción es un proceso exotérmico, por lo que la aplicación de temperatura afecta de forma negativa el rendimiento del proceso. De forma inversa, aumentar presión interna del sistema de adsorción mejorará la operación, el ΔP incrementa la fijación de las moléculas en los sitios activos disponibles. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

FIG. 4 SISTEMA PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA).

Ningún sector industrial carece de un proceso de purificación. Para algunos productos como el gas natural, la adsorción resulta un tratamiento conveniente. Esto debido a su alto índice de separación en relación con el bajo costo inversión.

El proceso de adsorción física resulta atractivo debido a su bajo costo energético, y a la capacidad de reacondicionar el material adsorbente para una operación continua y libre de emisiones a la atmósfera. Algunas limitaciones son el costo del adsorbente y la capacidad de procesamiento. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

En ambos tipos de adsorción, existe un principio de transferencia de masa, en el cual, las moléculas seleccionadas son atraídas hacia un sitio activo en el microporo del material adsorbente. El tipo de operación varía según las necesidades. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Característica	Fisisorción	Quimisorción
Naturaleza de la interacción.	Interacciones débiles (fuerzas de Van der Waals).	Interacciones fuertes (enlace químico).
Dependencia de la temperatura [T].	Favorecida a bajas temperaturas: disminuye con el aumento de la temp.	Favorecida por las altas temperaturas, debido a la energía necesaria para formar el enlace.
Selectividad.	Poca o ninguna selectividad: Casi cualquier molécula puede ser adsorbida si las condiciones son adecuadas.	Altamente selectiva; solo ciertas moléculas puedes reaccionar químicamente con la superficie adsorbente.
Reversibilidad.	Las moléculas adsorbidas son comúnmente desorbidas con facilidad.	Generalmente irreversible, esto se debe a la gran energía necesaria para romper un enlace químico.
Aplicaciones comunes.	Adsorción de gases en solidos porosos; almacenamiento y purificación de gases.	Catalizadores heterogéneos, reacciones químicas en superficies y sensores químicos.

TABLA 1 DIFERENCIAS ENTRE ADSORCIÓN FÍSICA Y QUÍMICA. [**¡ERROR! NO SE ENCUENTRA EL ORIGEN DE LA REFERENCIA.**]

La desorción es el proceso inverso y complementario de la adsorción en la que el material adsorbente llega a un límite, al saturar de moléculas los sitios activos, por lo que se debe realizar una purga de adsorbato (gas adsorbido) con la caída de presión o el aumento de la temperatura, incluso realizando un arrastre con flujo de gas, usualmente N_2 o CO_2.

La caída de presión genera un efecto debilitador en las fuerzas de atracción entre la molécula de metano y la superficie del microporo, lo que estimula el proceso de desorción. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

El incremento de la temperatura en el sistema de adsorción genera un estado de excitación en las partículas del gas, aumentando su energía cinética, por lo que las fuerzas de coerción entre el adsorbato y la superficie adsorbente se debilitan, fomentando la desorción.

Aplicar un flujo de pateo y arrastrar el adsorbato, se reduce su concentración en la fase gaseosa cerca del adsorbente. Esto mantiene un gradiente de concentración que favorece la desorción continua. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

La regeneración de adsorbente permite su uso en operaciones posteriores y puede realizarse con diversos factores, como cambios en la temperatura, presión, concentración o la introducción de un agente desorbente (gas acarreador).

En la fase de desorción o regeneración del adsorbente se extraen las sustancias que han sido separadas previamente. El componente eliminado por adsorción de una mezcla gaseosa o líquida puede ser el producto, pero también puede ser una impureza.

FIG. 5 CICLO ADSORCIÓN/DESORCIÓN.

Torre de empacada

Un método usado comúnmente para la separación por adsorción de compuestos gaseosos, es llevarla a cabo en torres de adsorción en línea, los cuales están compuestas por torres cilíndricas rellenas o "empacadas" con material adsorbente, con la finalidad de hacer pasar un fluido a través del lecho fijo a una velocidad constante. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Los equipos deben contar con instrumentos necesarios para la operación en el intervalo de temperaturas y de presión para que el proceso sea favorable, no requiere de revestimientos ni uniones especiales, exceptuando una barrera adiabática, en forma de enchaquetado como tela de fibra de vidrio, para evitar mermas energéticas. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

FIG. 6 TORRE DE ADSORCIÓN EN ESTADO FUNCIONAL (ESCALA MICRO).

1.4 SEPARACIÓN POR MEMBRANAS

La separación por membranas es un proceso físico de separación que utiliza barreras semipermeables para separar componentes o contaminantes presentes en una corriente de fluido. Estas membranas permiten el paso selectivo de ciertas moléculas o iones mientras retienen o rechazan otros, lo que resulta en la separación de los componentes deseados. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Este proceso de separación se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, desde la purificación de agua, hasta la separación de gases. Esto debido a su bajo consumo energético y asequibles condiciones de operación, que otorgan rentabilidad a la purificación, además, los sistemas de separación por membranas son generalmente más compactos y modulares en comparación con otros equipos de separación, esto permite una mayor flexibilidad en el diseño y la implementación en procesos, lo que genera ahorros en términos de espacio, inversión inicial y costos de instalación.

Existe una gran variedad de tecnologías que aplican la purificación con membranas como método de operación, entre las cuales destacan:

- Microfiltración:

  En este método, se utilizan membranas selectivas que contienen poros de entre 0.1 y 10 micrómetros. Este método permite la eliminación de partículas grandes, bacterias y sólidos en suspensión. Se utiliza principalmente en la separación de jugos y jarabes, retirar bacterias de productos lácteos, tratamiento de aguas residuales y la separación celular [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

- Ósmosis Inversa:

  La ósmosis inversa es un proceso de separación por membranas que utiliza alta presión para forzar el paso de agua a través de una membrana semipermeable, eliminando sales disueltas, virus y bacterias. El tamaño de partícula eliminado es de aprox. 0,0001 a 0,001 micras.

  Principalmente es utilizado para la desalinización del agua para generar H_2O de ultra alta pureza (UAP). [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

- Adsorción por membrana:

  Este método combina la adsorción y la separación por membranas. Se utilizan membranas con una capa activa que contiene adsorbentes selectivos, como carbones activados o zeolitas, que capturan los componentes gaseosos mientras permiten el paso del resto de los gases. La

desorción posterior permite la regeneración de la membrana y la recuperación de los componentes capturados. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

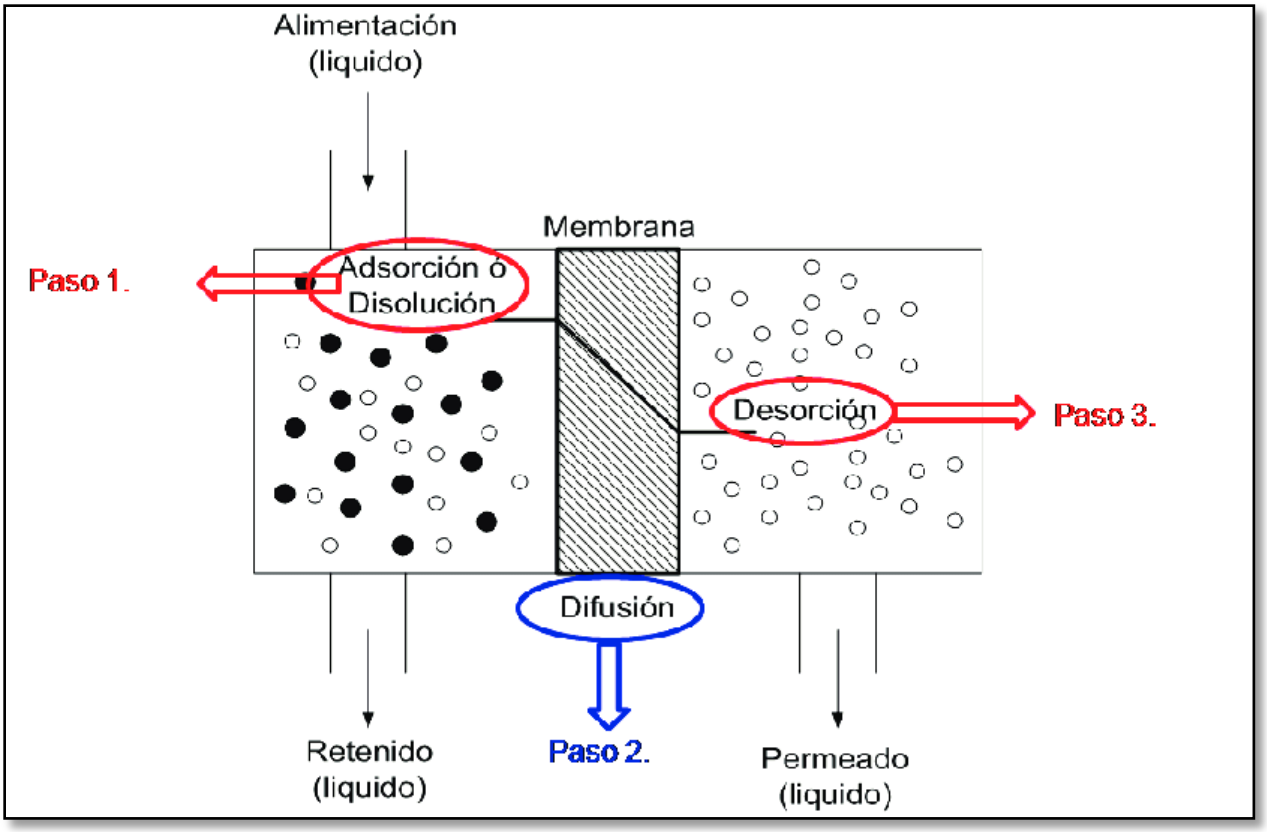


FIG. 7 PROCESO DE ADSORCIÓN CON MEMBRANA, AYUDA GRAFICA.

2. MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS A LA ADSORCIÓN

Actualmente se conocen diversos modelos que describen con alta fidelidad procesos de adsorción. La adsorción es un fenómeno complejo que involucra la interacción entre un adsorbato (sustancia adsorbida) y un adsorbente (material sólido que realiza la adsorción). Existen varios modelos matemáticos que se utilizan para describir y predecir el comportamiento de la adsorción.

Para mejorar la precisión de cualquier predicción matemática de un fenómeno físico o químico, se requieren parámetros intrínsecos y aparentes adecuados que generen ecuaciones que describan fielmente el proceso. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

A continuación, se presentan algunos de los modelos más comunes en la predicción de sistemas de separación por adsorción física mediante la construcción de curvas de ruptura para cada serie de datos.

2.1 MODELO IDEAL (ISOTERMA DE LANGMUIR)

Este modelo cinético supone que, en condiciones de equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción son iguales. Esto indica que la cantidad de moléculas adsorbidas se mantiene constante, además, sugiere que cada sitio activo contiene solo una molécula de adsorbato, que todos los sitios son energéticamente equivalentes y que no existe interacción entre las moléculas de adsorbato.

El modelo de Langmuir [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**] se describe mediante una isoterma de adsorción, que es una relación matemática entre la concentración del adsorbato en fase líquida o gaseosa y la cantidad adsorbida en el adsorbente a una temperatura y presión constante. La isoterma de adsorción de Langmuir se expresa de la siguiente manera:

$$q = \frac{q_s * K * C}{1 + (K * C)}$$

Donde:

- q es la concentración adsorbida del gas [=] mol gas/kg adsorbente.
- C es la presión parcial del gas [=] atm.
- q_s es la concentración adsorbida correspondiente a la saturación [=] mol gas/kg adsorbente
- K es la constante de adsorción [=] atm^{-1}

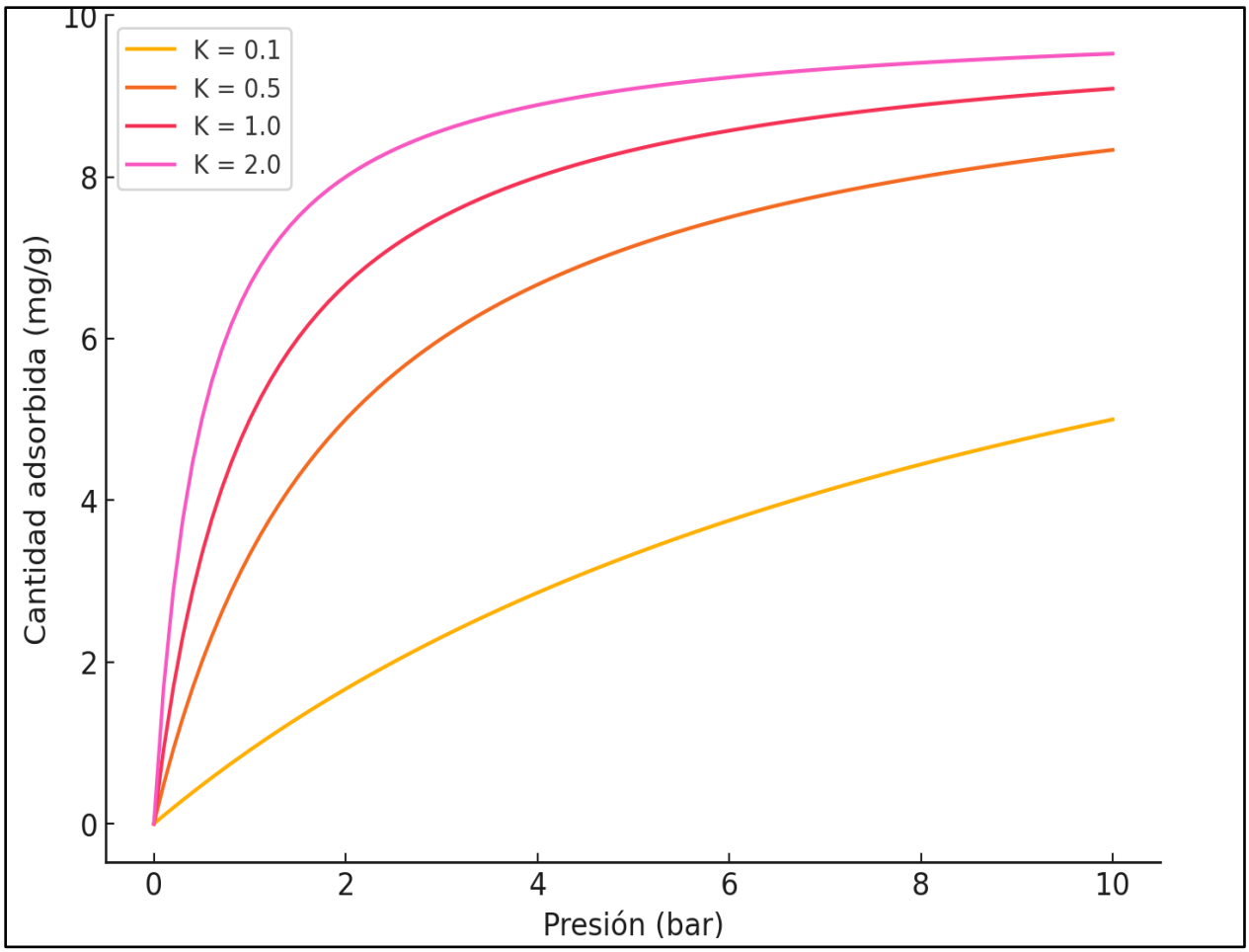


FIG. 8 CURVAS DE LANGMUIR, VARIANDO LA CONSTANTE K, MOSTRANDO BAJA, MEDIA Y ALTA AFINIDAD. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

2.2 MODELO DE FREUNDLICH

Este modelo basa sus características principales suponiendo superficies heterogéneas, los sitios con mayor energía se saturan primero, mientras que los de menor energía se van ocupando progresivamente. A diferencia del modelo ideal, no asume la saturación, quiere decir que no supone un límite superior para la cantidad adsorbida. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

La adsorción se lleva a cabo de forma no lineal, lo que se refleja en el término $C^{1/n}$, cuando n > 1, la adsorción es más favorable; cuando n < 1, la adsorción es menos eficiente. La ecuación que describe el comportamiento se escribe como se muestra:

$$q = K_f * C^{\frac{1}{n}}$$

Donde:

- q es la concentración adsorbida del gas [=] mol gas/kg adsorbente.
- C es la presión parcial del gas [=] atm.
- Kf es la constante de Freundlich, que representa la capacidad relativa de adsorción [=] mol/kg*atm.

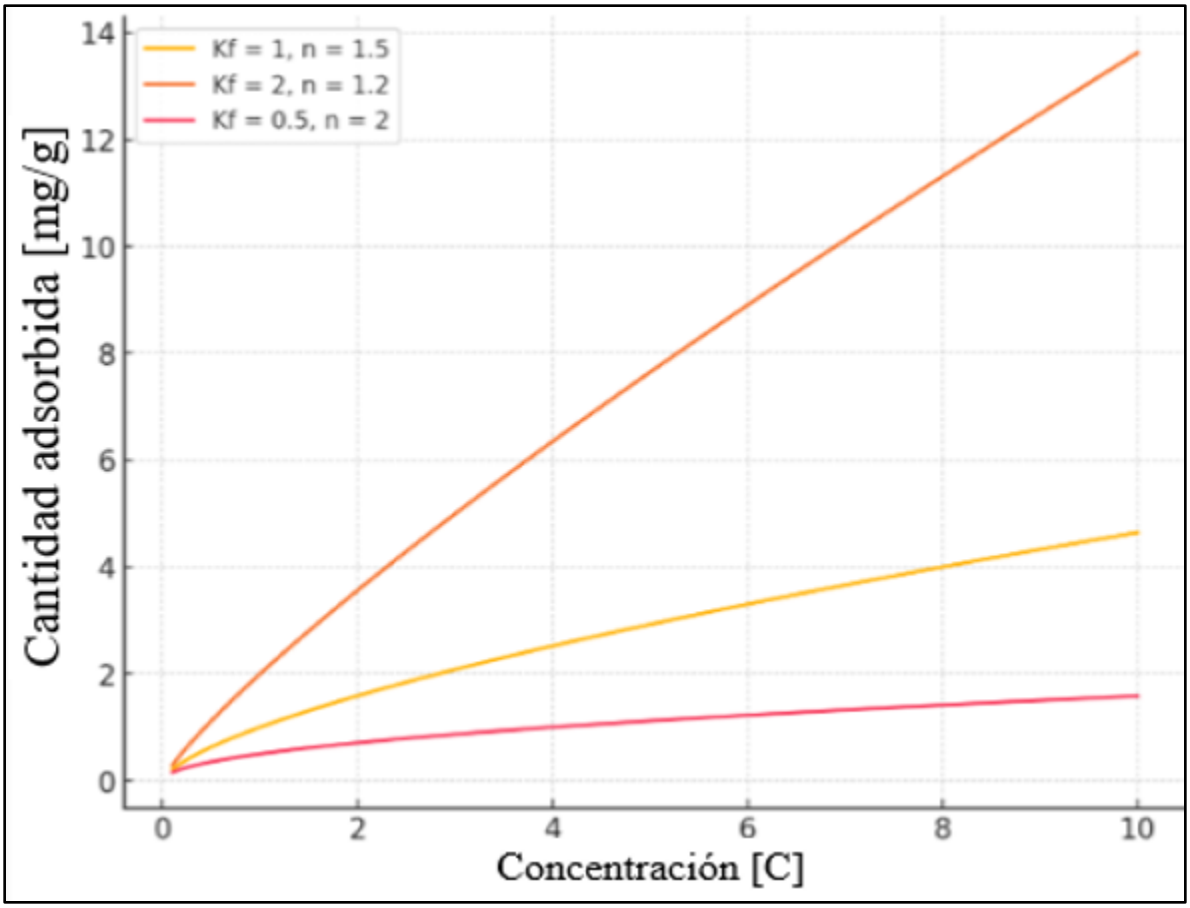


FIG. 9 CURVAS DE FREUNDILICH VARIANDO LA CONSTANTE KF & N, MOSTRANDO BAJA, MEDIA Y ALTA AFINIDAD.

2.3 MODELO DE BET (Brunauer, Emmett y Teller).

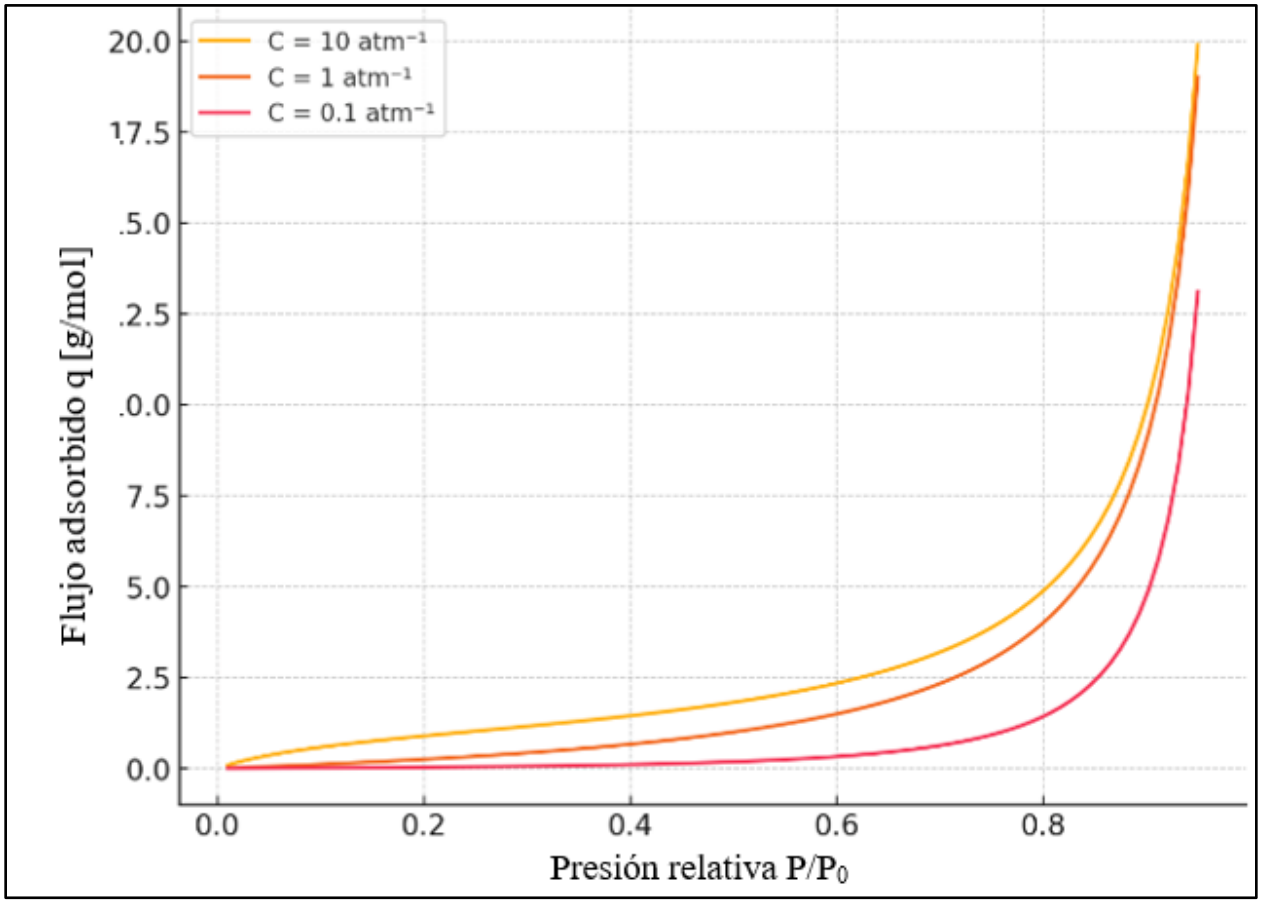
Este modelo toma como punto de partida el modelo ideal de Langmuir, extendiéndolo, para incluir la adsorción en múltiples capas. El modelo de BET considera que la primera capa formada de adsorbato puede actuar como sitio activo para las siguientes moléculas, además de suponer interacciones físicas entre las moléculas adsorbidas, mejorando la predicción para procesos de fisisorción. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

$$q = \frac{q_{mon} * C_s * K}{(1 - C_s)(1 - C_s + K * C_s)}$$

- q es la concentración adsorbida del gas [=] mol gas/kg adsorbente.
- q_{mon} es la cantidad adsorbida en la monocapa.
- C_s es la relación entre la presión parcial del adsorbato (P) y la presión parcial de la saturación (P_0)
  - K es la constante de BET, relacionada con la energía de adsorción de la monocapa.

Característica	Langmuir	BET	Freundlich
Supuesto principal	La adsorción se lleva a cabo en un único sitio activo (monocapa)	La adsorción puede formar múltiples capas de moléculas	La adsorción ocurre en múltiples capas, pero no tiene un límite definido
Ecuación general	$q = \frac{q_s * K * C}{1 + (K * C)}$	$q = \frac{q_{mon} * C_s * K}{(1 - C_s)(1 - C_s + K * C_s)}$	$q = K_f * C^{\frac{1}{n}}$
Linealización.	Varias formas disponibles como $\frac{1}{q}$ vs $\frac{1}{C}$.	Complejas: se analizan desde la relación de presión parcial $\frac{P}{P_0}$.	Logarítmica log q vs log C.
Aplicaciones comunes.	Sistemas con monocapa como en la quimisorción o la adsorción de gases en compuestos sólidos.	Adsorción en superficies micro porosas o meso porosas.	Sistemas con superficies heterogéneas
Limitaciones.	No describe bien el fenómeno en sistemas heterogéneos de formación de multi capas	Requiere baja presión relativa y se limita a ciertos rangos de adsorción.	No tiene una base física sólida, no predice la saturación.

TABLA 2 DIFERENCIAS ENTRE ADSORCIÓN FÍSICA Y QUÍMICA. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]



F IG. 10 CURVAS DE BET VARIANDO LA CONSTANTE K MOSTRANDO BAJA, MEDIA Y ALTA AFINIDAD.

2.4 MATERIALES ADSORBENTES

Existen una gran variedad de compuestos que sirven como materiales adsorbentes, como el gel de sílice o la zeolita. Los materiales zeolíticos se conocen por ser micro porosos y retener moléculas de cierto tamaño 2 hasta 50 [Å] (Armstrong). [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

La selección de un adsorbente adecuado para la purificación es un punto crítico. Una característica fundamental para seleccionar el adsorbente es la isoterma de adsorción, que debe

considerar las isotermas de equilibrio de todos los componentes de la mezcla en los intervalos de presión y temperatura de operación.

La polaridad de la superficie del adsorbente es una medida de su afinidad, [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**] determinando que tan bueno es el material para adsorber ciertos componentes de una mezcla. Para la separación de corrientes gaseosas o líquidas, se pueden utilizar diferentes tipos de materiales adsorbentes. A continuación, se muestran algunos ejemplos de estos materiales.

Material y uso	Forma de partícula	Porosidad interna (%)	Área superficial (km^2/kg)	Diámetro de poro promedio (nm)
Alúmina activada (secado, separaciones).	G	57	0.25-0.36	4-14
Tamiz molecular tipo 13X (purificación).	S,C,P	≈ 38	≈ 0.6	1.0
Carbón activado a base de cáscara de coco.	G	60	0.8-1.6	2
Sílice gel (secado, separaciones).	G, P	38-48	0.6-0.8	2-5
Zeolita tipo LiX (separación de aire).	S	61	-	1.0
Resina y amina fenólicas (decoloración y soluciones de desodorización).	G	45	0.08-0.12	-
Sílice-magnesia (decoloración).	P	≈ 33	0.18-0.3	0.37
Tamiz molecular tipo 5A (separaciones).	S,C,P	≈ 31	≈ 0.7	0.5

TABLA 3 MATERIALES ADSORBENTES Y SUS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.[]

2.5 MALLAS MOLECULARES DE CARBÓN

Las mallas moleculares de carbono MMC (CMS, del término en inglés Carbon Molecular Sieves) son materiales carbonosos, microporosos y amorfos, con anchuras de poro similares a las dimensiones de moléculas pequeñas y distribuidas en un margen estrecho. Se le conoce como

mallas moleculares a ese tipo de material que funciona como tamiz o criba molecular. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

Las mallas moleculares de carbono tienen varias características destacadas como material adsorbente:

i. Alta capacidad de adsorción:

La estructura porosa y la gran área superficial de la malla molecular de carbono le confieren una alta capacidad de adsorción. Los poros y cavidades de tamaño nanométrico presentes en la malla permiten la captura y retención eficiente de moléculas y compuestos. Esto la convierte en un adsorbente efectivo para la eliminación de contaminantes, toxinas y compuestos no deseados en gases, líquidos y sólidos.

ii. Estructura micro porosa.

Es conocida la estructura física del carbón activado, conteniendo micro cavidades que permiten el contacto íntimo con el gas y permitiendo así el fenómeno de adsorción.

Para las mallas moleculares de carbono, deben tener la presencia de carbón grafitizado o subunidades de grafeno (C=C), con un área superficial de 730 a 1500 m^2/gr, con una distribución de tamaño de poro de aprox 0.5 nm (nanómetros) y presencia de grupos funcionales oxigenados, los cuales generan afinidad a ciertos adsorbatos. [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

2.6 ADSORCIÓN EN EL EQUILIBRIO

El equilibrio de adsorción se establece en relación con la cantidad de materia adsorbida y para el caso de gases es importante la presión. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente, las isotermas de adsorción se pueden clasificar de varias formas según la IUPAC. A continuación, se presenta la clasificación de las isotermas de adsorción:

- Basadas en el modelo matemático:
  - Isotermas lineales: Siguen una relación lineal entre la concentración o presión del adsorbato y la cantidad adsorbida.
  - Isotermas no lineales: Siguen una relación no lineal, lo que indica una adsorción más compleja y no siguen una ley específica.

- Basadas en la forma de la isoterma: [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]
  - Tipo I:

La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa, aumenta rápidamente a baja presión y posteriormente alcanza un límite de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales micro porosos (diámetros de <2 nm). La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce la característica curva [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

- Tipo II:

La isoterma de tipo II, también conocida como isoterma sigmoide. es la forma esperada de la isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macro poro, representa una adsorción en monocapa, una vez esté lista la monocapa, las demás partículas se adsorberán encima de las primeras, dando lugar a multicapas [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

- Tipo III:

La isoterma tipo III es parecida a la de tipo II en lo que respecta a su interpretación: Tiene una forma cóncava y se observa en sistemas donde la adsorción inicial es rápida,

pero se desacelera a medida que la concentración o presión del adsorbato aumenta, las multicapas y una fisisorción. Sin embargo, esta vez las interacciones entre las multicapas son más fuertes que las de la monocapa con la superficie del sólido. Por lo tanto, se trata de una adsorción irregular, con montículos de partículas adsorbidas y partes superficiales libres [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

- Tipo IV:

La isoterma tipo IV presenta un ciclo de histéresis el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, pareciéndose a la isoterma tipo II; pero ahora, en sólidos porosos (y meso porosos), se encuentra en sistemas con una adsorción inicial rápida en sitios específicos seguida de una adsorción más lenta en capas adicionales. Hasta que no esté ocluido el poro con líquido, la monocapa no estará completa.**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

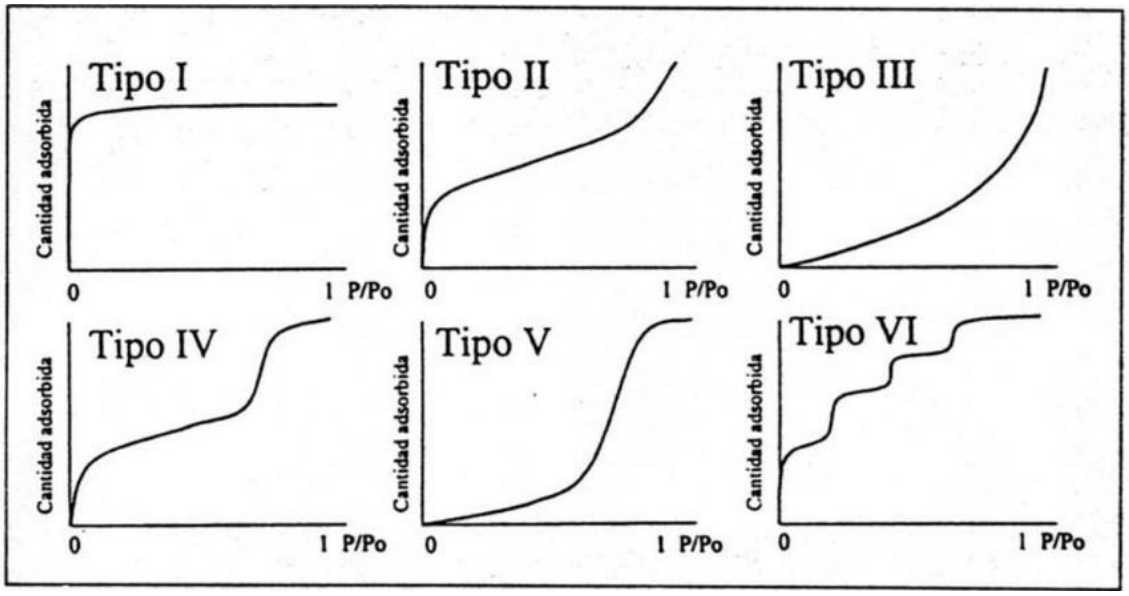
- Tipo V:

La isoterma de tipo V se obtiene para materiales meso porosos, puesto que representa un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Esta isoterma es poco común y la más difícil en interpretación, la afinidad del adsorbente en este caso “poros” en contraste con el tipo III por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros, y no se obtienen superficies específicas, y distribuciones de tamaños de poros fiables [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

- Tipo VI:

La isoterma de tipo VI representa la adsorción escalonada en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa, cada uno de los escalones que presenta corresponde a una

capa adsorbida. Esta isoterma es característica en multicapa de gases nobles sobre superficies uniformes, Esta forma de isoterma puede encontrarse en sistemas con una distribución de tamaños de poro amplia o en presencia de interacciones competitivas [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].



F IG. 11 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DEPENDIENDO SU TIPO.

2.7 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Los procesos de adsorción en columnas de lecho fijo se alimentan con un fluido a velocidad constante, el cual fluye a través del material empacado. A medida que avanza el tiempo, se genera un estado transitorio donde el adsorbato se acumula en el lecho de adsorción.

Al hacer pasar el flujo por la columna en forma ascendente, la capa exterior de adsorbente comienza a saturarse y el fenómeno de retención molecular desde el seno de la alimentación de gas, hacia la malla molecular, lográndose de manera efectiva en una zona de transferencia de masa específica, en la cual los cambios de concentración se hacen significativos.

A medida que transcurre el tiempo, la zona de transferencia de masa se mueve a través del lecho que avanza hacia la parte inferior del lecho a velocidad constante y por lo general, es menor que la velocidad del fluido a través del lecho.

La concentración C_1 (al principio del experimento) es prácticamente cero, después de cierto tiempo, la zona de transferencia alcanza el fondo del lecho y la concentración de adsorbato en el efluente empieza a cambiar de forma brusca, en este momento, es cuando se alcanza el *punto de ruptura.*

C_3 se alcanza y a partir de aquí, la concentración de adsorbato en la corriente de salida aumenta con rapidez. Al pasar la zona de trasferencia recorrida al fondo del lecho se alcanza C_4, el cual al ser un proceso dinámico, la concentración a la salida debe ser aproximadamente el mismo valor de la entrada del lecho.

Si se correlaciona la concentración en la salida del gas en función del tiempo de operación se obtiene la curva de ruptura.

La cinética de adsorción se presenta graficando en las abscisas el tiempo transcurrido y en las ordenadas la concentración de adsorbato en la superficie del adsorbente, la cinética de adsorción está determinada por las condiciones de operación tales como la velocidad de flujo, temperatura, concentración y presión.

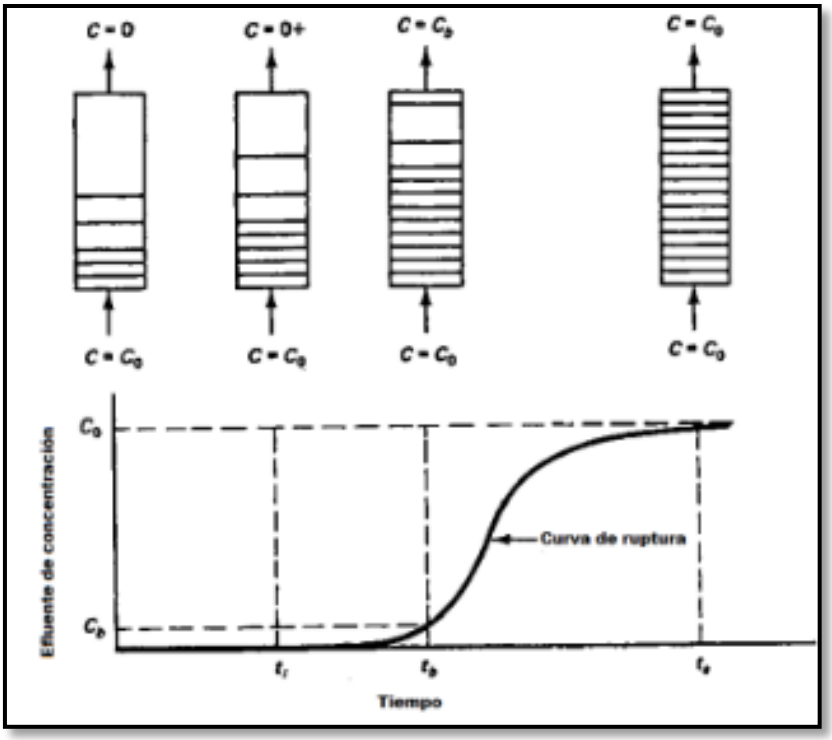


FIG. 12 DESCRIPCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE UNA CURVA DE RUPTURA.

La mayoría de los materiales adsorbentes están constituidos por redes porosas, ya que para que tengan una elevada capacidad de adsorción deben presentar una gran área superficial por unidad de masa, para que se lleve a cabo el proceso de captación de contaminantes en la corriente a tratar. Para que lo anterior sea posible se deben cumplir tres fenómenos en serie: [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**]

a) Transporte externo: a través de la capa límite de fluido que rodea a la partícula.

b) Transporte interno: a través de los poros del adsorbente.

c) Adsorción-desorción: La etapa controlante de este proceso suele ser la del transporte interno por ser la más lenta de todas, por lo que el proceso de difusión en los poros suele ser importante para el estudio de la velocidad de adsorción.

2.*8* CURVA DE RUPTURA

Se refiere a los perfiles de concentración (C/C_0) para calcular la curva de concentración frente al tiempo para el fluido que abandona un lecho adsorbente, esta curva recibe el nombre de curva de ruptura.

Donde:

C = Concentración del fluido de interés en la alimentación.

C_0 = Concentración del fluido de interés durante el experimento.

Después de recién iniciar el proceso de adsorción el sólido adsorbente comienza a saturarse, para los tiempos $\mathbf{t_1}$ y $\mathbf{t_2}$ la concentración a la salida es prácticamente cero del gas de interés.

El gradiente de concentración adquiere la forma de S, frecuentemente entre $C/C_0 = 0.95$ a 0.05. La concentración en la fase fluida en equilibrio con el sólido tiene que ser siempre menor que la concentración real en el fluido [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**,**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

Una curva de ruptura es la representación de la concentración de la corriente de salida en el lecho de adsorción con respecto tiempo. Este término incluye casos en los que la concentración del efluente disminuye, como sucede en la desorción.

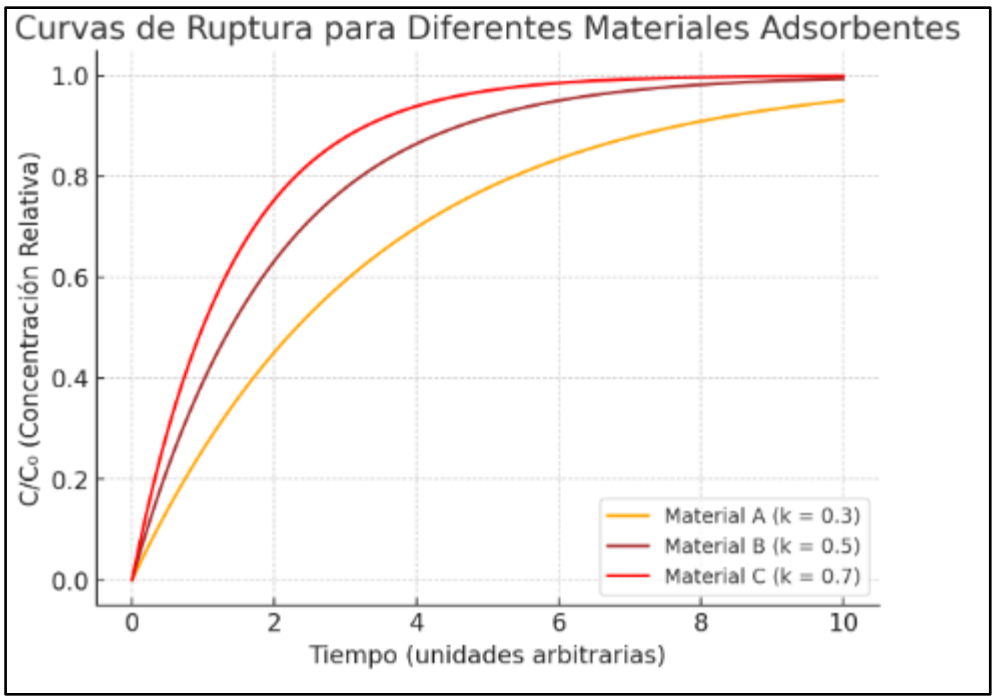


FIG. 13 CURVAS DE RUPTURA PARA DIVERSAS CONSTANTES K.

En esta zona, la concentración varía gradualmente desde cero hasta la concentración adsorbida que se encuentra en equilibrio con la alimentación, esto quiere decir que el flujo de entrada del compuesto de interés y el flujo de salida del compuesto de interés es el mismo [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

$$f_{CH_4}E = f_{CH_4}S$$

Este tiempo depende de la longitud del lecho de adsorción y de la rapidez de avance a lo largo de la zona de separación. Así, mediante una curva de ruptura se puede caracterizar la cinética y obtener un punto de equilibrio de adsorción del sistema estudiado. La longitud de la zona debe ser lo menor posible, ya que de esta manera se logra un mayor aprovechamiento de la capacidad del lecho cuando se alcanza el tiempo de ruptura.

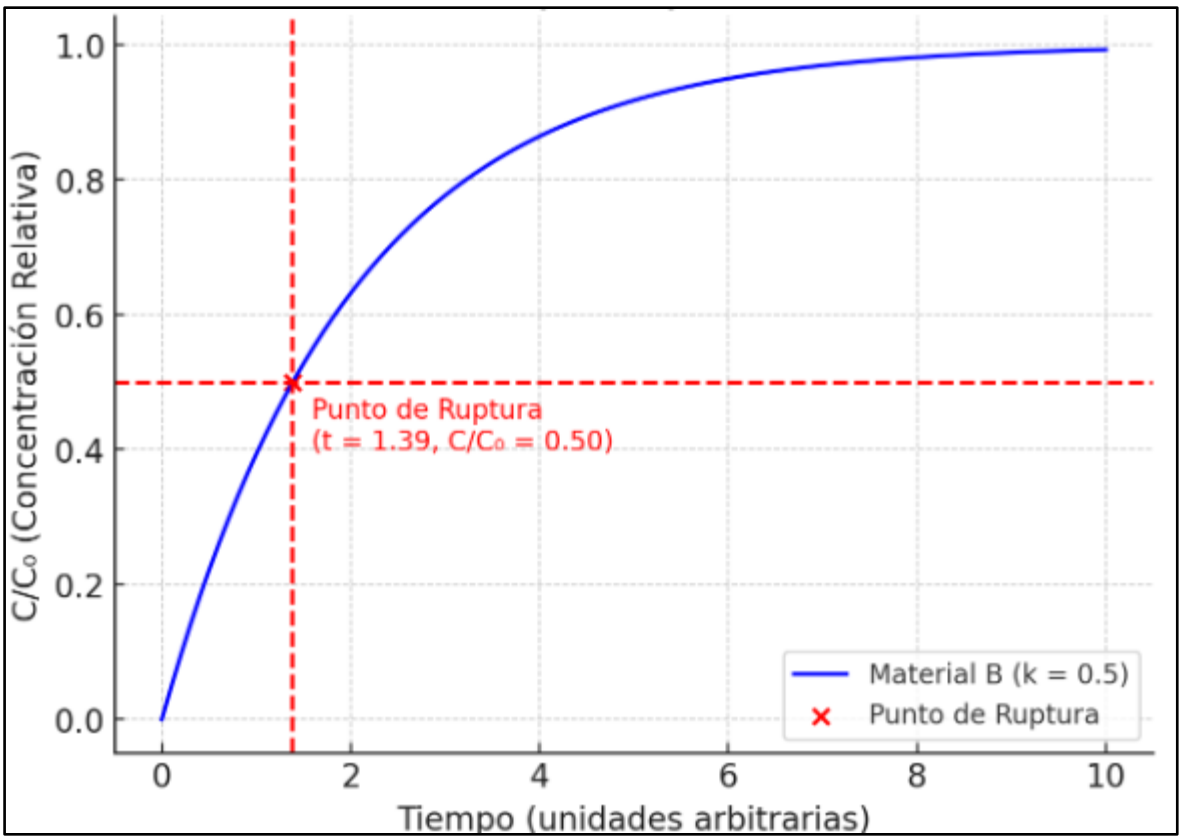


FIG. 14 CURVA DE RUPTURA PARA MATERIAL B, MOSTRANDO EL PUNTO DE RUPTURA.

2.9 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

La capacidad de adsorción se puede definir como la cantidad de soluto que puede retener una porción finita de material en función del tiempo. Esta depende de la naturaleza física del material además de la afinidad que exista entre el adsorbato y el adsorbente.

Se suele obtener de manera analítica, obteniendo datos de pruebas en laboratorios y someterlos a tratamientos estadísticos, para encontrar el valor aproximado de la capacidad adsorbente del material sometido a experimentación.

2.9.1 Rutina de cálculo para determinar la capacidad de adsorción.

En Microsoft Excel se crearon subrutinas (macros) que realiza los cálculos utilizando variables experimentales de flujo y tiempo.

Se genera un balance de materia para determinar del volumen adsorbido, calculado en régimen transitorio, ya que la concentración en el efluente va cambiando conforme el tiempo.

$$Flujo\ adsorbido\ (f_{ads}) = Flujo_{CH_4}Entrada - \ Flujo_{CH_4}Salida$$

$$f_{ads} = f_{CH_4}E - \ f_{CH_4}S\ [=]\ \frac{cm^3}{min}$$

En un determinado tiempo de inyección, en el cual se asegura la composición de salida el analizador cromatográfico y se representa de la siguiente manera.

Inyección.	Composición del compuesto de interés a la entrada.	Composición del compuesto de interés a la salida.	Flujo de entrada del compuesto de interés.	Flujo de salida del compuesto de interés.	Flujo adsorbido (compuesto de interés).
1	0.5	0	51	0	51
2	0.5	0	51	0	51
3	0.5	0.01	51	2	49
…	…	…	…	…	…
23	0.5	0.5	51	51	0

TABLA 3 MATERIALES ADSORBENTES Y SUS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.[]

Así se puede determinar la cantidad de gas adsorbido en el material, hasta el momento que alcanza la saturación, causando que la concentración del componente de interés (CH_4) en la entrada y a la salida se igualen, criterio que se utiliza para detener el experimento.

Con los tiempos de inyección y los flujos adsorbido se genera entonces una curva para determinar la ecuación que describe su comportamiento, el esquema construido con ejes de flujo adsorbido vs tiempo proporciona el volumen adsorbido durante el tiempo de experimentación.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

Inyección.	Hora de inyección.	Tiempo en minutos.	Tiempo acumulado.
1	11:14:19 a. m.	00:02:00	00:02:00
2	11:19:15 a. m.	00:04:56	00:06:56
3	11:26:29 a. m.	00:07:14	00:14.28
…	…	…	…
23	01:54:32 p. m.	00:07:35	02:45:25

TABLA 3 MATERIALES ADSORBENTES Y SUS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.[]

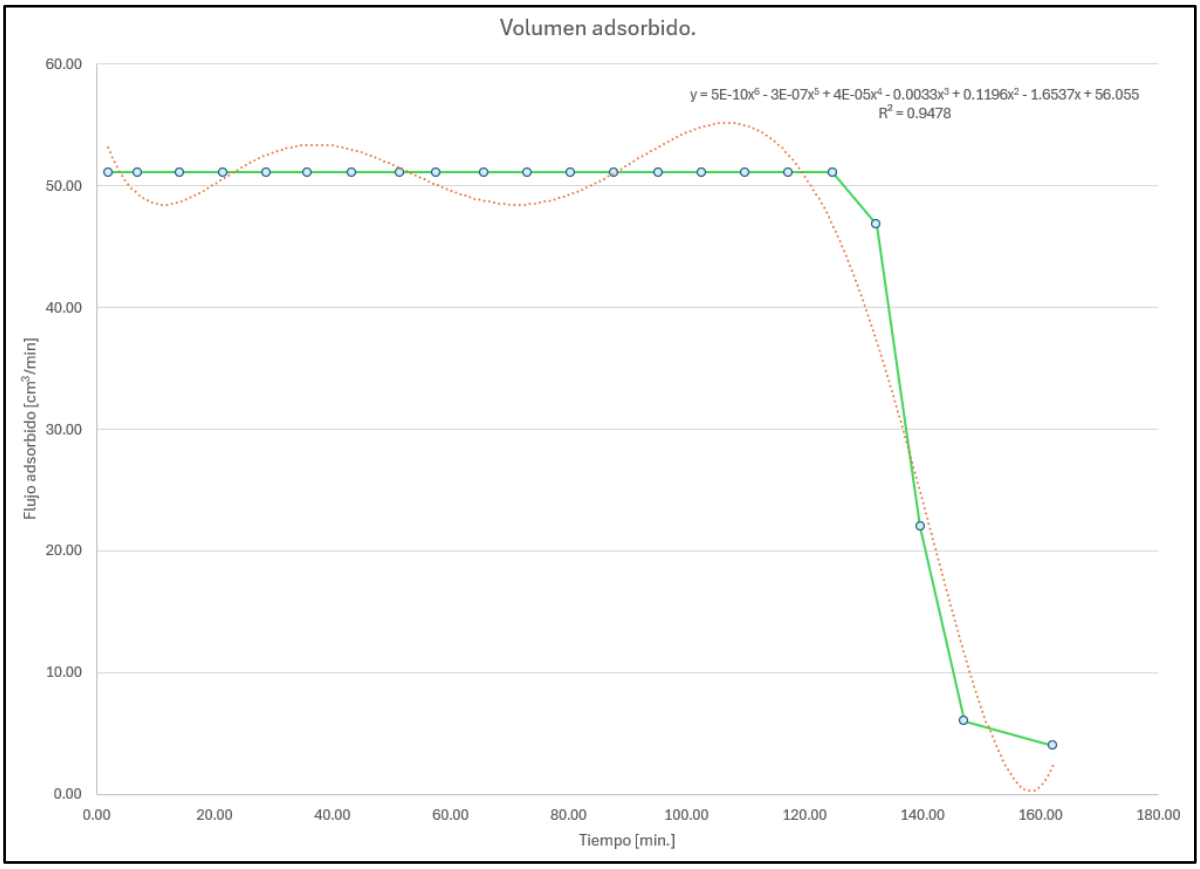


FIG. 15 CURVA DE VOLUMEN ADSORBIDO PARA X EXPERIMENTO.

El área bajo la curva se puede determinar integrando definidamente de la ecuación descriptiva del comportamiento de la curva.

$$Volumen\ adsorbido\ (V_{ads}) = \int_{t_i}^{t_f} (5 * 10^{-10} * x^6 - 3 * 10^{-7} * x^5 + 4 * 10^{-5} * x^4 - 0.0033 * x^3 + 0.1196 * x^2 - 1.6537 * x + 56.055)$$

Donde los limites de integración son los tiempos de inicio y de finalización del experimento, en este caso:

$$\int_{2}^{162.55} (5 * 10^{-10} * x^6 - 3 * 10^{-7} * x^5 + 4 * 10^{-5} * x^4 - 0.0033 * x^3 + 0.1196 * x^2 - 1.6537 * x + 56.055) = 6751.9388\ [cm^3];$$

$$(V_{ads}) = 6751.9388\ [cm^3]$$

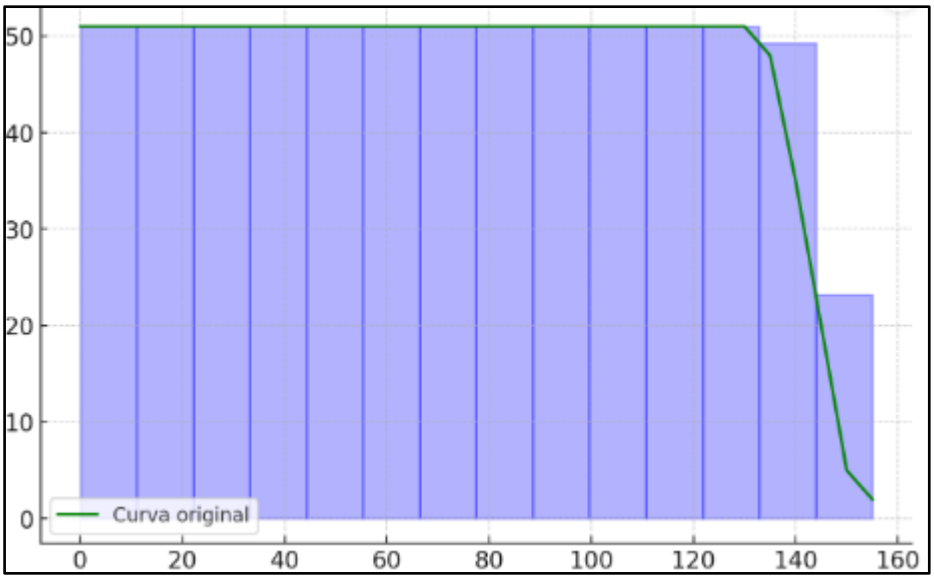


FIG. 16 POLÍGONOS BAJO LA CURVA.

Se sabe que el volumen molar de un gas a condiciones estándar es de aproximadamente 23915.373 [cm³/mol] y para determinar el numero de moles adsorbidos se debe realizar una razón.

$$numero\ de\ moles\ adsorbidos\ (n) = {}^{V_{ads}}/_{V_{molar}}$$

$$n = {}^{6751.9388\ [cm^3]}\!/_{23915.373\ [\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}]}$$

$$n = 0.28\ mol\ adsorbido$$

Finalmente se hace la comparación, que tanta masa de material adsorbe la cantidad de mol, hasta el momento que se alcanza el estado de equilibrio.

$$Capacidad\ de\ adsorción\ (\alpha_{ads}) = {}^{n_{ads}}\!/_{Kg_{adsorbente}}$$

$$(\alpha_{ads}) = {}^{0.28\ mol}\!/_{0.08236\ Kg}$$

$$(\alpha_{ads}) = 3.43\ mol/Kg_{ads}$$

3. GAS NATURAL

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos que se encuentra en yacimientos subterráneos. Está compuesto principalmente por gas metano CH_4, aunque también puede contener otros hidrocarburos como etano C_2H_6, propano C3H8 y butano C_4H_{10}, así como trazas de nitrógeno N_2, dióxido de carbono CO_2 y otros componentes. El gas natural es considerado una fuente de energía más limpia en comparación con otros combustibles fósiles, ya que emite menos contaminantes y tiene un impacto ambiental reducido. Es la norma oficial mexicana NOM-001-SECRE-2010, la que estipula los parametros aceptables de contaminantes contenidos en la composición de gas natural

FIG. 17 ESQUEMA DE EXTRACCIÓN DE HIDROCARBUROS

Las corrientes que contienen productos gaseosos deben ser tratadas con consideraciones especiales. A pesar de ser fluidos, su comportamiento es muy distinto al de los líquidos y, por tal, el enfoque con el que se aplican los métodos de separación es especial.

El gas natural es un subproducto extraído junto al crudo de petróleo en los yacimientos que son explotados actualmente en el país, el cual se caracteriza por ser un gas amargo, hidratado y húmedo. Es un gas amargo por los componentes ácidos que contiene (H_2S y CO_2), gas hidratado por la presencia de agua, y gas húmedo por la presencia de (C_3, C_4, C_5, C_6). Para el uso comercial o doméstico, el gas natural debe cumplir con algunas normativas (NOM-001-SECRE-2010) [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**] que indican la cantidad máxima de contaminantes, por lo que el acondicionamiento del gas es primordial y consta de estos procesos fundamentales:

3.1 Endulzamiento

El endulzamiento de gas amargo es un proceso utilizado en la industria del gas natural para eliminar los compuestos de azufre y otros componentes que le otorgan un olor desagradable al gas. Estos compuestos, como el sulfuro de hidrógeno H_2S y los mercaptanos, son conocidos

como "gas amargo" debido a su olor característico [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

3.2 Deshidratación

El gas natural extraído suele contener líquidos como agua, condensados. En esta etapa, se realiza la separación y eliminación de líquidos mediante procesos de deshidratación y separación por medios físicos, como separadores de gravedad o separadores de líquido-gas.

3.3 Ajuste de punto de rocío

- Regulación de presión:

  En algunos casos, el gas natural extraído puede tener una presión muy alta o variable. Para facilitar su transporte y distribución, se utiliza equipo como reguladores de presión y estaciones de compresión, para ajustar la presión del gas a niveles seguros y manejables [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

- Calentamiento:

  Si el gas natural está a una temperatura cercana a su punto de rocío, se puede aumentar la temperatura del gas para evitar la condensación. Esto se logra utilizando sistemas de calentamiento, como intercambiadores de calor o calentadores de gas, para elevar la temperatura del gas un par de grados antes de su transporte o distribución.

- Filtración:

  Es un método simple que impide que la corriente de gas natural llegue al centro de tratamiento con residuos sólidos o líquidos, es fundamental para los sistemas de procesamiento de gas natural [**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

Año	Metano (%)	Etano (%)	Propano y Butanos (%)	CO_2 (%)	N_2 (%)	H_2S (ppm)
2016	75-80	5-8	2-5	8-12	3-6	50-100
2017	74-79	5-9	3-5	9-11	4-7	40-120
2018	76-81	6-10	3-4	7-10	3-6	60-130
2019	75-80	7-10	3-5	8-11	3-7	50-110
2020	73-78	6-9	2-4	10-14	4-8	70-150
2021	74-79	6-8	3-4	9-13	3-7	60-120
2022	76-82	5-9	3-5	7-11	2-6	50-100

TABLA 4 COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL EXTRAÍDO HASTA 2022.

III.) PLANTAMIENTO DEL PROBLEMA

La NOM-001-SECRE-2010, es la norma oficial mexicana que estipula la cantidad de impurezas permisibles en el gas natural disponible a la venta. Con la técnica de estimulación vía inyección de fluidos gaseosos a pozos petroleros maduros, se genera contaminación del gas asociado con nitrógeno molecular (N_2), lo cual resulta inaceptable según el estatuto de la secretaria de energía (SECRE) y debe ser removido con alguna técnica de separación.

Propiedad	Unidades	Zona Sur			Resto del País
		Hasta el 31 de diciembre de 2010	Del 1 de enero de 2011 al 31 de diciembre de 2012	A partir del 1 de enero de 2013	
Metano (CH_4)-Mín.	% vol	NA	NA	83,00	84,00
Oxígeno (O_2)-Máx.	% vol	0,20	0,20	0,20	0,20
Bióxido de Carbono (CO_2)-Máx.	% vol	3,00	3,00	3,00	3,00
Nitrógeno (N_2)-Máx.	% vol	9,00	8,00	6,00	4,00
Nitrógeno. Variación máxima diaria	% vol	±1.5	±1.5	±1.5	±1.5
Total de inertes (CO_2 y N_2)-Máx.	%vol	9,00	8,00	6,00	4,00
Etano-Máx.	% vol	14,00	12.00	11,00	11,00
Temperatura de rocío de hidrocarburos- Max.	K (°C)	NA	271,15 (-2)(1)	271,15 (-2)	271,15 (-2) (1)
Humedad (H_2O)-Máx.	mg/m3	110,00	110,00	110,00	110,00
Poder calorífico superior-Mín.	MJ/m3	35,30	36,30	36,80	37,30
Poder calorífico superior-Máx.	MJ/m3	43,60	43,60	43,60	43,60
Índice Wobbe-Mín.	MJ/m3	45,20	46,20	47,30	48,20
Índice Wobbe-Máx.	MJ/m3	53,20	53,20	53,20	53,20
Índice Wobbe-Variación máxima diaria	%	±5	±5	±5	±5
Ácido sulfhídrico (H_2S)-Máx.	mg/m3	6,00	6,00	6,00	6,00
Azufre total (S)-Máx.	mg/m3	150,00	150,00	150,00	150,00

TABLA 5 COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL EXTRAÍDO HASTA 2022 [**¡ERROR! NO SE ENCUENTRA EL ORIGEN DE LA REFERENCIA.**].

La adsorción dinámica, dispuesta en un proceso adsorción por oscilación de presiones (PSA), es la técnica seleccionada para resolver este problema de contaminación del gas asociado, con la ayuda de carbón activado como tamiz molecular (material adsorbente), ya que, en los experimentos de cromatografía de gas inversa (CGI) anteriormente realizados, se llegaron a probar diversos

materiales como las zeolitas, alúminas, hasta redes metal-orgánicas (MOFs), y ninguno presentó las características de separación como los que las mallas moleculares mostraron.

Para determinar con precisión la capacidad dinámica de separación que generan las mallas moleculares de carbono, se ha planeado un experimento de separación, realizando una mezcla de gases en proporción 50/50 de porcentaje volumétrico CH_4/N_2.

Los materiales adsorbentes que serán sometidos a pruebas experimentales son los siguientes y muestran las siguientes características:

Muestra	Peso neto [gr]	Peso recuperado, [gr]	% de rendimiento	Densidad aparente [gr/cm^3]
IMP-IP15	30.006	7.895	26.311	0.6616
IMP-IP17	30.004	8.873	25.588	0.6732

TABLA 6 PROPIEDADES FÍSICAS RECUPERADAS EXPERIMENTALMENTE

El producto presenta una morfología de microesferas de 150-200 micrómetros corroborada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de alta resolución.

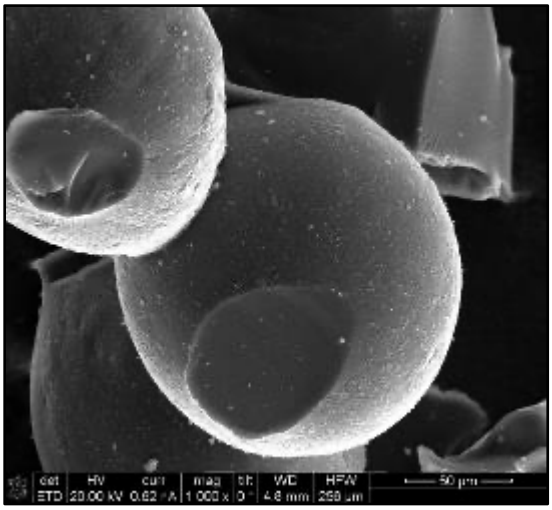


FIG. 18 ESTRUCTURA DE LA MICROESFERA DE IMP-IP-15

IV.) HIPOTESIS

Se postula que las mallas moleculares de carbono IMP-IP-17, utilizadas como material adsorbente, presentan las mejores características como material seleccionado para separar una mezcla gaseosa equimolar de CH_4-N_2. Además, se postula que la M.M.C. IMP-IP-17 presenta mejor capacidad de adsorción para metano comparado con M.M.C. IMP-IP-15 en condiciones operativas @ [15 kg/cm^2], [30° C a 50° C] y [100 **SCCM**].

Se propone que los resultados de capacidad de adsorción y curvas de ruptura obtenidos en la micro planta de adsorción del IMP son confiables para los fines de este trabajo, gracias al triplicado de la experimentación y no rebasar el 5% de variación entre los resultados.

V.) OBJETIVO GENERAL

- Determinar comparativamente la capacidad de adsorción y de separación en fase gas de una mezcla de CH_4-N_2 en materiales absorbentes del tipo malla molecular de carbono IMP-IP-15 o IMP-IP-17.

VI.) OBJETIVOS PARTICULARES

- Analizar el proceso de operación y control en la micro planta de adsorción y desorción.
- Aplicar la rutina de experimentación de un equipo de análisis cromatográfico con el fin de evaluar las concentraciones de cada especie en una mezcla equimolar de CH_4 y N_2.
- Separar de manera satisfactoria dicha mezcla gaseosa equimolar de CH_4 y N_2.
- Analizar los datos correspondientes a cada experimento, tanto del software de control como del cromatográfico, con el fin de construir curvas de ruptura para cada material adsorbente.
- Comprender cual es el efecto de la variación de la temperatura en los valores de capacidad de adsorción de CH_4 generados por 2 materiales adsorbentes distintos.

VII.) METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7.1 Muestra de Malla Molecular de Carbono IMP-IP-15 e IMP-IP-17

Los prototipos de malla molecular de carbono (M.M.C. IMP-IP-15 e IMP-IP-17), se prepararon mediante el pretratamiento con una disolución de hidróxido de potasio (KOH) en isopropanol al copolímero de poli (cloruro de vinilideno-co-acrilato de metilo) ($[-(CH_2-CCl_2)-]_{0.92}[-CH_2-C(CO_2CH_3)-]_{0.08}$), y posteriores lavados con alcohol etílico (C_2H_6O) y agua (H_2O), generando **CTQ-IMP-IP**. El precursor **CTQ-IMP-IP**, se sometió a pirolisis en un reactor de cuarzo dentro de un horno eléctrico a la temperatura de 900 ºC durante 30 h en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 200 ml/min.

La determinación de los datos del análisis textural (forma de la esfera y tamaño de micro poro) de los prototipos IMP-IP15 e IMP-IP17 determinada en un equipo "Micromeritics 2000" mediante adsorción de N_2 a 77 K, presentan resultados para materiales de naturaleza micro porosa con un valor de área superficial de 1080.6 m^2/g para el IP15 y de 1,077.58 para IP17. Las isotermas de adsorción y de desorción de nitrógeno a 77 K presenta TIPO I sin histéresis observable.

Malla molecular	área superficial [m^2/g]	área microporo [m^2/g]	volumen microporo [cm^3/g]	diámetro promedio de poro [Å]
IMP-IP-15	1,080.60	1,028.46	0.38	14.22
IMP-IP-17	1,077.58	1,026.52	0.38	14.28

TABLA 6 RECOPILACIÓN DE LOS FATOS FÍSICOS REGISTRADOS DE CADA MATERIAL

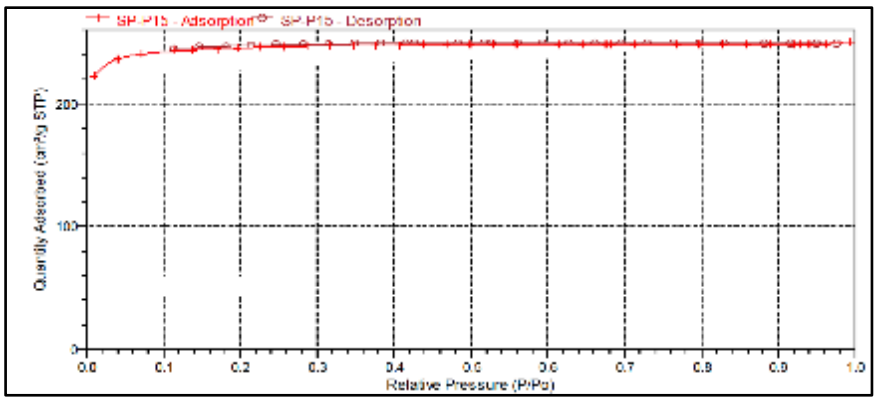


FIG.19 CURVA DE ADSORCIÓN TIPO I SIN HISTÉRESIS MMC IMP-IP-15 @ N_2 A 77 K

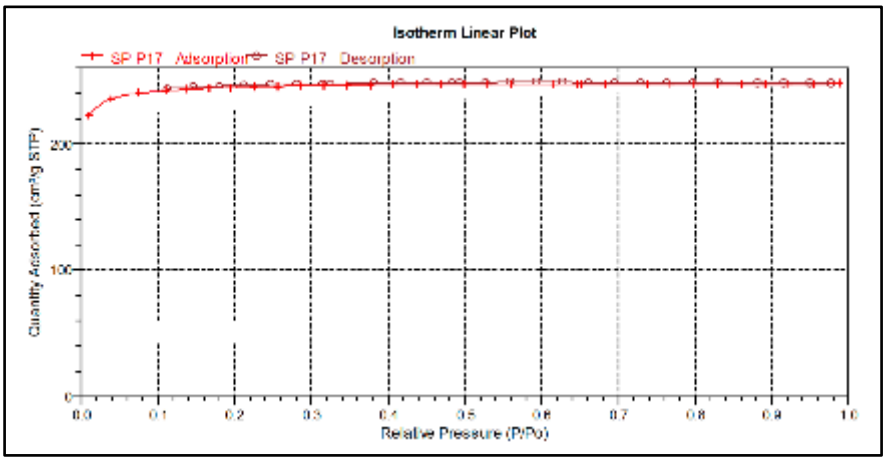


FIG.20 CURVA DE ADSORCIÓN TIPO I SIN HISTÉRESIS MMC IMP-IP-17 @ N_2 A 77 K

Con el objetivo de evaluar la capacidad de separación selectiva de una mezcla de N_2 y CH_4, se utiliza un equipo Cromatografía de Gases Inversa (IGC) para determinar mediante los tiempos de retención de la señales la separación cromatográfica de los componentes en una mezcla de gases. El adsorbente de prueba (M.M.C.) se empaca en una columna de 1/8" y siendo instalada dentro del horno del cromatografo de gases y porsteriormente se somete a un flujo de gas helio para realizar la evaluación a 30º C.

La inyección de mezcla equimolar (N_2 y CH_4) se lleva a cabo con una jeringa para gases con válvula de bloqueo, después de esperar la respuesta del equipo integrador, se imprime el cromatograma, en donde se pueden observar las señales provenientes del detector de flama (FID)

y de conductividad témica (TCD), registrando cada gas inyectado, mediante la diferencia en los tiempos de retención que mostrarán de forma cualitativa, la capacidad de separar la mezcla gaseosa en el material adsorbente.

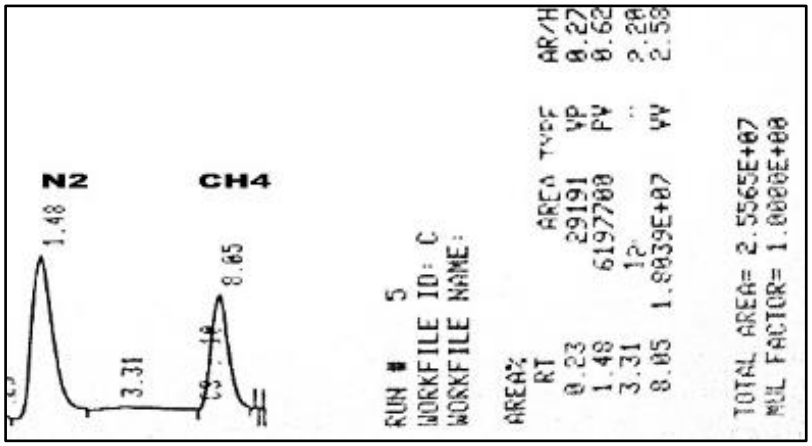


FIG.21 MUESTRA DE LOS TIEMPOS DE RETENCIÓN GENERADOS POR IMP-IP-15. @ 30 °C

En la figura 21 se puede apreciar que para el adsorbente IMP-IP-15 los tiempos de retención (min) son de 1.48 para N_2 y de 8.05 para CH_4, respectivamente. Esta prueba debe realizarse por triplicado.

El comportamiento es similar para la muestra IMP-IP-17, en los experimentos de cromatografía de gases inversa (CGI) y se consiguieron tiempos de retención prácticamente idénticos a los presentados por el IMP-IP-15.

7.1) Reglas de seguridad en el laboratorio.

Se siguieron las medidas de seguridad, para garantizar la integridad física del operador y las demás personas que lleguen a ocupar el espacio durante la experimentación y garantizar la fiabilidad de resultados experimentales. A continuación, se mencionan brevemente las medidas de seguridad y reglas de uso del laboratorio:

- Uso obligatorio de bata de laboratorio o camisola.
- Utilizar calzado de seguridad sin suela de goma.

- Llevar cabo un registro en bitácora del día de trabajo, actividad a realizar y miembros involucrados.
- Contar con un permiso de operación, ademas del entrenamiento en el uso de los equipos y manejo de rectivos y gases.
- Mantener las condiciones de limpieza y medidas de higiene.

7.2 Filosofía de operación (Descripción del proceso experimental).

Se considera una torre operativa fabricada en acero inoxidable 316, ésta consiste en un tubo de 16” de largo, con diámetro de 1” y grosor de pared de 1/8”, la torre es empacada con material adsorbente (MMC) IMP-IP-15 (y posteriormente con el IMP-IP-17). (Figura 22)

FIG. 22 TORRE DE ADSORCIÓN EN MANTENIMIENTO.

La torre debe ser sometida a pruebas de hermeticidad térmica como de presión, con el fin de comprobar que en ninguna junta haya fugas de gas, y que el cuerpo de la torre no experimente perdidas energéticas de calor. En la figura 26 se muestra el rack con las torres de adsorción montadas, a esta unidad se le denomina microplanta de adsorción.

El gas de prueba es una mezcla 49/51 de CH_4 con N_2, la cual es suministrada a una presión máxima de 16 kg/cm^2 y con un flujo volumétrico constante de 100 centímetros cúbicos estándar por minuto, por sus siglas en inglés **(SCCM).**

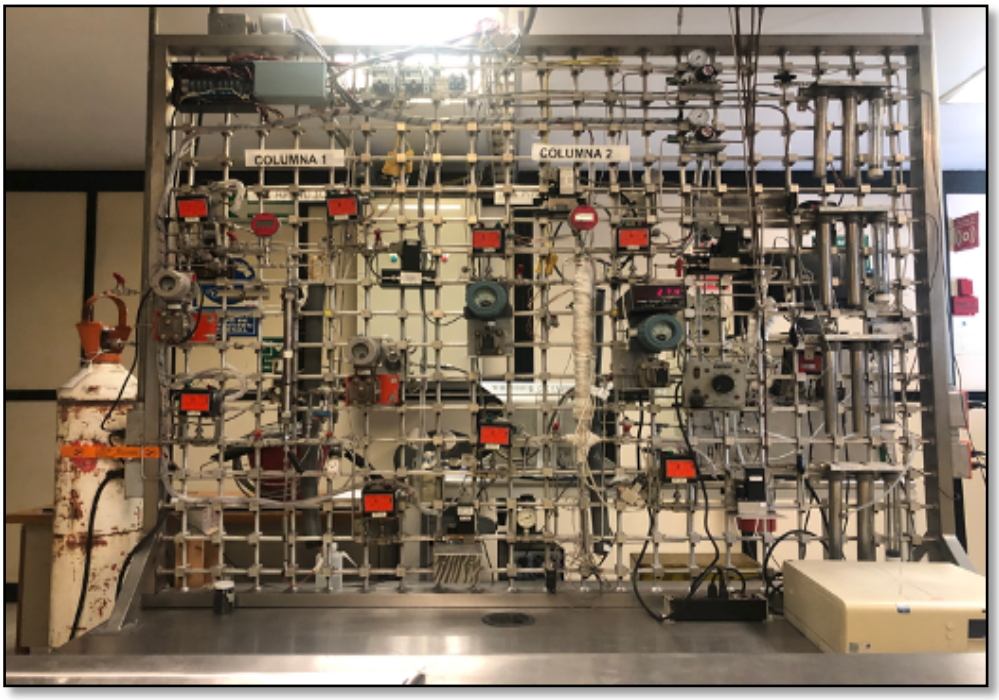


FIG. 23 TORRES DE ADSORCIÓN MONTADAS EN UN RACK DE TUBERIAS EN EL IMP CEDE.

El experimento se lleva a cabo en diversas etapas y tiene una duración de 8 horas desde el arranque de la micro planta, (abriendo los cilindros de gases de alimentación al cromatográfo de gases **CG**-V3800) hasta el apagado de los equipos y el cierre de las válvulas de flujo gaseoso.

La microplanta para las pruebas de adsorción/desorción consta de un sistema de análisis cromatográfico por inyección capilar, el proceso de presurización de la torre operativa y la alimentación al **CG**-V3800, se suministra gracias a 4 diferentes tanques de gas almacenados en las cercanías del laboratorio, cada recipiente cilíndrico a presión cuenta con un regulador de línea, con el cual se controla la alimentación de gas a la planta. (Figura 26)

FIG. 24 CILINDROS DE ALMACENAMIENTO.

Mediante un sistema de control distribuido, conformado de un controlador lógico programable (PLC), un software de vinculación instalado en una PC con monitor, ratón y teclado, se logra el control semi automático, activando diversas válvulas solenoides, controladores de flujo, y termopares focalizados.

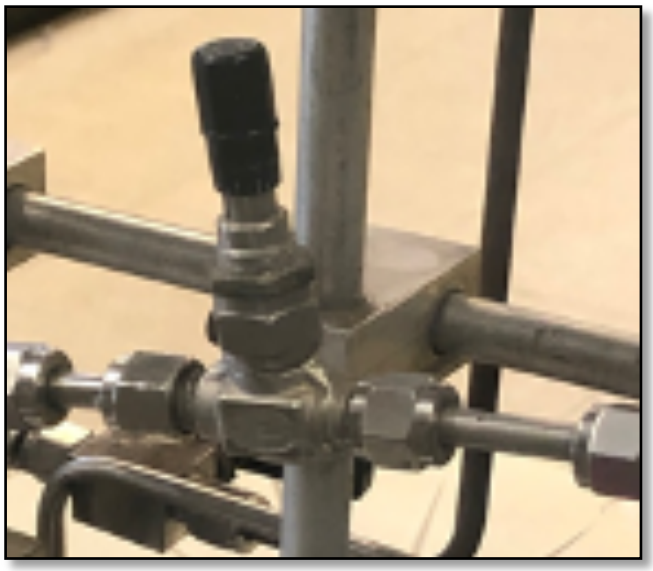


FIG. 25 VÁLVULA MICROMÉTRICA PARA DESFOGUE.

El desfogue de la presión acumulada se realiza con la ayuda de válvulas micrométricas (manuales) colocadas en puntos estratégicos. También cuenta con válvulas reguladoras de presión para la alimentación al cromatógrafo, ya que deben estar situadas a una presión de [8-10 kg/cm^2], de lo contrario, el equipo de análisis **CG**-V3800 no trabaja, ya que no procesa correctamente presiones menores o mayores de este rango operativo.

- Encendido del equipo:

El equipo de análisis **CG**-V3800 está integrado a un PC con monitor, ratón y teclado. Son máquinas independientes, pero están ligadas mediante un transductor de señal dispuesto en el **CG** hacia la computadora que permite la interacción entre ambos, cada maquina debe energizarse por separado. La PC marca HP tiene un interruptor 1/0 de encendido en la parte trasera y un botón de arranque en el quipo. El equipo de cómputo HP cuenta con un software instalado que permite manipular al equipo de cromatógrafo de gases Varian CP-3800.

Se debe colocar la válvula reguladora de presión en los tanques de almacenamiento a 80 PSI y abrir las válvulas de paso en cada tanque (He, H_2, N_2 y Aire comprimido extra seco) que permita fluir el gas hacia el equipo de análisis **CG**-V3800.

FIG. 26 VÁLVULA REGULADORA DE PRESIÓN -> CG SETPOINT: 80LB/IN^2.

El **CG**-V3800 cuenta con una programación única que le permite realizar la inyección capilar de gas y mediante la tecnología de análisis conseguir la composición molar normalizada de la muestra.

Para llevar a cabo lo anterior, se necesita calentar la cámara de ionización de llama (FID) y el detector de conductividad térmica (TDC) hasta 200°C, lo cual se programa en el equipo Varian CP-3800, pero se ejecuta desde el software instalado en la PC, este proceso de calentamiento toma aproximadamente 2 horas.

FIG. 27 EQUIPO DE CG-V3800 CON EL MONITOR Y TECLADO DEL HARDWARE HP.

- Presurización en la línea de operación:

Aprovechando el tiempo en el que se calienta el filamento del detector de ionización de flama (FID), se conecta a la toma eléctrica los cables de alimentación del PLC, del equipo de cómputo (CPU) vinculado a éste y la malla de calentamiento, lo cual permitirá activar las válvulas solenoides, interactuar con la interfaz de control mediante el software instalado en la maquina y aportar calentamiento a la torre de adsorción cuando sea necesario

FIG.28 INTERFAZ DE CONTROL (SOFTWARE DE CONTROL).

Para operar satisfactoriamente la micro planta, se deben alinear las válvulas de compuerta manuales, que generen la alineación del paso de gas N_2 dispuesto para la presurización de la torre junto a las líneas de tubing en la que se va a llevar a cabo el proceso.

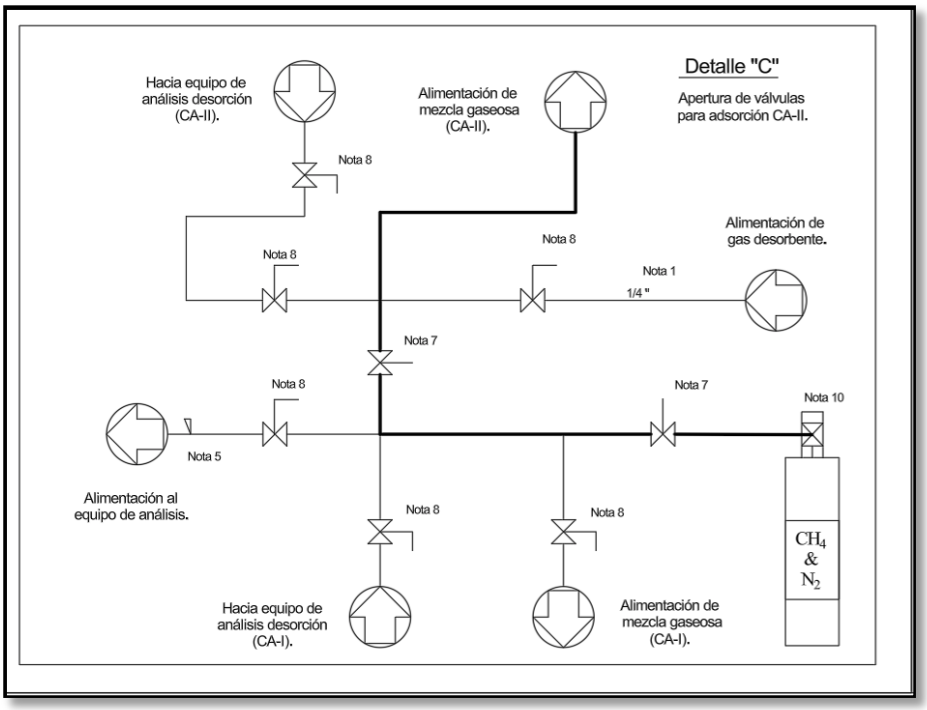
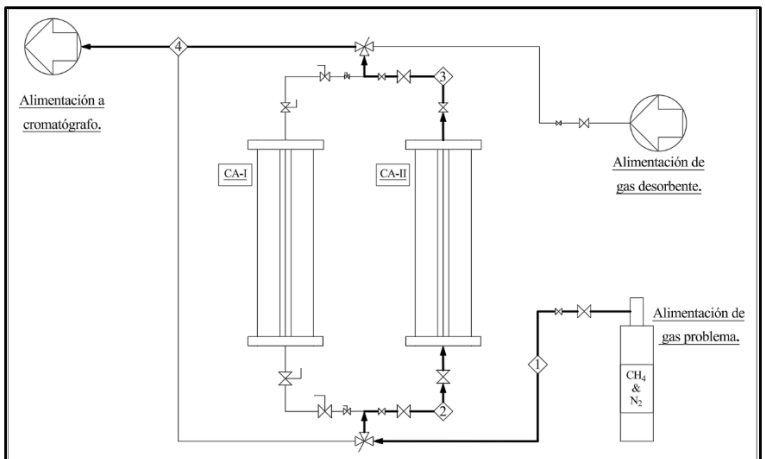


FIG.29 DIAGRAMA DE TUBERÍAS E INSTRUMENTOS DEL ARREGLO DE VÁLVULAS PARA ADSORCIÓN EN T-II

Cuando la torre de adsorción se encuentra en las condiciones de operación deseados [16 kg/cm^2 y 30° C], la línea de tubing que alimenta al **CG**-V3800 debe contar con la misma presión que la torre, para lo cual, se alinean las válvulas de compuerta y solenoides restantes para permitir al flujo de gas llegar hasta el equipo de análisis.

- Proceso de adsorción:

Horno y filamento necesitan haber alcanzado la temperatura establecida de 200° C y 280° C respectivamente para que en la micro planta se pueda comenzar a operar el ciclo de experimentación. Lo primero antes de comenzar a operar, es alinear la alimentación del gas problema con la entrada de la torre operativa, en el caso de este experimento, una mezcla equimolar de CH_4 y N_2, la cual proviene de un tanque de almacenamiento adyacente al montaje de la torre.



Proceso de Adsorción para la CA-II. IP-15 P [=] 15 Kg/cm^2 T [=] 30°C	Corriente	Flujo [=] sccm	Presión [=] Kg/cm^2	Temperatura [=] °C	Entalpia [=] J/min	Comp. [=] XCH_4
	1	100	15	23	4.878	0.5
	2	100	15	23	4.878	0.5
	3	47.5	15	30	3.038	1
	4	47.5	15	30	3.038	1

FIG.30 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO, CON TABLA DE BALANCE, RESALTANDO LA OPERACIÓN DE ADSORCIÓN.

Debe ser programada una secuencia de operación en el software de análisis que se encuentra en el equipo HP, estableciendo así el número de inyecciones y el tiempo de análisis total.

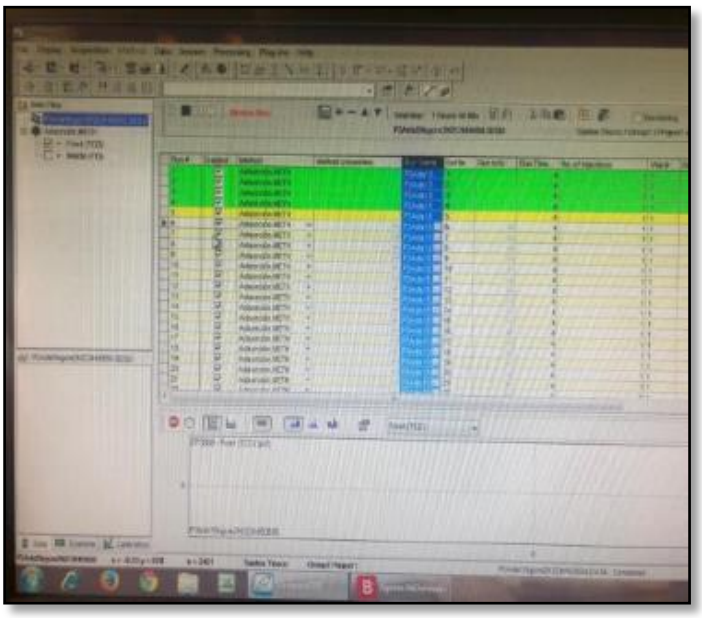


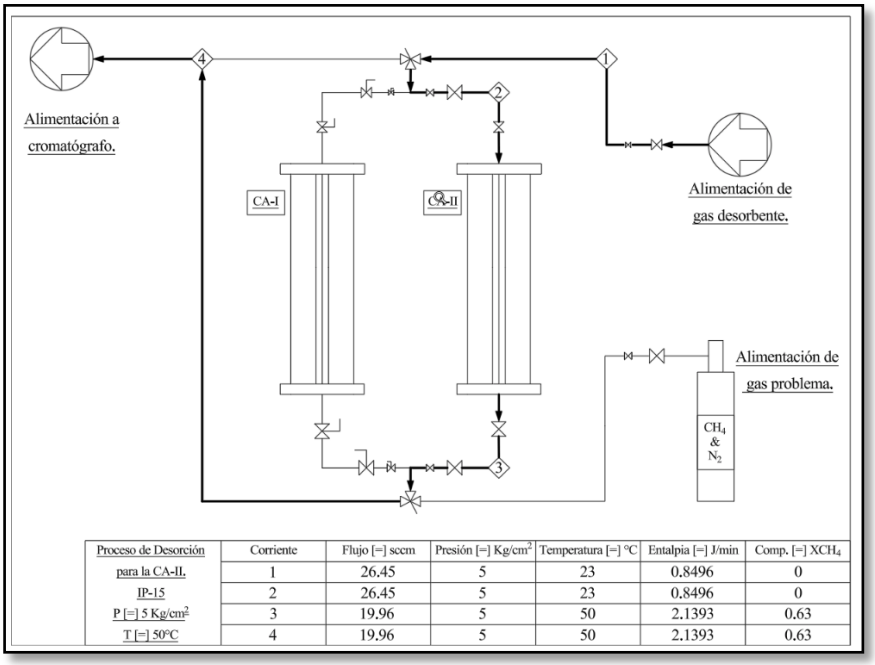
FIG.34 SECUENCIA DE OPERACIÓN CONFIGURADA EN EL SOFTWARE DE ANÁLISIS.

Con la secuencia programada en el software y el flujo de mezcla gaseosa alineada, se abren las válvulas de paso, las válvulas solenoides son activadas en el software de control y los elementos finales de control se sitúan a una apertura que permita el flujo constante de 100 **SCCM** a través de la torre que contiene el material adsorbente y finalmente hacia el equipo de análisis, con el fin de determinar la fracción molar de gas adsorbido en la malla molecular.

Este proceso demora comúnmente 2 a 3 horas dependiendo del número de inyecciones y el tiempo de análisis (normalmente 4 min. por análisis).

- Proceso de desorción:

Con la saturación del material adsorbente (MMC), el mecanismo de adsorción llega a su fin, y se puede comprobar con los cromatogramas generados por el **CG**-V3800, cuando la concentración de gas metano en la salida es prácticamente igual a la concentración en la alimentación.



Proceso de Desorción para la CA-II. IP-15 P [=] 5 Kg/cm^2 T [=] 50°C	Corriente	Flujo [=] sccm	Presión [=] Kg/cm^2	Temperatura [=] °C	Entalpia [=] J/min	Comp. [=] XCH_4
	1	26.45	5	23	0.8496	0
	2	26.45	5	23	0.8496	0
	3	19.96	5	50	2.1393	0.63
	4	19.96	5	50	2.1393	0.63

FIG.31 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO, CON TABLA DE BALANCE, RESALTANDO LA OPERACIÓN DE DESORCIÓN.

Las últimas inyecciones del experimento de adsorción sirven para comprobar ese hecho, luego entonces se detiene la corrida con la interfaz en el software controlador del equipo **CG**-V3800.

A continuación, en la interfaz del control distribuido, las válvulas solenoides deben ser puestas en posición de bloqueo para evitar que la presión caiga antes de comenzar la secuencia de inyección, bloqueando también las válvulas de acción manual dispuestas en la micro planta.

En la interfaz del controlador para el **CG**-V3800, se debe aplicar el método programado para la adsorción, ya que rutina de análisis en el cromatógrafo no varía en ninguno de los procesos de adsorción ni desorción. Con el método aplicado, se procede a alinear las válvulas de compuerta y solenoides que permitan el flujo de manera descendente desde la columna de adsorción.

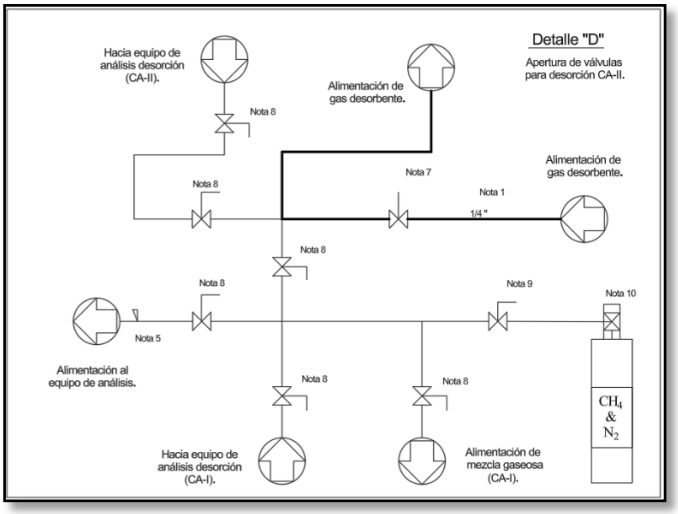


FIG.32 DIAGRAMA DE TUBERÍAS E INSTRUMENTOS DEL ARREGLO DE VÁLVULAS PARA DESORCIÓN EN T-II

Alineadas las válvulas, ya se puede activar la secuencia de inyección, con esto la presión generada en la columna irá decayendo, lo que es bueno ya que la caída de presión favorece el mecanismo de desorción. Llegando a una presión cercana al rango de 5 Kg/cm^2 + - $0.5kg/cm^2$ es necesario realizar un arrastre con gas nitrógeno, entonces se debe alinear las válvulas que permitan el flujo de alimentación del gas de pateo hacia la columna.

El proceso concluye cuando no exista variación en la concentración de gas metano en el análisis cromatográfico, ya que, con las condiciones de operación, el total del gas atrapado durante la adsorción fue liberado por la MMC. De regreso al software de control para el **CG**-V3800 se inicia la secuencia de apagado.

- Apagado del equipo:

La secuencia de apagado extingue la llama del FID y comienza a enfriar el horno del TCD, durante este proceso de enfriamiento, la alimentación de gases al equipo **CG**-V3800 no debe interrumpirse. Transcurridas un par de horas, la temperatura normalmente es suficientemente baja para apagar el equipo **CG**-V3800 y bloquear la salida de gas en los cilindros cercanos al laboratorio.

La energía parasitaria (energía residual) de la torre debe ser purgada, con el control distribuido, bajar la temperatura de la torre, y con la presión residual purgada, las válvulas, tanto de compuerta como solenoides, vuelven a posición de bloqueo.

7.3) Filosofía de control (Descripción del control de proceso).

Para dar inicio al experimento de adsorción, se deben considerar las variables de proceso críticas, ya que se debe determinar cómo se llevará a cabo el control de estas. Principalmente se encuentra la *presión* en el sistema, luego la *temperatura* y finalmente el *flujo* y su *composición*.

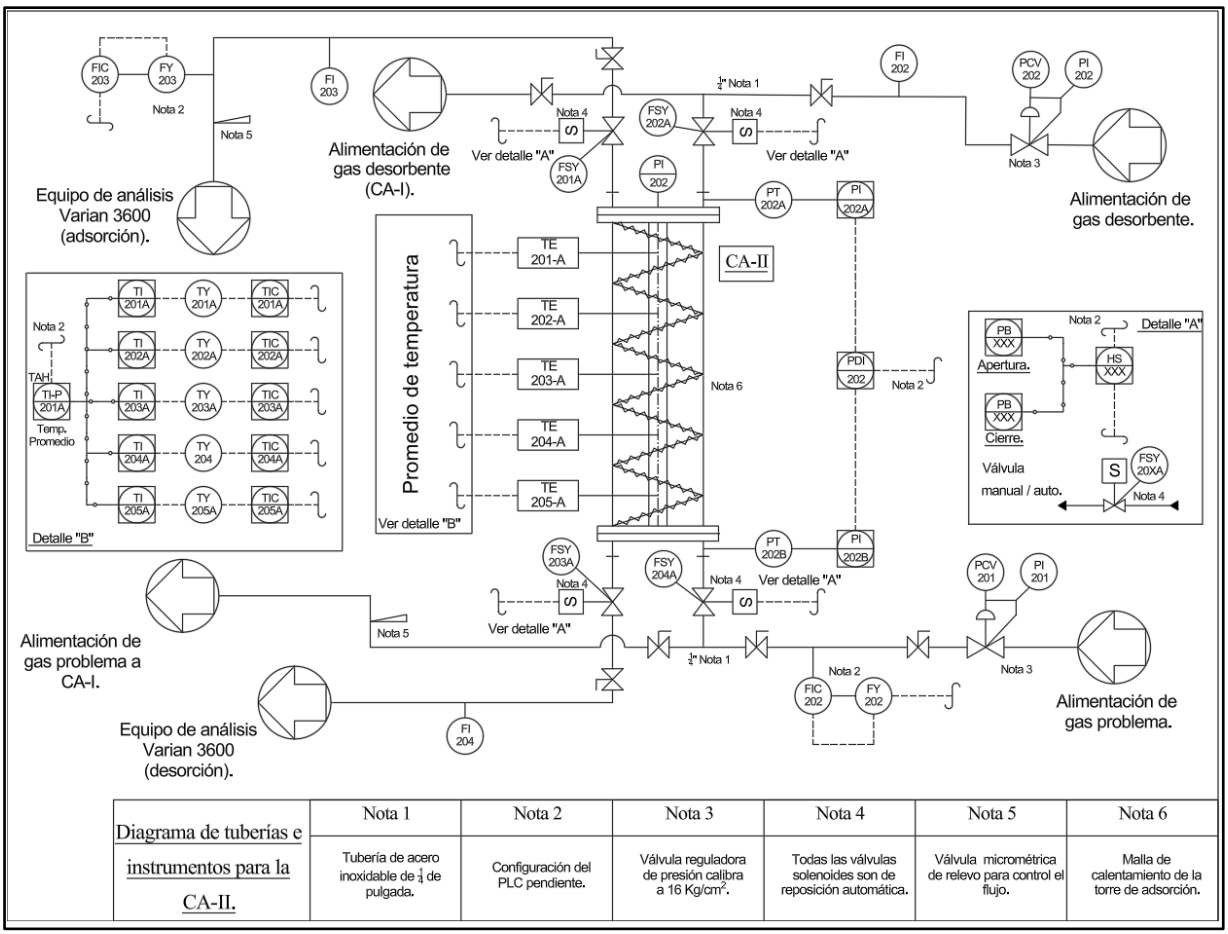


Diagrama de tuberías e instrumentos para la CA-II.	Nota 1	Nota 2	Nota 3	Nota 4	Nota 5	Nota 6
	Tubería de acero inoxidable de ¼ de pulgada.	Configuración del PLC pendiente.	Válvula reguladora de presión calibra a 16 Kg/cm².	Todas las válvulas solenoides son de reposición automática.	Válvula micrométrica de relevo para control el flujo.	Malla de calentamiento de la torre de adsorción.

FIG.33 DIAGRAMA DE TUBERÍAS E INSTRUMENTOS PARA EL TRAMO DE T-II

El control de flujo y presión se lleva a cabo de la misma manera, mediante reguladores de línea y controladores de flujo, a los cuales se les programa un punto de ajuste y con un porcentaje de apertura del obturador, dotan de la cantidad necesaria de gas.

Para conocer la presión tanto en la torre como en las líneas de alimentación, están colocados indicadores de presión en la entrada como en la salida de las torres, así como en algunas líneas de tubing, con lo que se logra monitorear y mantener en rango operativo el proceso PSA.

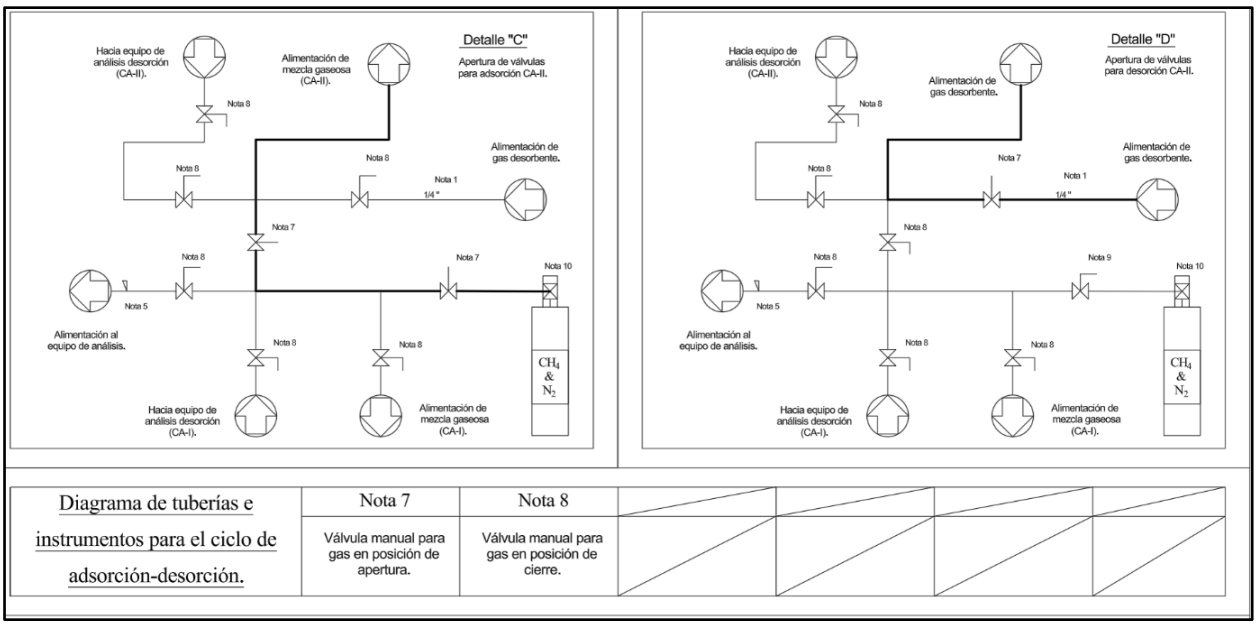


FIG.34 DETALLES SOBRE POSICIONAMIENTO DE VÁLVULAS PARA SU RESPECTIVO PROCESO (ADSORCIÓN/DESORCIÓN)

El control de la temperatura se logra con un revestimiento de malla térmica, que logra calentar hasta temperaturas de 250° C, pero no es necesario un aumento tan brusco de temperatura. El rango en el que se desea operar es de máximo 50° C. Esta malla recibe comando de calentamiento proveniente del PLC a través del interfaz en el software de control de la micro planta.

Las sobrepresiones se logran controlar colocando válvulas micrométricas en puntos estratégicos de la corriente de salida, pudiendo regular la configuración de adsorción y la de desorción, la composición del gas se mantiene fija, pues al prepararse dentro de un cilindro, en las instalaciones del instituto, las presiones parciales determinan la composición de la mezcla gaseosa.

7.4) Recopilación de datos.

Descargar los datos registrados de los experimentos se lleva a cabo mecánicamente, el software de control recopila los datos de cada experimento mediante un comando de “recording” indicado al inicio de cada operación de adsorción y desorción. Se lleva a cabo el registro de todas las señales digitales recibidas de los transductores de flujo, presión y temperatura. También se registra la señal análoga de apertura o cierre en las válvulas solenoides.

Los datos recuperados son utilizados para realizar un tratamiento que nos permite conocer, el flujo adsorbido, el flujo desorbido, las composiciones molares normalizadas de cada inyección, el tiempo de análisis, la capacidad de adsorción de cada material, y construir las curvas características de los dos materiales sometidos a experimentación.

VIII.) RESULTADOS

8.1) Curva de adsorción.

Para construir una representación grafica que nos indica cualitativamente como es la adsorción en el experimento, se construye la curva de adsorción, cuya área bajo la curva, representa el volumen total de gas adsorbido durante el proceso.

Hay diversas formas de obtener el volumen adsorbido representado por el área bajo la curva, una forma rápida de obtener el valor numérico del área bajo la curva es realizar una regresión lineal de los datos, para así obtener una ecuación de 4rto o 5nto grado que permita aplicar un método numérico de integración para determinar esta área.

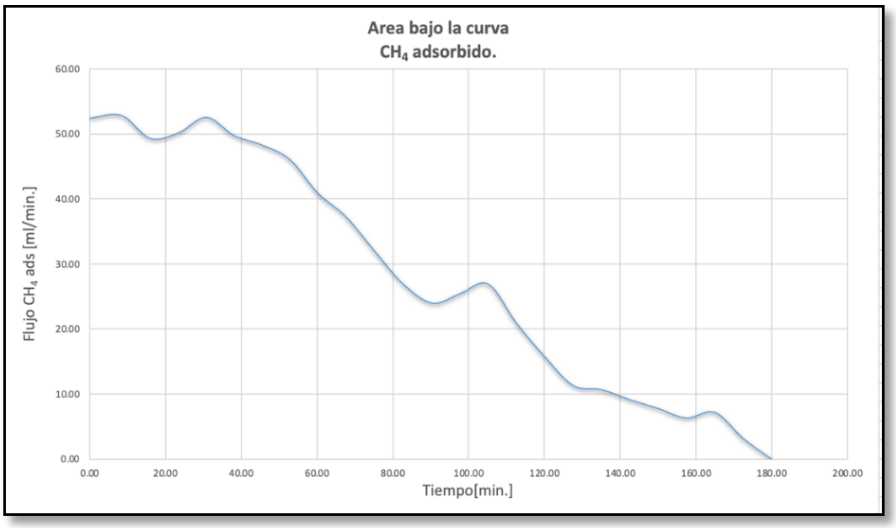


FIG. 35 CURVA DE ADSORCIÓN GENERADA PARA IMP-IP-15 @15 KG/CM^2 Y 30°C.

El análisis de datos se lleva a cabo con ayuda del balance de materia; se recopilan una serie de datos que sirven para graficar la curva de adsorción, colocando el volumen diferencial en las ordenadas (Y) y el tiempo transcurrido en las abscisas (X).

número de inyección.	Flujo de entrada CH_4. [ml/min]	Flujo de salida CH_4. [ml/min]	Acumulación.
2	52.89	0	52.89
6	49.78	0	49.78
10	59.97	13.62	37.35
15	59.66	24.71	26.95
21	51.12	41.30	19.17

TABLA 7 BALANCE DE MATERIA GENERADO EN LA ADSORCIÓN DE CH_4 PARA IMP-IP-15 @15 KG/CM^2 Y 30°C.

La curva de adsorción sirve para determinar la cantidad de volumen de gas que fue adsorbido en la MMC, mediante un método analítico se puede calcular el área bajo la curva que representa el volumen de CH_4 adsorbido en mililitros, ya sea de forma exacta con algún software que permita realizar los cálculos necesarios o con algún método numérico como la regla del trapecio o Simpson 1/3.

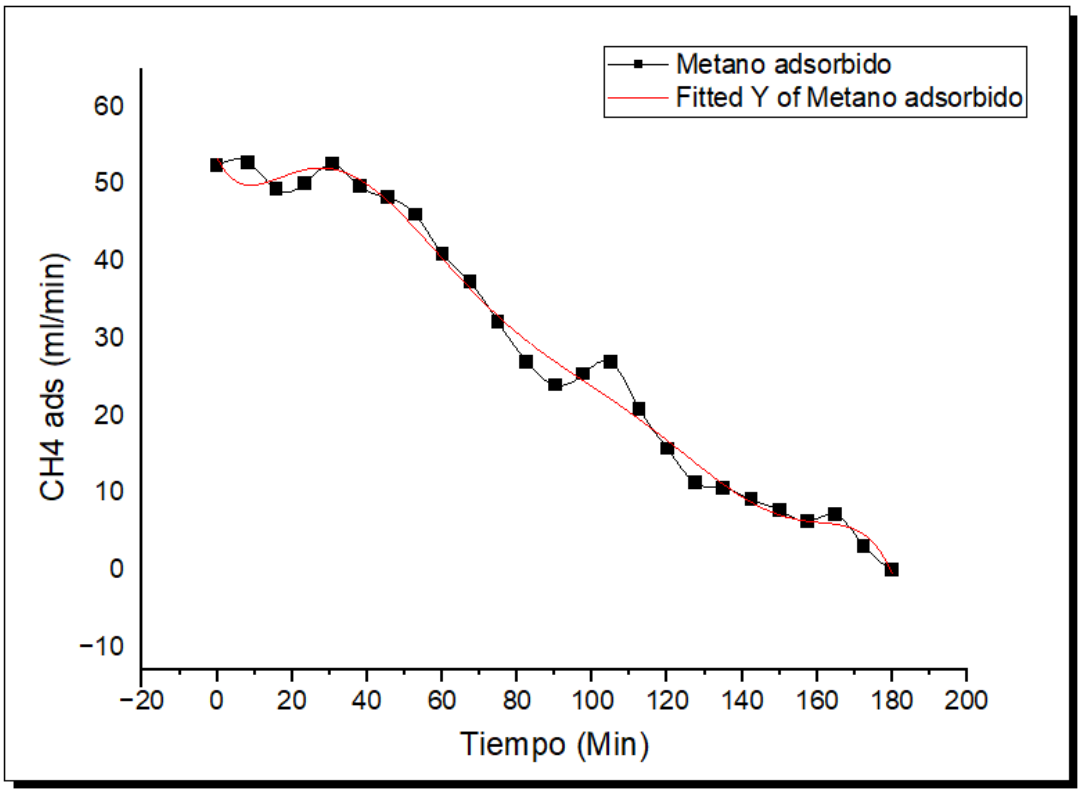


FIG 36 CURVA DE ADSORCIÓN DE CH_4 @15 KG/CM^2 Y 30°C (LÍNEA DE REFERENCIA)

La representación gráfica de la curva se puede generar con diversos softwares, determinar la ecuación que más se ajuste a los datos experimentales se puede generar con diversos softwares también, pero en este caso concreto, se opta por el software Origin pro ® el cual tiene cargados diversos modelos matemáticos y estadísticos que resultan en una mejor predicción del comportamiento del experimento.

Con la curva construida se puede realizar un aproximado del área interna de ésta, con un método analítico sumando las áreas rectangulares dentro de la curva, para este caso experimental, el valor aproximado es de 5544.54 ml de gas metano (CH_4) adsorbido en la MMC. Esta aproximación al valor del volumen adsorbido será utilizada para calcular el número de moles de metano (CH_4) mediante una ecuación de estado ideal.

$$PV = nRT$$

Volumen. [ml]	Presión. [atm]	Temperatura. [K]	Constante R. $\left[\frac{L * atm}{mol * K}\right]$
5544.54	15.697	303.15	0.08206

TABLA 8 VARIABLES DE PROCESO DEL EXPERIMENTO.

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Utilizando la presión absoluta, la temperatura en escala Kelvin y el valor de la constante universal R en unidades de $\left[\frac{L*atm}{mol*K}\right]$, se sustituyen los valores en la ecuación de estado y se resuelve.

$$n = \frac{16.25\ \frac{Kg}{cm^2} * 5.544\ L}{0.08206 \frac{L * atm}{mol * K} * 303.15\ K}$$

$$n = 3.5048\ mol\ CH_4$$

Lo cual resulta en 3.5048 mol de metano adsorbido durante la experimentación con el material IMP-IP-15.

El numero de moles de CH_4 adsorbidos en la MMC anteriormente calculado, es necesario para determinar la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes (MMC) sometidos a experimentación. La capacidad de adsorción se puede definir como la razón de captura de las moléculas deseadas respecto a una masa de adsorbente. Entre mayor valor numérico tenga esta razón, mejor será el mecanismo de fisisorción.

Se consideran unidades de [mol gas afín/ kg de material ads], con una masa de adsorbente fija para todos los experimentos de 82.36 gr

$$C_{ad} = \frac{mol\ CH_4}{Kg\ ads}$$

$$C_{ad} = \frac{3.5048\ mol\ CH_4}{0.08236\ Kg\ ads}$$

$$C_{ad} = 42.55\ \frac{mol\ CH_4}{Kg\ ads}$$

Para este experimento de la malla molecular de carbono IMP-IP-15 se consiguió una capacidad de adsorción de 42.55 mol/kg @ 15 Kg/cm^2 Y 30°C.

8.2) Curva de ruptura.

Una curva de ruptura representa gráficamente el inicio del cambio abrupto de la variación en la concentración de la corriente que se desea analizar. Esta provee de información importante para la selección de un material adsorbente con un rendimiento superior.

La pendiente ideal debe ser pronunciada, poco alargada, ya que esto representa una adsorción efectiva, además de indicar el tiempo exacto en el que se satura la malla molecular de carbono (MMC). Esta curva se construye con datos de composición vs tiempo [X vs t] como se muestra a continuación:

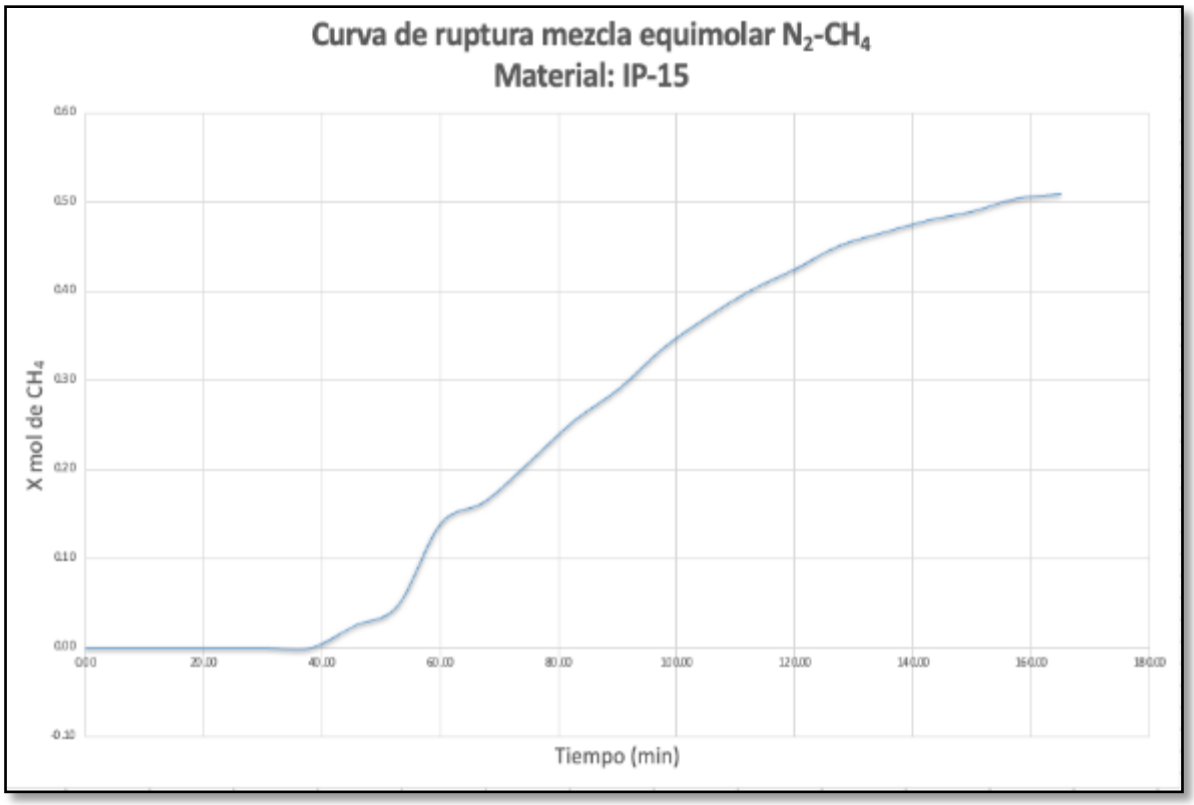


FIG. 37 CURVA DE RUPTURA COMP VS T @ [15KG/CM2 Y 30°C]

Las demás curvas obtenidas, su comparativa y la selección del material MMC con una capacidad de adsorción superior se lleva a cabo con un análisis comparativo de las gráficas y una comparativa de diferencias relativas y absolutas.

IX.) ANÁLISIS COMPARATIVO DE RESULTADOS

Los datos generados con los experimentos en la micro planta de adsorción resultan concluyentes después de ser sometidos a una serie de análisis relativos y cualitativos, se llega a diversas conclusiones respecto a los materiales micro porosos MMC, sometidos a diversas condiciones de proceso, se aprecia bastante la variación de las capacidades de adsorción entre los dos materiales y entre sí mismos.

9.1) Comparativa de curvas IMP-IP-15

Primero se comparan las curvas de ruptura obtenidas en para el material IMP-IP-15, se realizó un incremento de la temperatura en 10° C [30°C, 40°C, 50°C], la presión se mantuvo constante en 15 kg/cm^2, así como el flujo volumétrico que se mantuvo en 100 **SCCM** y la composición fraccionaria de la mezcla gaseosa queda fija en CH_4/N_2 0.51/0.49.

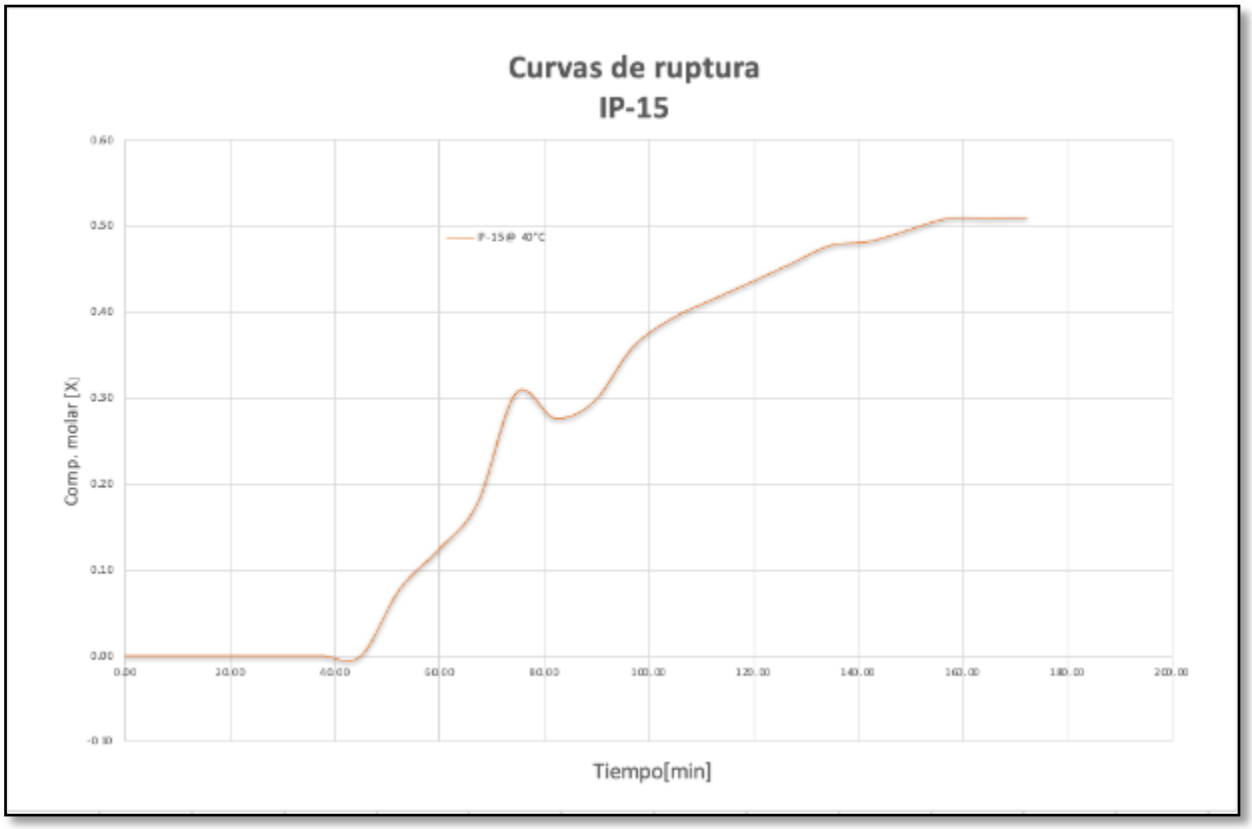


FIG 38 CURVA DE RUPTURA OBTENIDA @ [15KG/CM2 Y 40°C]

La curva de ruptura generada por el material IMP-IP-15 @ 15kg/cm^2 y 40°C es una curva de pendiente poco pronunciada, alargada, lo que indica una adsorción poco favorable. Transcurridos 40 minutos el material micro poroso MMC comienza a saturarse, la adsorción se lleva a cabo con naturalidad y comienza a decaer poco a poco hasta llegar a las 2 horas de operación.

Cuando se sobre posicionan las curvas de ruptura generadas a diversas condiciones de temperatura, el efecto de la temperatura en el experimento no es apreciable respecto a su punto de partición. Las curvas generadas siguen teniendo pendientes poco pronunciadas y en general desfavorables para la operación.

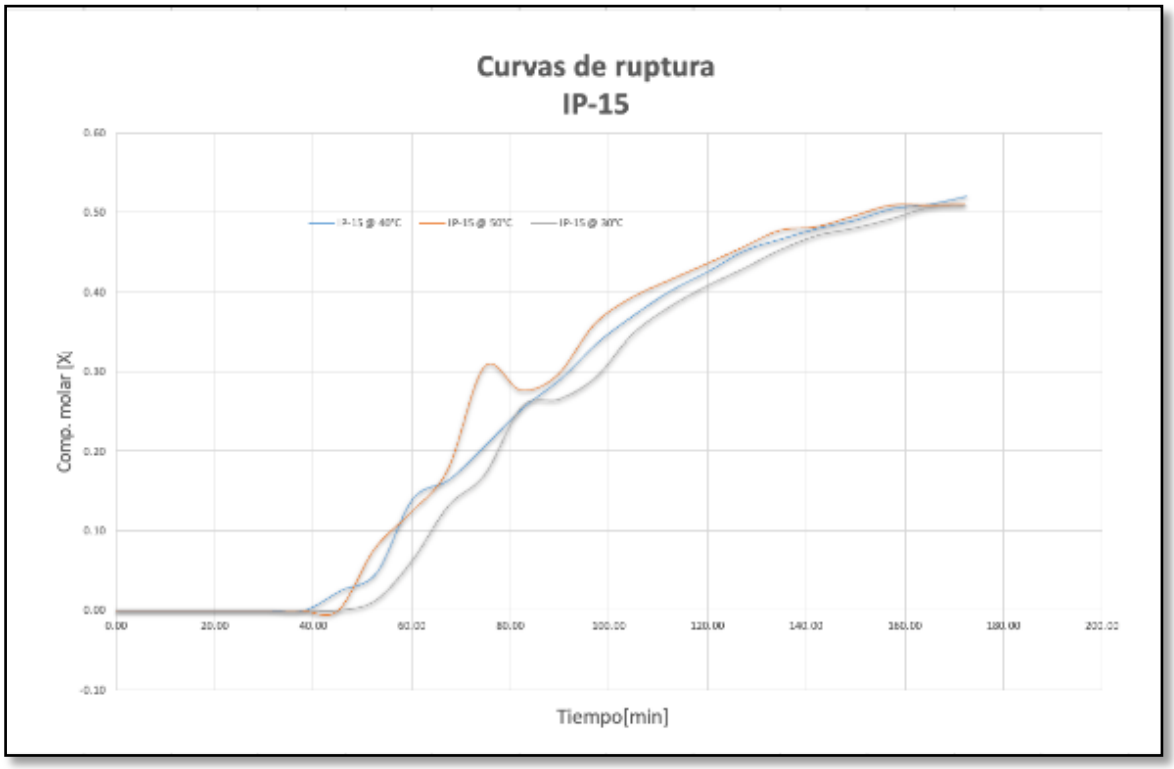


FIG 39 SUPERPOSICIÓN DE LAS CURVAS DE RUPTURA IMP-IP-15 @ [15KG/CM^2 Y 30°C, 40° C Y 50° C]

9.2) Comparativa en curvas de adsorción y capacidad de adsorción IMP-IP-15.

De cada curva de adsorción se obtiene una ecuación de 3er orden para llevar a el método numérico para resolver la integral y determinar el volumen adsorbido. La masa de MMC se mantiene constante en 82.46 g por lo que calcular la capacidad de adsorción para cada temperatura de operación es un proceso repetitivo.

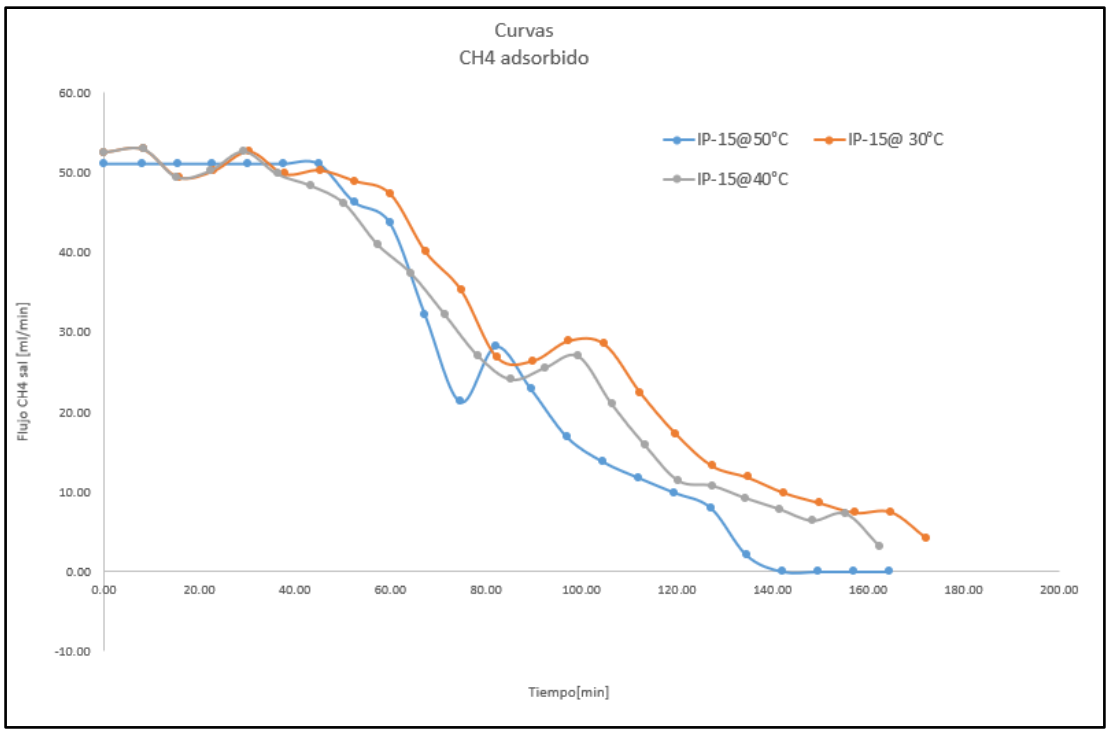


FIG 40 SUPERPOSICIÓN DE LAS CURVAS DE ADSORCIÓN IMP-IP-15 @ [15KG/CM^2 Y 30°C, 40° C Y 50° C]

Al hacer estudios comparativos entre pares de datos, utilizar la variación relativa entre cada uno de ellos resulta en un análisis efectivo que nos permite saber, en qué porcentaje desvía los aumentos de temperatura el comportamiento del mecanismo de adsorción. La ecuación para calcular la variación relativa es la siguiente

$$Variación\ relativa = \frac{|X_1 - X_2|}{Promedio\ X_1 X_2} * 100$$

$$\frac{|42.58 - 32.003|}{\frac{42.58 + 32.003}{2}} * 100 = V.R.$$

$$\frac{10.575}{37.2905} * 100 = V.R.$$

$$V.R. = 28.35\%$$

Con un aumento de temperatura (ΔT) en 10 unidades se puede apreciar una variación relativa de 28.35% de la capacidad de adsorción evaluada a 30°C respecto a la capacidad adsorbente del mismo material, pero evaluada a 40°C.

Ahora se comparan los valores obtenidos de capacidad de adsorción para 40° C junto a los de 50° C.

$$Variación\ relativa = \frac{|X_1 - X_2|}{Promedio\ X_1X_2} * 100$$

$$\frac{|30.310 - 32.003|}{\frac{30.310 + 32.003}{2}} * 100 = V.R.$$

$$\frac{1.693}{31.1565} * 100 = V.R.$$

$$V.R. = 5.43\%$$

Con el fin de comparar, se analiza la variación relativa de las capacidades de adsorción, de los experimentos evaluados a 30° C y 50° C.

$$Variación\ relativa = \frac{|X_1 - X_2|}{Promedio\ X_1X_2} * 100$$

$$\frac{|42.58 - 30.310|}{\frac{42.58 + 30.310}{2}} * 100 = V.R.$$

$$\frac{12.27}{36.445} * 100 = V.R.$$

$$V.R. = 33.66\%$$

Capacidad de adsorción [mol/kg_{ads}]	Temperatura [°C]	Variación relativa
42.58	30	33.667 % @ 30°C & 50° C
32.003	40	28.35 % @ 30°C & 40° C
30.310	50	5.43 % @ 40°C & 50° C

TABLA 9 VARIACIÓN RELATIVA DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA LAS DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN IMP-IP-15.

9.3) Comparativa en curvas de ruptura IMP-IP-17

Es turno del material sintético IMP-IP-17, de igual forma se obtienen las curvas de ruptura considerando la composición dada por el equipo de análisis y el tiempo de experimentación.

Inicialmente se puede observar una curva que presenta una pendiente pronunciada, mayor en comparación a la curva generada por el material IMP-IP-15, esto indica que el tiempo en el que se ve saturado el material micro poroso de carbono, es prolongado. El cambio de concentración en gas metano es abrupto y se lleva a cabo en un intervalo menor de tiempo, lo que favorece a la operación de adsorción.

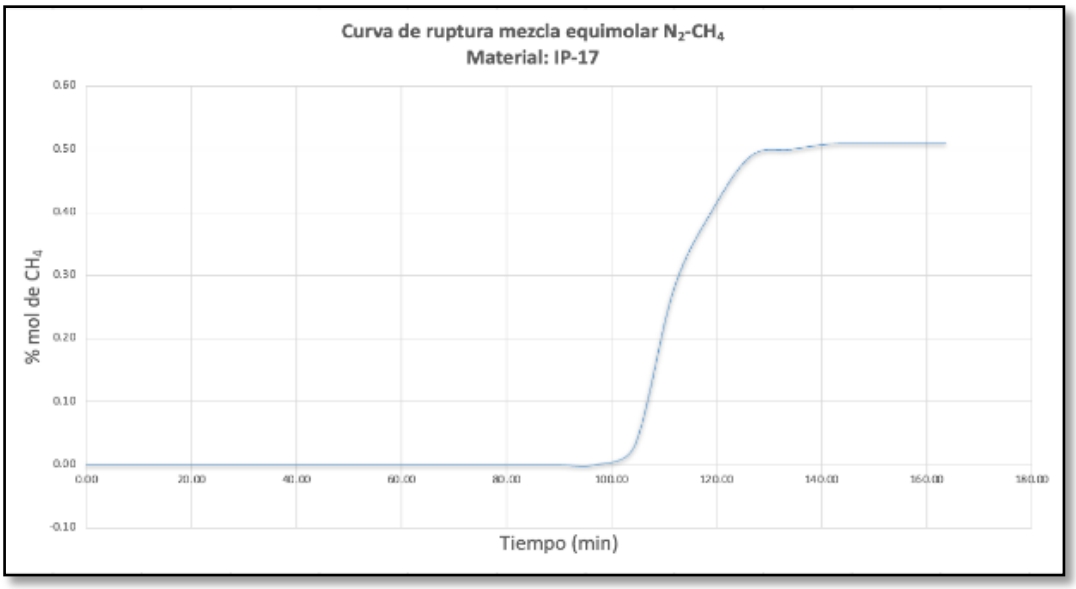


FIG 41 CURVA DE RUPTURA PARA EL MATERIAL IMP-IP-17 @ [15KG/CM^2 Y 30°C]

Comparando ambas curvas de ruptura en un mismo eje, obtenidas en condiciones operativas iguales, puede observarse con más claridad que la curva de ruptura en el material IMP-IP-17 se muestra superior que su predecesor el material IMP-IP-15.

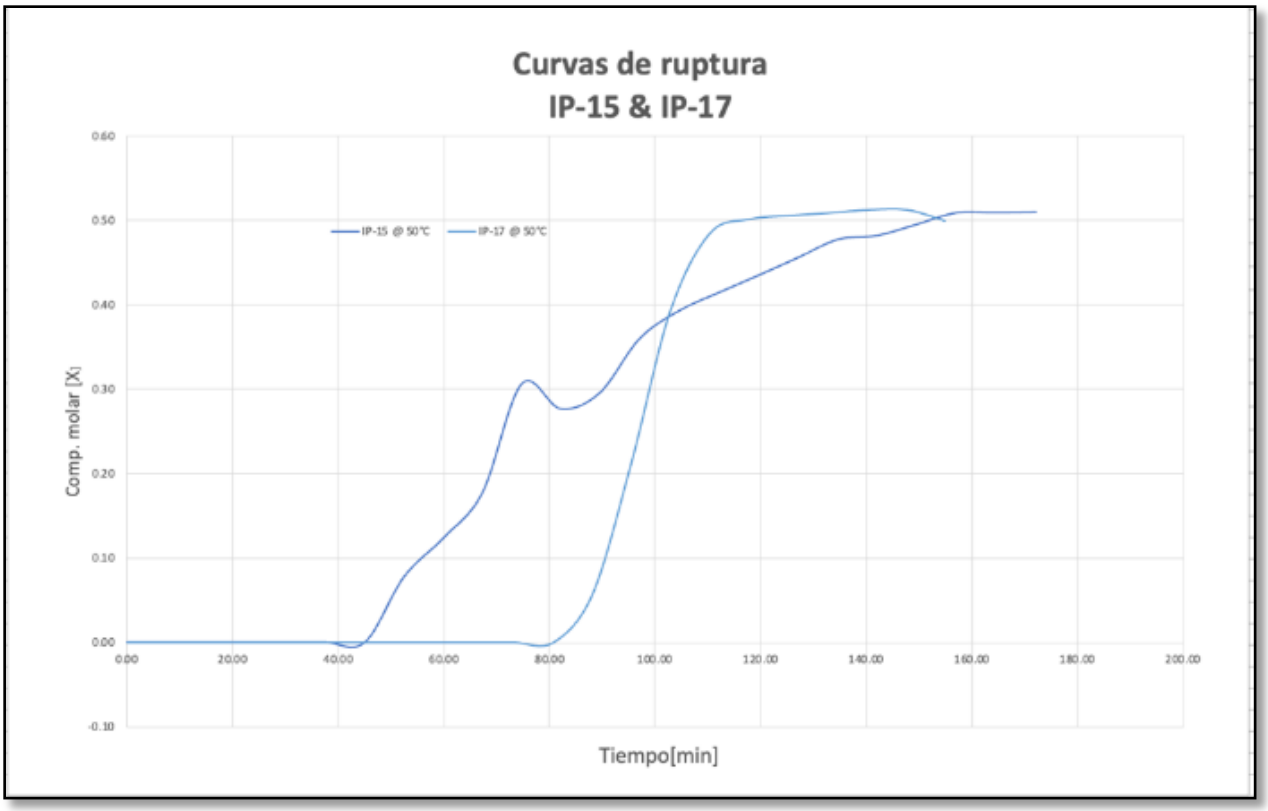


FIG 42 SUPERPOSICIÓN DE LAS CURVAS DE RUPTURA DEL MATERIAL IMP-IP-15 E IMP-IP-17 @ [15KG/CM^2 Y 30°C]

Para comparar que condiciones de operación genera las mejores curvas de ruptura con el material IMP-IP-17 se han de comparar en un mismo plano las curvas obtenidas con los datos experimentales aplicado un ΔT de 10°C.

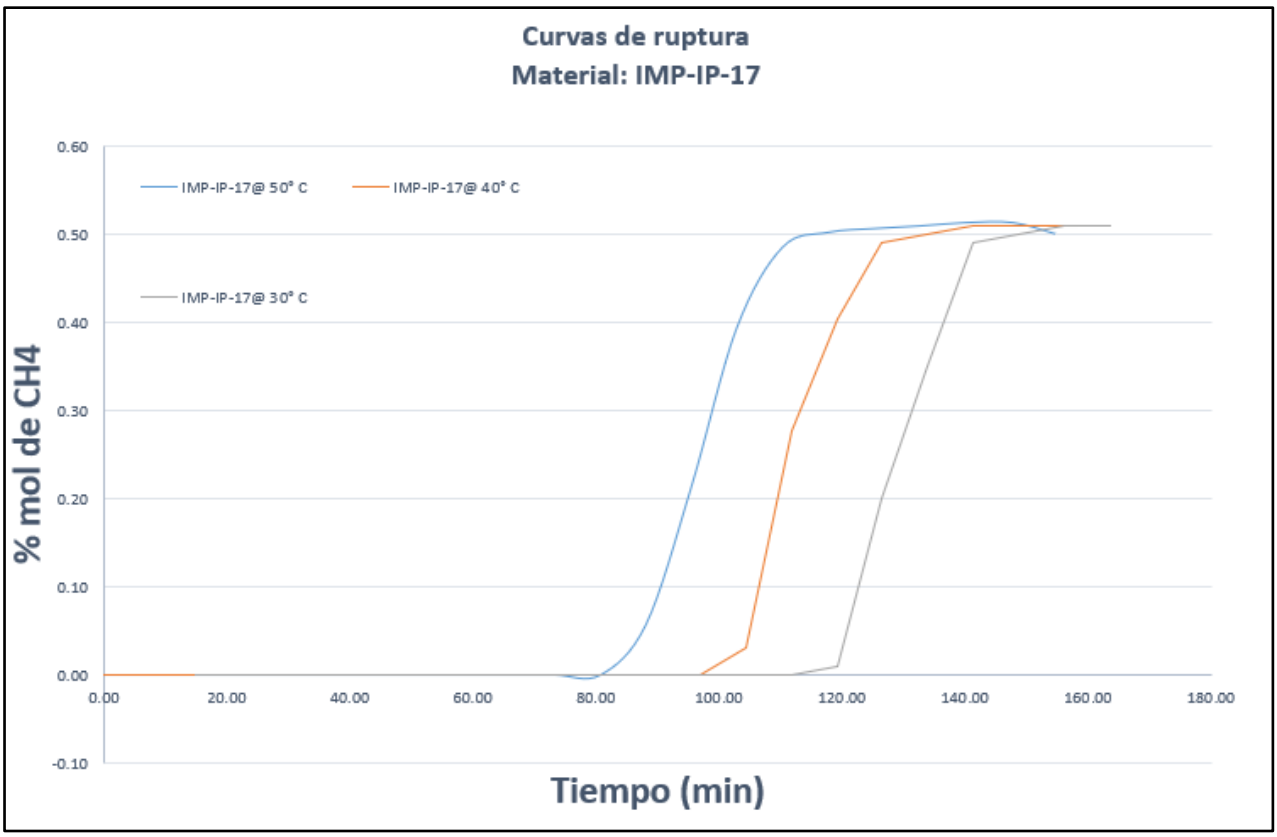


FIG 43 SUPERPOSICIÓN DE LAS CURVAS DE RUPTURA DEL MATERIAL IMP-IP-17 @ [15KG/CM^2 Y 30°C, 40° C Y 50° C]

Se observa una disminución en el tiempo de saturación del material IMP-IP-17 de aproximadamente 20 minutos por cada 10° C que se aumentan a la temperatura de operación, lo que esto indica es que la temperatura es una variable relevante a tener en cuenta para el diseño de un sistema de separación basado en tecnología de adsorción.

9.4) Comparativa en curvas de adsorción y capacidad de adsorción IMP-IP-17.

Las curvas de adsorción generadas por el material IMP-IP-17 son más consistentes entre sí, de igual forma se aplica una regresión lineal para obtener las ecuaciones de 3er grado de cada curva y determinar el valor de volumen adsorbido.

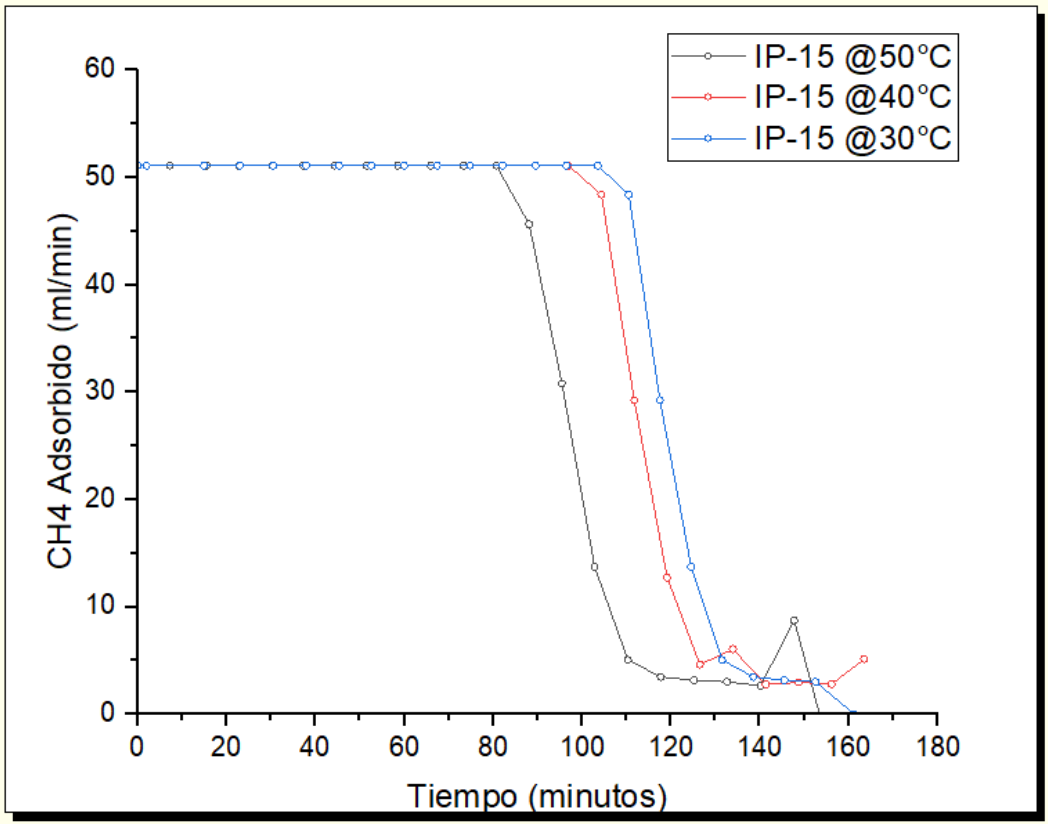


FIG 44 SUPERPOSICIÓN DE LAS CURVAS DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL IMP-IP-17 @ [15KG/CM^2 Y 30°C, 40° C Y 50° C]

Obteniendo los valores de capacidad de adsorción para cada curva variando la temperatura de operación, se puede realizar el cálculo de las variaciones relativas con el fin de comparar los valores y así determinar cómo es que varía la capacidad adsorbente del material IMP-IP-17.

Se procede a calcular los valores de variación relativa con los datos obtenidos del material IMP-IP-17 como se muestra a continuación.

$$Variación\ relativa = \frac{|X_1 - X_2|}{Promedio\ X_1 X_2} * 100$$

$$\frac{|47.33 - 44.38|}{\frac{47.33 + 44.38}{2}} * 100 = V.R.$$

$$\frac{2.95}{45.855} * 100 = V.R.$$

$$V.R. = 6.43\%$$

Con un aumento de temperatura (ΔT) en 10 unidades se puede apreciar una variación relativa de 6.43% de la capacidad de adsorción evaluada a 30°C respecto a la capacidad adsorbente del mismo material, pero evaluada a 40°C.

Ahora se comparan los valores obtenidos de capacidad de adsorción para 40° C junto a los de 50° C

$$Variación\ relativa = \frac{|X_1 - X_2|}{Promedio\ X_1X_2} * 100$$

$$\frac{|44.38 - 37.84|}{\frac{37.84 + 44.38}{2}} * 100 = V.R.$$

$$\frac{6.54}{41.11} * 100 = V.R.$$

$$V.R. = 15.90\%$$

Con el fin de comparar, se analiza la variación relativa de las capacidades de adsorción, de los experimentos evaluados a 30° C y 50° C.

$$Variación\ relativa = \frac{|X_1 - X_2|}{Promedio\ X_1X_2} * 100$$

$$\frac{|47.33 - 37.84|}{\frac{47.33 + 37.84}{2}} * 100 = V.R.$$

$$\frac{9.49}{42.585} * 100 = V.R.$$

$$V.R. = 22.28\%$$

Capacidad de adsorción [mol/kg_{ads}]	Temperatura [°C]	Variación relativa
47.33	30	22.28 % @ 30°C & 50° C
44.38	40	6.43 % @ 30°C & 40° C
37.84	50	15.90% @ 40°C & 50° C

TABLA 10 VARIACIÓN RELATIVA DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA LAS DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN IMP-IP-17.

El ultimo análisis de comparación relativa, se lleva a cabo entre los valores obtenidos para ambas MMC evaluadas a las mismas condiciones de operación, como se muestra en la siguiente tabla.

Material	Temperatura		
	30° C	40° C	50° C
Capacidad ads IMP-IP-15	42.578	32.003	30.310
Capacidad ads IMP-IP-17	47.33	44.38	37.840
Variación relativa	10.57 %	8.10 %	5.52 %

TABLA 11 VARIACIÓN RELATIVA DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN PARA LAS DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACIÓN IMP-IP-15 E IMP-IP-17.

Se observa que en general el material IMP-IP-17 obtiene capacidades de adsorción superiores en al menos 10-8% a las obtenidas por el material IMP-IP-15, aplicando las mismas condiciones de operación.

X.) CONCLUSIONES

Principalmente se concluye que la malla molecular de carbono IMP-IP-17 es en efecto, un material adsorbente superior a su predecesor, la MMC IMP-IP-15. Esto es claramente apreciable tanto cualitativamente en la construcción de las curvas de ruptura, como cuantitativamente con la comparación mediante las desviaciones relativas, calculadas para ambos experimentos.

Como es de esperarse, el rendimiento de la operación de adsorción se ve afectada negativamente con el aumento de la temperatura, al ser éste un proceso exotérmico. Se pudo determinar que en el caso de la MMC IMP-IP-17 existe una caída de entre el 8-10% en el rendimiento de separación, conforme se iban aumentando 10° C en cada operación.

Al construirse las curvas caracteriscas de cada material y con las diversas condiciones de operación se pudo observar los siguientes fenomenos:

- El material IMP-IP-15 presenta curvas de adsorción poco favorables para la operación, por ende el material superior para la operación adsorción/desorción resulta ser la MMC IMP-IP-17.
- Existe una importancia inmensa en el control del flujo de gas administrado al cromatografo, ya que el control se lleva a cabo manualmente con la ayuda de una válvula micrometrica y los valores de flujo a la salida en el balance de materia deben permanecer constantes. De lo contrario, la curva pierde fiabilidad debido a la flucctuación en el comportamiento de los datos.
- Debido al comportamiento de los gases en las condiciones operativas, una aproximación con la ecuación de estado ideal (PV=nRT) resulta suficientemente confiable para los fines de la investigación. Se realizaron calculos para la obtención de numero de moles adsorbidos con modelos más robustos como el de Peng-Robinson o SRK y los resultados variaron en menos del 3% comparados con la ecuación del gas ideal.
- El calculo del area bajo la curva, para determinar el volumen de gas adsorbido, se puede llevar a cabo con diversos métodos, cada uno ofrece ciertas ventajas sobre los demás, sin embargo, la implementación de un método numérico con iteraciones mostro devolver los

resultados más precisos, por tanto mejores, para las determinaciones de capacidad de adsorción.

- La comparación mediante variación relativa es la mejor opcción cuando se tienen pares de datos, la información obtenida mediante la comparativa refleja que, en efecto, a mayor sea la temperatura de operación durante la adsorción, menor será la capacidad de adsorción generada por un material adsorbente.
- Al llevarse a cabo cualquier experimentación, se debe prestar suma atención a todas las pertes que lo conforman ya que cualquier variación en las condiciones del proceso derivará en un experimento fallido, perdidas tanto economicas como de tiempo.

Por ultimo, se concluye que, la hipotesis planteada en este trabajo fue comprobada mediante la comparación de varianzas relativas y por lo tanto el mejor material adsorbente entre las dos MMC evaluadas sería el IMP-IP-17 además al ser evaluado a las condiciones de proceso [15 kg/cm^2, 100 SCCM y 30° C] genera excelente capacidad de adsorción de metano.

XI.) GLOSARIO DE TERMINOS

Termino	Significado
SCCM	Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto
MMC	Mallas Moleculares de Carbono
FID	Detector de Ionización por Llama
TCD	Detector de Conductividad Térmica
Afinidad	Capacidad intrínseca del adsorbente para atraer y retener moléculas del adsorbato, determinada por interacciones físicas o químicas.
Coeficiente de Adsorción	Un parámetro cuantitativo que indica la eficiencia o rapidez con que se produce la adsorción en el material.
Calor de Adsorción	La cantidad de energía liberada (o absorbida) durante el proceso de adsorción, que es clave para caracterizar la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.
Entalpía	Función de estado que combina la energía interna y la energía asociada al trabajo de expansión, relevante en procesos a presión constante.

Exotérmico	Se refiere a procesos que liberan calor, característica típica de la adsorción física.
Fisisorción	Proceso de adsorción basado en interacciones físicas débiles, como las fuerzas de Van der Waals, sin formación de enlaces químicos.
Quimisorción	Adsorción que involucra la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente, generalmente irreversible.
Morfología	Descripción de la estructura y forma física del adsorbente, la cual influye en su capacidad y rendimiento en el proceso.
Porosidad	Medida del volumen de poros o cavidades en un material, determinante para la capacidad de adsorción.
Balance Transitorio	Análisis de cómo varían las magnitudes (masa, energía) en un sistema a lo largo del tiempo, especialmente en procesos dinámicos.
Saturación	Estado en el cual el adsorbente ha alcanzado su máxima capacidad de retención y ya no puede adsorber más adsorbato.
Curva de Ruptura	Es la representación gráfica de la concentración relativa del gas en la salida del lecho en función del tiempo, utilizada para determinar la capacidad y el comportamiento del adsorbente.
PSA (Pressure Swing Adsorption)	Tecnología cíclica que separa gases mediante cambios de presión.
Adsorbente	El adsorbente es el material (por ejemplo, mallas moleculares de carbono) que retiene el gas.
Adsorbato	El adsorbato es el gas que se adsorbe.
Adsortivo	El adsortivo es la sustancia en fase gaseosa antes de ser adsorbida.
Isotermas de Adsorción	Curvas (como las de Langmuir, Freundlich y BET) que describen el equilibrio de adsorción en función de la presión y la temperatura.
Cromatografía de Gases (CG)	Instrumentos y técnicas utilizados para analizar la composición de la mezcla gaseosa y determinar tiempos de retención.
Equimolar	Que contiene el mismo numero de moles de una como de la otra substancia.
Histerisis	Se observa en isotermas de adsorción-desorción, donde la curva de desorción suele estar por encima de la de adsorción debido a efectos capilares y fuerzas intermoleculares.

XII.) LISTA DE FIGURAS

Figura.	*Descripción.*	*Fuente.*
1	Columna de absorción.	Elaboración propia
2	Histograma comparativo de las eficiencias de separación.	Elaboración propia
3	Torre de destilación criogénica al vacío.	
4	Sistema pressure swing adsorption (psa).	
5	Ciclo adsorción/desorción.	

6	Torre de adsorción en estado funcional (escala micro).	Elaboración propia
7	Proceso de adsorción con membrana, ayuda grafica.	
8	Curvas de Langmuir, variando la constante k, mostrando baja, media y alta afinidad	Elaboración propia
9	Curvas de freundilich variando la constante kf & n, mostrando baja, media y alta afinidad.	Elaboración propia
10	Curvas de BET variando la constante K MOSTRANDO baja, media y alta afinidad.	Elaboración propia
11	Isotermas de adsorción dependiendo su tipo.	
12	Descripción del comportamiento de una curva de ruptura.	
13	Curvas de ruptura para diversas constantes k.	
14	Curva de ruptura para material b, mostrando el punto de ruptura.	
15	Curva de volumen adsorbido para x experimento.	
16	Polígonos bajo la curva.	
17	Esquema de extracción de hidrocarburos	
18	Estructura de la microesfera de IMP-IP-15	
19	Curva de adsorción tipo i sin histéresis mmc imp-ip-15 @ N_2 a 77 K	
20	Curva de adsorción tipo i sin histéresis mmc imp-ip-17 @ N_2 a 77 K	
21	Muestra de los tiempos de retención generados por IMP-IP-15. @ 30 °C	
22	Torre de adsorción en mantenimiento.	
23	Torres de adsorción montadas en un rack de tuberías en el IMP cede.	
24	Cilindros de almacenamiento.	
25	Válvula micrométrica para desfogue.	
26	Válvula reguladora de presión CG setpoint: 80lb/in2.	
27	Equipo de CG-V3800 con el monitor y teclado del hardware HP	
28	Interfaz de control (software de control).	
29	Diagrama de tuberías e instrumentos del arreglo de válvulas para adsorción en t-ii	
30	Diagrama de flujo de proceso, con tabla de balance, resaltando la operación de adsorción.	
31	Diagrama de flujo de proceso, con tabla de balance, resaltando la operación de desorción.	
32	Diagrama de tuberías e instrumentos del arreglo de válvulas para desorción en T-II.	
33	Diagrama de tuberías e instrumentos para el tramo de T-II.	

34	Detalles sobre posicionamiento de válvulas para su respectivo proceso (adsorción/desorción).
35	Curva de adsorción generada para imp-ip-15 @15 kg/cm2 y 30°C.
36	Curva de adsorción de CH4 @15 kg/cm2 y 30°C (línea de referencia).
37	Curva de ruptura comp vs t @ [15Kg/cm2 y 30°C].
38	Curva de ruptura obtenida @ [15Kg/cm2 y 40°C].
39	Superposición de las curvas de ruptura IMP-IP-15 @ [15Kg/cm2 y 30°C, 40° C y 50° C].
40	Superposición de las curvas de adsorción IMP-IP-15 @ [15Kg/cm2 y 30°C, 40° C y 50° C].
41	Curva de ruptura para el material IMP-IP-17 @ [15Kg/cm2 y 30°C]
42	Superposición de las curvas de ruptura del material IMP-IP-15 e IMP-IP-17 @ [15Kg/cm2 y 30°C]
43	Superposición de las curvas de ruptura del material IMP-IP-17 @ [15Kg/cm2 y 30°C, 40° C y 50° C]
44	Superposición de las curvas de adsorción del material IMP-IP-17 @ [15Kg/cm2 y 30°C, 40° C y 50° C]

XIII.) LISTA DE TABLAS

XIII.) BIBLIOGRAFIA

Referencias

1. Baker, R. (2004). *Membrane technology and applications.* John Wiley & Sons.
2. Castellan, G. W. (1987). *Fisicoquimica.* Maryland: Addison Wesley.
3. Castillo, A. L. ((2010).). Técnicas de recuperación mejorada de gas: Inyección de nitrógeno y su impacto en la composición del gas natural. *Petroleum Science*, Castillo, A., López, P., & Martínez, S. (2010). "Técnicas de recuperación mejorada de gas: Inyección de 311–318.

4. D.S., F. (1987). Adsorption processes for water treatment. *Boston*.
5. Diario Oficial de la Federación, M. ((2010).). *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2010. (2010). Especificaciones del Gas Natural.* México.: Diario Oficial de la Federación.
6. Do, D. (2008). *Adsorption analysis equilibria and kinetics.* Queensland, Australia: Departament of chemical engineering.
7. Don W. Green, M. Z. (2019). *Perry´s Chemical Engeneers' Handbook.* Kansas: MacGraw-Hill.
8. Dr. Jimémenz Cruz, J. F., Beatriz, D. Z., Dr. García Gutiérrez, J. L., Dra. Laredo Sanchez, G., & Ing. Cabraless Torres, A. (2016). *Seperación de nitrógeno en corrientes de gas asociado por adsorción selectiva con mateirlaes avanzados de carbono.* CDMX: Artículo del IMP.
9. Federico Jesus Jimenez Cruz, J. L. (2016). Patente US 11,059,027 B2 del IMP.
10. Gianakopulus, C. (2003). *Transport Processes and separation process principle.* Nueva Jersey: Printice-Hall.
11. González, M. S. (2015). Estudio de la inyección de nitrógeno para la recuperación mejorada de petróleo en yacimientos mexicanos. *Revista Mexicana de Ingeniería*, 12, 45–52.
12. Jürgen Keller, R. S. (2005). *Gas Adsorption Equilibria experimental methods and adsorption isotherms.* Siegen: Business Media inc.
13. K. Nakaa J.Sonodal, S. K. (1993). The analysis of surface and pores of actuvated carbons by the adsorption of various gases. *Pure and applicated chemestry* , 2181-2187.
14. Li, Y. C.-S.-.. (2017). Gas separation membranes: Polymeric and inorganic.
15. Lisa G. Rondald, W. R. (2016). *Elementary principles of chemical procesess.*
16. Rao, Y. &. (2001). Cryogenic Technology and applications. *CRC Press.*
17. Ruthven, D. (1984). *Principios de adsorción y sus procesos.* Maine: Wiley-Interscience.
18. Smith, J. (1995). *Ingeniería de la cinética química.* CECSA.
19. Smith, R. &. (2005). *Introduction to chemical engineering thermodynamics.* McGraw-Hill 7ma ed.
20. Tascon, E. J. (2003). *Adsorption by carbons.* Argentina: El sevier.
21. Y.R., M., & T.K., G. (Marzo 1° 1999). Guidelines offered for choosing cryogenics or absorption for gas processing. *Oil & Gas Journal* .