



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ANÁLISIS DE LA ADSORCIÓN SELECTIVA DE CO₂ Y H₂S PRESENTE
EN BIOGÁS SOBRE MORDENITA-Na INTERCAMBIADA CON Li”**

TESIS MANCOMUNADA

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

ALEJANDRO MORALES HERRERA

RAMSES EMMANUEL HERRERA CERECERO



CIUDAD DE MÉXICO

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** Perla Yolanda Castillo Villalón

VOCAL: **Profesor:** Aída Gutiérrez Alejandre

SECRETARIO: **Profesor:** Hugo Ortiz Moreno

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Miguel Ángel Pimentel Alarcón

2° SUPLENTE: **Profesor:** Cristina Galicia Narciso

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), LABORATORIO 225,
CONJUNTO E, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SUSTENTANTE (S):

Ramses Emmanuel Herrera Cerecero

Alejandro Morales Herrera

Agradecimientos

AMH agradece el apoyo financiero otorgado a través del proyecto DGAPA-PAPIIT-IN 113518.

RECH agradece a la Dirección de Becas y Enlace con la Comunidad-DGOAE por el apoyo financiero a través del programa Beca para la Titulación – Alto rendimiento 2018-2019.

Glosario

NaMOR: Mordenita sódica sintética.

MONH4: Mordenita sódica sintética intercambiada iónicamente con una solución de NH_4NO_3 2N.

MOHCL: Mordenita sódica sintética intercambiada iónicamente con una solución de HCl 1N.

HMORX, X=1, 2, 3, 4...: donde X representa el lote de las mordenitas intercambiadas iónicamente con NH_4NO_3 2N.

LMO05: Mordenita HMORX intercambiada iónicamente con solución de LiCl 0.05 N durante 24 horas.

LMO10: Mordenita HMORX intercambiada iónicamente con solución de LiCl 0.10 N durante 24 horas.

LMO25: Mordenita HMORX intercambiada iónicamente con solución de LiCl 0.25 N durante 24 horas.

LMOX: Mordenita LMO05, LMO10 y LMO10.

XRD: Difracción de rayos X.

SEM-EDS: Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X.

Tabla de contenido

Resumen	8
1. Introducción	11
1.1 Cambio climático	11
1.2 Biogás	11
1.3 Limpieza del biogás	13
1.3.1 Water scrubbing (Lavado con agua)	14
1.3.2 Separación criogénica.....	14
1.3.3 Absorción física	15
1.3.4 Absorción química.....	15
1.3.5 Pressure swing adsorption (Adsorción por oscilación de presión).....	15
1.3.6 Membranas.....	15
1.4 Aplicaciones del biogás	16
2. Marco teórico	18
2.1 Adsorción	18
2.1.1 Isotermas de adsorción.....	19
2.1.2 Modelos teóricos	20
2.1.3 Curvas de rompimiento	23
2.2 Mordenita	25
2.2.1 Estructura y composición	26
2.2.2 Acidez y basicidad.....	27
2.3 CO ₂	28
2.4 H ₂ S	30
2.5 Compensadores de carga	32
3. Hipótesis	36
4. Objetivos	36

4.1	Objetivo general.....	36
4.2	Objetivos Particulares.....	36
5	Desarrollo experimental	38
5.1	Intercambio catiónico.....	38
5.2	Técnicas de caracterización.....	43
5.2.1	Difracción de rayos X de polvos (XRD).....	43
5.2.2	Microanálisis de rayos X (SEM-EDS).....	44
5.2.3	Fisisorción de N ₂	44
5.2.4	Espectrometría de absorción atómica (ASS)	45
5.3	Técnicas de adsorción.....	45
5.3.1	Adsorción estática de CO ₂	46
5.3.2	Adsorción dinámica de CO ₂ y H ₂ S	46
6.	Resultados y discusión.....	50
6.1	Caracterización de mordenita	50
6.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X (EDS)	50
6.1.2	Difracción de Rayos X (XRD)	52
6.1.3	Fisisorción de N ₂	54
6.1.4	Espectrometría de absorción atómica.....	56
6.2	Adsorción estática de CO ₂ en mordenita.....	57
6.3	Adsorción dinámica de H ₂ S.....	59
6.3.1	Curvas de rompimiento e isothermas de adsorción	60
6.3.2	Efecto de la concentración de Li ⁺ en la capacidad de adsorción de H ₂ S en mordenita	63
6.3.3	Efecto del tipo de catión intercambiado en zeolita mordenita (Li ⁺ versus Na ⁺)	65

6.4 Adsorción dinámica de CO ₂	68
6.4.1 Curvas de rompimiento e isothermas de adsorción	69
6.4.2 Efecto de la concentración de Li ⁺ en la capacidad de adsorción de CO ₂ en mordenita	72
6.4.3 Efecto del tipo de catión intercambiado en zeolita mordenita (Li ⁺ versus Na ⁺)	75
7 Conclusiones	81
8 Referencias bibliográficas	83
9. Apéndice.....	88

Resumen

El cambio climático que se experimenta en la actualidad es un fenómeno provocado total o parcialmente por el aumento de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, tales como CO_2 y CH_4 . Una alternativa para mitigar el cambio es el uso de combustibles verdes que conservan el balance atmosférico de CO_2 como el biogás, convirtiéndose en sustituto del gas natural (GN) y el gas licuado de petróleo (GLP).

El biogás es una mezcla constituida principalmente por CH_4 (60–70 %mol), CO_2 (30–40 %mol) el cual disminuye el poder calorífico y la capacidad calorífica de la mezcla, y H_2S (0-4000 ppm) que a concentraciones mayores a 250 ppm origina problemas de corrosión en los equipos de proceso. Es producido a través de la descomposición anaerobia (ausencia de oxígeno) de la materia orgánica.

En la actualidad se realizan estudios donde se utilizan zeolitas para adsorber selectivamente CO_2 y H_2S en una corriente de biogás para enriquecerla en CH_4 . La zeolita es un aluminosilicato microcristalino cuya estructura forma cavidades que pueden ser ocupadas por cationes de diversos tamaños que interactúan con moléculas polares como el H_2S y polarizables como el CO_2 , aumentando la capacidad de adsorción de la zeolita. En el presente trabajo de investigación se estudió la influencia del catión Li^+ y su concentración en la capacidad de adsorción de CO_2 y H_2S en zeolita tipo mordenita, estos resultados se compararon con la mordenita sódica sintética.

Para la realización de este trabajo se prepararon muestras de mordenita reemplazando en diferentes concentraciones los cationes Na^+ por Li^+ con disoluciones 0.05 N, 0.10 N y 0.25 N de LiCl . Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas por técnicas fisicoquímicas antes y después del intercambio iónico para identificar su fase cristalina (XRD), composición química (SEM-EDS), concentración de litio (absorción atómica) y sus propiedades texturales (Fisisorción de N_2). La adsorción de CO_2 y H_2S se llevó a cabo en condiciones dinámicas (T ambiente) y estáticas sólo para CO_2 (273.15 K)

Para la adsorción dinámica a bajas concentraciones de H₂S (5%, 8% y 10% v/v) se recomienda el uso de NaMOR, sin embargo, a altas concentraciones (15% v/v) es conveniente usar la mordenita intercambiada totalmente con litio.

Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de CO₂ en mordenita, en general se incrementa un 50% con la concentración de cationes Li⁺ entre LMO10 (63% Li⁺) y LMO25 (100% Li⁺).

En la adsorción dinámica de CO₂ se demuestra que LMO25 (3.71 mmolCO₂/g_{mor}) es mejor que NaMOR (3.38 mmolCO₂/g_{mor}), ya que adsorbe una mayor cantidad de gas a concentraciones mayores de 40% v/v lo que representa un gran beneficio tomando en cuenta que en una corriente de biogás el CO₂ se encuentra en estas concentraciones. Además, las muestras intercambiadas con litio desorben cerca del 40% del gas adsorbido, mientras que NaMOR no más del 6% por la formación de diferentes especies de carbonatos adsorbidos.

La zeolita mordenita interactúa de mejor manera con moléculas con momento dipolar igual a 0, como el CO₂ (a 16% v/v con una capacidad de adsorción de q=1.38 mmolCO₂/g_{mor} en NaMOR) que con la molécula polar H₂S (a 15% v/v una q=0.28 mmolCO₂/g_{mor} en NaMOR) por medio de cationes compensadores de carga presentes en su estructura. La mayor capacidad polarizante del catión Li⁺ con respecto al Na⁺ permite adsorber más CO₂ y/o H₂S a altas concentraciones de gas.

Capítulo 1. Introducción

1. Introducción

1.1 Cambio climático

En el Cuarto Informe IPCC (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático) del 2007, el calentamiento global es considerado inequívoco, inusual y de origen antrópico, siendo sus posibles efectos inquietantes para el ser humano. Inequívoco, porque las evidencias científicas son suficientes para admitir su realidad. Inusual, porque la tasa de aumento de la temperatura es muy alta, con las referencias paleoclimáticas existentes. Antrópico o de origen humano, sin negar la variabilidad natural del sistema climático. E inquietante, porque los efectos previsibles resultan muy preocupantes [1].

El cambio climático se ha convertido en el principal desafío a combatir, ya que es un fenómeno global con una escala sin precedentes que involucra a todos. El cambio climático que se experimenta en la actualidad es un fenómeno provocado total o parcialmente por el aumento de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. Los GEI absorben los fotones infrarrojos emitidos por el suelo calentado por el sol y parte de esta radiación es devuelta hacia la superficie y la atmósfera inferior, ello resulta en un incremento de la temperatura superficial media respecto a lo que habría en ausencia de los GEI.

En la actualidad, la influencia humana en el cambio climático es fácilmente perceptible. De hecho, las emisiones de GEI se han incrementado hasta tal nivel que parece difícil que se reduzcan a corto y medio plazo, por las implicaciones técnicas y económicas de las actividades involucradas (CO₂ en fábricas y medios de transporte, y metano en granjas de ganadería intensiva y arrozales). A medida que la población, las economías y el nivel de vida crecen, también lo hace el nivel acumulado de emisiones de ese tipo de gases, tales como el CO₂ y el CH₄ [2].

1.2 Biogás

Una de las fuentes más importantes de la generación de GEI es a través de la descomposición anaerobia de la materia orgánica que produce una mezcla de gases conocida como biogás. El biogás es una mezcla constituida principalmente por CH₄ (60–70 %mol) que le confiere las características como combustible, CO₂

(30–40 %mol) el cual disminuye el poder calorífico del gas, y entre 0-4000 ppm de H₂S, gas corrosivo. La composición depende de la fuente de la materia orgánica y del proceso de digestión [3]. Las concentraciones de los compuestos químicos del biogás generado a partir de plantas de digestión anaeróbica (DA) y vertederos se resumen y comparan con aquellas de gas natural (GN) en la Tabla 1.1 [4].

Tabla 1.1 Propiedades y composición del biogás de vertedero, biogás de DA y del gas natural [4].

Parámetros	Unidades	Gas de vertedero	Biogás de DA	Gas natural
Valor mínimo de calentamiento	MJ/N m ³	16	23	39
CH ₄	% (mol)	35–65	60–70	85–92
Hidrocarburos pesados	% (mol)	0	0	9
H ₂	% (mol)	0–3	0	–
CO ₂	% (mol)	15–40	30–40	0.2–1.5
H ₂ O	% (mol)	1–5	1–5	–
N ₂	% (mol)	15	0.2	0.3
O ₂	% (mol)	1	0	–
H ₂ S	Ppm	0–100	0–4000	1.1–5.9
NH ₃	ppm	5	100	–
Total Cl	mg/N m ³	5	100	–

Un biogás obtenido a partir de una planta de digestión anaeróbica que se alimenta de biomasa orgánica pura normalmente no posee grandes cantidades de N₂. La elevada cantidad de trazas que componen a la mezcla de gas de vertedero originan una disminución en su capacidad de calentamiento.

A pesar del alto valor de calentamiento del GN, éste resulta perjudicial al medio ambiente si consideramos que se obtiene a partir de yacimientos petrolíferos y mediante su uso pasa a formar parte de la atmósfera provocando un aumento en los GEI. Caso contrario al biogás, que aprovecha el CO₂ presente en la materia orgánica y por medio de la digestión anaerobia se transforma en biogás, que al ser utilizado por el ser humano regresa al ambiente (combustible verde) [5]. El biogás puede ser usado como una alternativa del gas natural (GN) a pesar de que la capacidad de calentamiento es menor debido a una baja cantidad de concentración

de CH₄. Al mismo tiempo, dicho biogás es utilizado como fuente energética en diversos procesos reduciendo así los gases de efecto invernadero.

Como energía renovable, el biogás juega un papel cada vez más importante en el mercado energético [7]. Se estima que una parte importante del objetivo de energías renovables de la Unión Europea para 2020 se cubrirá con bioenergía, de la que al menos el 25% será biogás. Además, la capacidad global de generación de energía de las instalaciones comerciales de biogás se habrá duplicado en la próxima década, de 14.5 gigavatios (GW) en 2012 a 29.5 GW en 2022 [4]. Brasil es uno de los principales países ganaderos, tiene el más alto nivel de emisión de metano de América Latina, derivado principalmente de la fermentación entérica (proceso digestivo en ganado) y del estiércol, fuente que también coloca a Argentina y Colombia entre los mayores emisores de CH₄.

México, que es el segundo emisor de metano de la región, divide sus emisiones de metano casi en partes iguales entre las actividades agropecuarias, las emisiones fugitivas derivadas del uso de los hidrocarburos y las generadas por los desechos de sus grandes ciudades [8]. Tan solo en 2015, México emitió 683 millones de toneladas de bióxido de carbono equivalente (MtCO₂e) de GEI [9].

Indiscutiblemente podría decirse que el biogás es una fuente de energía renovable muy versátil debido a su valor energético y su facilidad de almacenamiento. Su uso es independiente de factores como la ubicación geográfica y la estación del año. Puede usarse directamente para calefacción y generación de electricidad, y como sustituto de las aplicaciones de combustibles fósiles, por ejemplo, combustible para transporte. Puede distribuirse a través de la infraestructura de gas natural existente y usarse en las mismas aplicaciones como el gas natural [6].

1.3 Limpieza del biogás

Además de CH₄ y CO₂, el biogás en bruto también contiene pequeñas cantidades de amoníaco (NH₃), sulfuro de hidrógeno (H₂S), hidrógeno (H₂), oxígeno (O₂) y nitrógeno (N₂), reportadas en la Tabla 1.1 [4]. Las sustancias que componen al biogás generado a partir de plantas de digestión anaeróbicas pueden tener

impactos negativos significativos en el sistema de proceso en el que será utilizado, como la corrosión en equipos del proceso, el aumento de las emisiones de GEI y riesgos a la salud humana. Por ello es importante purificarlo buscando recuperar el mayor porcentaje de CH_4 en dicho efluente, obteniendo un biogás amigable con el medio ambiente y con un mayor rendimiento energético. Existen diferentes procesos para su purificación y es importante conocerlos para entender la importancia de este trabajo que hace uso de zeolitas como materiales adsorbentes. A continuación, se exponen los procesos modernos utilizados hoy en día para la limpieza del biogás [4].

1.3.1 Water scrubbing (Lavado con agua)

El agua se utiliza como disolvente en el water scrubbing. La solubilidad del CH_4 en el agua es mucho menor que la del CO_2 . El H_2S gaseoso es tóxico para la salud humana y el H_2S disuelto puede causar problemas de corrosión en los equipos de operación, por lo tanto, la pre-separación del H_2S es necesaria. El lavado con agua puede alcanzar una pureza de CH_4 de 80 a 99%, dependiendo del volumen de gases no condensables, como N_2 y O_2 , los cuales son difíciles de separar del CH_4 . Las pérdidas de CH_4 , principalmente debido a la disolución en el agua, suelen estar entre el 3% y el 5%. La pérdida más alta reportada hasta la fecha es del 18% de CH_4 .

1.3.2 Separación criogénica

La separación criogénica consiste en que el CO_2 se separa físicamente de la corriente de gas condensando a los otros gases de la mezcla. Esto se lleva a cabo en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión. Para llevar a cabo este proceso, se debe separar primero el agua y el H_2S , para evitar la congelación y otro tipo de problemas en el proceso. Al condensar el CH_4 , el N_2 y O_2 también se pueden separar. Aunque el proceso de separación criogénica requiere de una gran cantidad de energía (debido a la compresión de gas a alta presión) que representa 5-10% del biometano producido, ésta muestra grandes ventajas en la producción de biometano líquido y de alta pureza; y las pérdidas de CH_4 pueden ser muy bajas, generalmente inferiores al 1%. La tecnología para la separación criogénica todavía está en desarrollo, pero algunas plantas comerciales ya están en funcionamiento.

1.3.3 Absorción física

En la absorción física se usan solventes orgánicos como el metanol o el dimetiléter de polietilenglicol (DMPEG) para absorber el CO₂. Debido a que el CO₂ tiene una mayor solubilidad en solvente orgánicos que en agua, el proceso suele ser más compacto y se evita parte del trabajo de bombeo, a diferencia del water scrubbing. Previamente al proceso, se debe separar el H₂S.

1.3.4 Absorción química

En este proceso existe una reacción química entre la sustancia absorbida y el solvente, y a diferencia de los solventes que se basan en absorciones físicas, los solventes químicos tienden a ser favorecidos cuando la concentración de CO₂ es baja. Las aminas se usan ampliamente como un disolvente químico para absorber CO₂, ya que no hay pérdidas de CH₄ porque el disolvente químico reacciona selectivamente con el CO₂.

1.3.5 Pressure swing adsorption (Adsorción por oscilación de presión)

En el proceso PSA, las moléculas de gas pueden ser adsorbidas selectivamente a superficies sólidas de acuerdo con el tamaño molecular; se utiliza para separar CH₄ del N₂, O₂ y CO₂, porque la molécula de CH₄ es la más grande. Los materiales adsorbentes específicos suelen ser zeolitas, carbón activado, tamices moleculares, etc. Este proceso se basa en el hecho de que cuanto mayor sea la presión, más gas se adsorbe. Se requiere la eliminación inicial de H₂S antes del proceso PSA. La concentración de CH₄ después del proceso suele estar entre 96 a 98% y las pérdidas de CH₄ son de aproximadamente 2 a 4%. Este proceso es similar al reportado en este trabajo pero a condiciones no atmosféricas.

1.3.6 Membranas

La tecnología con membranas es un método de separación a escala molecular; para la purificación del biogás, el CO₂ y el H₂S pasan a través de la membrana hacia el lado permeado, mientras que el CH₄ se retiene en la entrada de dicha membrana. Sin embargo, esta tecnología también se encuentra en desarrollo dado que algunas moléculas de CH₄ pueden pasar a través de la membrana, es decir, lograr una alta pureza implica grandes pérdidas de CH₄. Finalmente, este tipo de procesos tienen

varias ventajas que incluyen bajo costo, eficiencia energética y es un proceso fácil de llevar a cabo.

1.4 Aplicaciones del biogás

Al ser purificado, se recuperan dos productos de valor económico cada uno con diferentes aplicaciones. Dependiendo del proceso por el que se lleva a cabo la limpieza, se obtienen corrientes de CH_4 y/o CO_2 en diferentes concentraciones.

En seguida se resumirán las principales aplicaciones del CH_4 en diferentes sectores de la industria [4].

- Combustible para estufas y calderas: el biogás puede ser usado como una alternativa del gas natural (GN), éste último es comúnmente usado como combustible en estufas domésticas. En la industria, la combustión en una caldera tiene una alta tolerancia sobre la calidad del biogás que se utiliza.
- Combustible para motores y turbinas de gas para la producción de electricidad: los motores internos (máquina que obtiene energía mecánica a partir de la combustión) normalmente pueden utilizar combustibles que contengan mezclas de CH_4 y CO_2 , siendo 30% mol el límite inferior para la concentración de CH_4 para mantener las condiciones óptimas de la combustión. Es importante recalcar que el bajo valor calorífico del biogás sigue siendo una de las barreras más importantes para su uso en la generación combinada de calor y energía, sobre todo si el combustible consta de bajas concentraciones de CH_4 .
- Combustible para vehículos: Se necesita una concentración relativamente alta de CH_4 para que el biogás se utilice como combustible de vehículo y aquí es permitido una mayor concentración de H_2 en la mezcla.

Capítulo 2. Marco teórico

2. Marco teórico

Es importante reconocer las características de la mordenita, la influencia del catión en las cavidades de ésta y el tipo de interacción adsorbato-adsorbente para entender su rol dentro del fenómeno de adsorción. Además, el ion presente en la zeolita determina algunas de las propiedades más importantes del sólido, influyendo en gran medida en la interacción adsorbato-adsorbente.

En este capítulo, primero se describen las isotermas de adsorción y sus modelos teóricos. Después, se menciona la estructura y composición de la mordenita. Por último, se presenta el estado del arte referente a la capacidad de adsorción de materiales zeolíticos que albergan diferentes tipos de cationes en sus cavidades.

2.1 Adsorción

La adsorción se da entre un fluido (adsorbato) y la superficie de un sólido denominado adsorbente, debido a las distintas fuerzas de atracción presentes en dicho fenómeno. La superficie sólida es de vital importancia, gracias a sus propiedades los átomos que se encuentran en la superficie se comportan de diferente manera a los que se encuentran situados en el seno del fluido.

Este proceso ocurre en etapas sucesivas donde primero el adsorbato debe vencer la resistencia de las demás moléculas que forman parte del fluido y finalmente superar la interfase que existe entre el sólido y el fluido, a esta etapa se le conoce como difusión externa. Posteriormente, la cantidad de partículas de adsorbato presentes en la superficie externa suele migrar a través de los poros de dicho sólido, a este proceso se le denomina difusión interna. Finalmente, el adsorbato se adhiere física o químicamente a la superficie del adsorbente [10].

El tipo de interacción entre adsorbato-adsorbente depende de factores tales como la presión y temperatura, la reactividad y el área superficial del sólido, y sobre todo de la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente. Dichas interacciones determinan el tipo de adsorción presente. Cuando se habla de adsorción física (fisisorción) se hace alusión a interacciones débiles, como las interacciones de Van Der Waals, muy similar a los fenómenos físicos de condensación de vapores. En las adsorciones químicas (quimisorción) existen reacciones químicas entre el

adsorbato y el adsorbente provocando la unión entre ambos aún mucho más fuerte que en la fisisorción, además, la especie adsorbida se transforma en una nueva especie lo que no ocurre en la fisisorción donde el adsorbato conserva su naturaleza química [11].

En este trabajo se enfatiza sobre la fisisorción, fenómeno que predomina en la adsorción sobre mordenita. La mayor parte de procesos industriales de separación con adsorción se basan en la fisisorción, las ventajas que éstos tienen con respecto a las adsorciones químicas las convierten en operaciones más baratas y suelen transcurrir en menor tiempo. Siendo la fisisorción un proceso reversible donde el adsorbato mantiene su naturaleza química, es exotérmica y se adsorbe formando una mono o multicapa.

2.4.1 Isotermas de adsorción

A la representación gráfica de la cantidad adsorbida sobre la superficie frente a la concentración del adsorbato presente en la fase fluida a temperatura constante se le conoce como isoterma de adsorción. Según su forma, las isotermas de adsorción han sido clasificadas por Brunauer, Emmett y Teller en 5 tipos, las cuales proporcionan información sobre la porosidad del material sólido. La IUPAC los clasifica en microporos (inferior a 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) y macroporos (superior a 50 nm) [12].

En la Figura 2.1 podemos apreciar las diferentes isotermas de adsorción de acuerdo a su forma. Las isotermas tipo 1 muestran un incremento rápido en la cantidad adsorbida con el aumento de la concentración hasta la saturación, caracterizadas por una meseta que es casi horizontal. Representada por la ecuación de Langmuir, este tipo de isotermas pueden presentarse por la existencia de quimisorción, adsorción en microporos o fisisorción en superficies homogéneas. En las isotermas tipo II las curvas son cóncavas hacia arriba, toma en cuenta la existencia de multicapas frecuentes en sólidos meso y macroporosos. Las isotermas tipo III y V son típicas de sistemas donde existen interacciones débiles, distintivas de sólidos macroporosos o no porosos. Las isotermas tipo IV son características de sólidos mesoporosos [12].

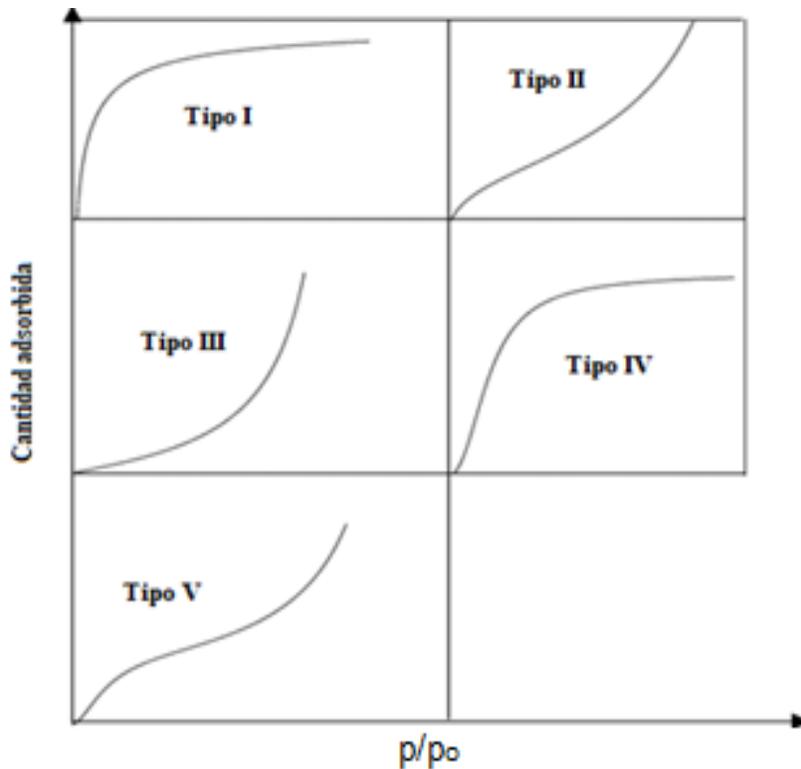


Figura 2.1 Los 5 tipos de adsorción de acuerdo con la clasificación de Brunauer, Emmett and Teller [13].

2.4.2 Modelos teóricos

En la actualidad existen diferentes modelos de equilibrio de adsorción e identificar la apropiada es indispensable para la predicción confiable de los parámetros de adsorción, el conocimiento de las vías del mecanismo de adsorción, la expresión de las propiedades de la superficie y la capacidad de los adsorbentes.

- Langmuir

La isoterma de Langmuir, originalmente desarrollada para describir la adsorción entre las fases gas-sólido en carbón activado, es muy utilizada debido a su facilidad para ajustar varios fenómenos y su sencilla expresión matemática que consta de dos parámetros. Dicha sencillez se debe a las simplificaciones que toma en cuenta la ecuación. Sus postulados son las siguientes [14]:

- La capa adsorbida tiene un determinado espesor equivalente al de las moléculas que la forman, considerándose en la adsorción la formación de una monocapa.

- La adsorción sólo puede ocurrir en un número fijo de sitios localizados y bien establecidos, todos ellos idénticos y equivalentes, siendo la superficie uniforme energéticamente.
- No se toman en cuenta las interacciones laterales ni impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes.

Con las simplificaciones anteriores, la ecuación de la isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$C = \frac{Kp_o}{1 + Kp_o}$$

Donde:

C = Capacidad de adsorción relativa, es decir, relación de la capacidad de adsorción entre la máxima capacidad de adsorción a temperatura constante.

K = Constante de equilibrio de adsorción de Langmuir.

p_o = Presión de equilibrio del adsorbente.

- BET

Isoterma de adsorción creada por Brunauer, Emmett y Teller, de la cual recibe su nombre. Más ampliamente aplicada a los sistemas de equilibrio gas-sólido, fue desarrollada para sistemas de adsorción multicapa con rangos de presión relativa de 0.05 a 0.30 correspondientes a una cobertura de monocapa entre 0.50 y 1.50 [14]. Su expresión matemática se basa en las siguientes consideraciones [15]:

- Las adsorciones se producen sólo en sitios bien definidos de la superficie.
- La única interacción molecular considerada es la siguiente: una molécula puede actuar como un único sitio de adsorción para una molécula de la capa superior.

- Las moléculas de gas solo interactúan con las capas adyacentes, es decir, la última capa está en equilibrio con la fase gaseosa.
- Supone que la energía característica de adsorción del vapor corresponde a la primera capa, en tanto que la energía de licuefacción del vapor sirve para las siguientes capas.
- A la presión de saturación, el número de capas de la molécula tiende a infinito.

Con las simplificaciones anteriores, la ecuación de la isoterma de BET es la siguiente:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) \left[1 + (c - 1) \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]}$$

Donde:

v = volumen de gas adsorbido a la presión p .

v_m = volumen de gas adsorbido cuando toda la superficie adsorbente está cubierta con una capa unimolecular completa (volumen de monocapa).

c = constante de ecuación de BET.

p = presión de adsorbato.

p_0 = presión de saturación de monocapa de adsorbato.

- Método t-plot

Método desarrollado por DeBoer que se basa en que el volumen adsorbido por unidad de superficie (espesor estadístico t de la capa adsorbida) contra la presión forma una sola curva independiente del sólido, esto sucede para una gran variedad de materiales microporosos. Al obtener el V_{ads} contra t (t-plot) se obtiene una línea recta que pasa por el origen de los ejes. Finalmente, su pendiente es directamente proporcional al área de la superficie del sólido. Si hay microporos a medida que se van llenando, la superficie de adsorción y la pendiente de la curva t disminuyen hasta el llenado completo de los poros (*Figura 2.2*). En $t=0$, esta línea proporciona

información correspondiente al volumen adsorbido necesario para todos los microporos [16].

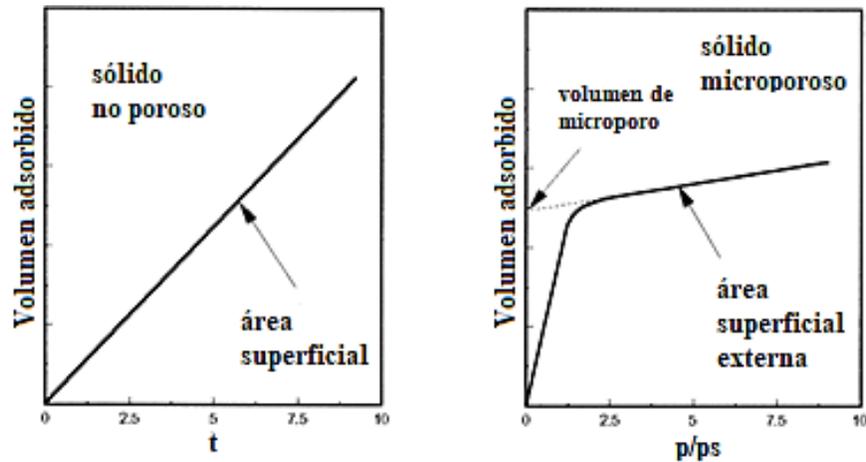


Figura 2.2 Las formas t-plot de isotermas de adsorción usualmente encontradas para adsorción de nitrógeno [16].

Su éxito depende de la isoterma de referencia usada (t vs. p/p_s), en la literatura existen propuestas de muchas isotermas para diferentes tipos de sólidos. Obviamente no existe una isoterma de referencia adecuada para todos los sólidos. Se han propuesto muchas isotermas como referencia para diferentes clases de sólidos en muchos casos obtenidos por adsorción en compuestos no porosos similares, y en otros se han desarrollado ecuaciones semi-empíricas. La mejor opción es una isoterma de referencia obtenida en un sólido similar al que se está estudiando [16].

Para la determinación de área específica se utiliza el método BET, para el volumen de poros el método t-plot y para el estudio de las adsorciones dinámicas se usa el método de Langmuir.

2.4.3 Curvas de rompimiento

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

La relación C/C_0 del adsorbato en función del tiempo se le denomina curva de rompimiento, éstas presentan una característica forma de "S" (Figura 2.3) y son

importantes para el diseño de una columna de adsorción, debido a que ofrece información acerca del comportamiento dinámico de la concentración del analito en el tiempo. Conocer dicho fenómeno ayuda a determinar la longitud del lecho, la vida útil y su tiempo de regeneración.

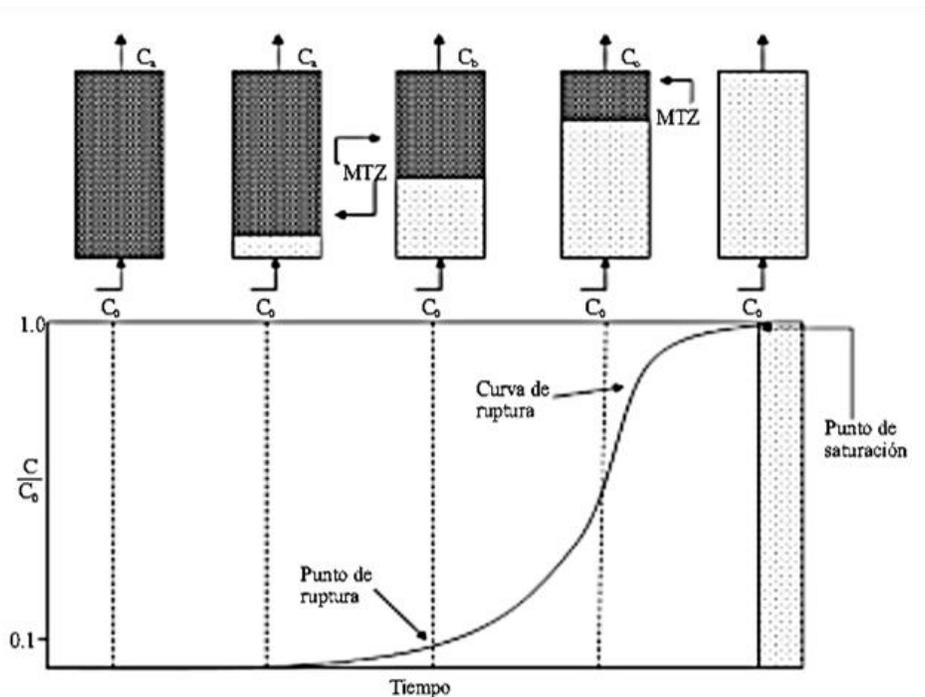


Figura 2.3 Curva de rompimiento donde se muestra el movimiento de la zona de transferencia de masa (TMZ) [17].

Al ingresar una corriente de gas que contiene un adsorbato de concentración C_0 a una columna empacada, inicialmente la zeolita remueve rápidamente al adsorbato de tal manera que a la salida del lecho dicho gas se encuentra libre de adsorbato. Mientras que el volumen del gas que atraviesa la columna aumenta, la zona de transferencia de masa (MTZ) comienza a disminuir y la concentración del adsorbato aumenta con el tiempo [17].

En este trabajo se analizarán tres parámetros: el tiempo de rompimiento, el tiempo de saturación y la capacidad de adsorción. Se denomina tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time) al tiempo empleado para alcanzar una concentración a la salida del lecho del 10% de la concentración inicial. En una columna con buen desempeño se espera que, en el tiempo de rompimiento, la zona de transferencia de masa alcance la salida de la columna para que incremente la concentración de soluto en la corriente de salida logrando el valor de diseño en el

tiempo de rompimiento. El tiempo de saturación indica el momento en que la concentración del adsorbato es constante ($C/C_0=1$). Finalmente, la capacidad de adsorción se refiere a la concentración de gas adsorbido por gramo de adsorbente sólido.

2.2 Mordenita

En la actualidad se usan las zeolitas para la separación de gases mediante la adsorción, este material puede ser utilizado para adsorber selectivamente al CO_2 y H_2S de una corriente de biogás. La zeolita es un aluminosilicato cuya estructura forma cavidades que pueden ser ocupadas por cationes de diversos tamaños y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico. Dichos cationes interactúan con las moléculas polares como el H_2S y polarizables como el CO_2 . Entre mayor sea la capacidad de polarización del catión, mayor será la interacción entre adsorbato-adsorbente [18].

La estructura del aluminosilicato es iónica, incorporando Si^{4+} , Al^{3+} y O^{2-} . Cuando algunos de los iones Si^{4+} de los tetraedros de SiO_4 en la estructura se reemplazan por iones Al^{3+} , se genera un exceso de carga negativa y en consecuencia se debe agregar una fuente de compensación de carga positiva. Estos cationes no estructurales desempeñan un papel central en la determinación de la naturaleza de las zeolitas. Adicionar una solución salina acuosa en contacto con la zeolita conduce a la incorporación de cationes de la sal a la zeolita, reemplazando algunos de los cationes no estructurales inicialmente presentes [19].

Dado que la capacidad de intercambio iónico es igual a la concentración de iones Al^{3+} en la zeolita, las estructuras con bajas relaciones Si/Al pueden tener concentraciones más altas de sitios disponibles para cationes compensadores de carga que otras. Las zeolitas con altas relaciones Si/Al son estables en presencia de soluciones con concentraciones ácidas [19].

El principio de separación en las zeolitas se basa principalmente en las diferencias que puedan existir entre las constantes de equilibrio de adsorción de los adsorbatos o por el efecto de tamiz molecular. Diversas hipótesis han sido reportadas, para explicar las diferencias de adsorción, que van desde defectos

estructurales en el adsorbente hasta la presencia de especies ajenas a la estructura dentro de los canales de las zeolitas. La alta microporosidad que poseen los sólidos zeolíticos les proporciona una alta capacidad y selectividad de adsorción [20].

2.1.1 Estructura y composición

La mordenita es una zeolita natural o sintética con una composición idealizada de $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. La relación Si/Al en mordenitas naturales normalmente se encuentra dentro del rango 4.3-6.0, mientras que en las mordenitas sintéticas este rango es más amplio (desde menos de 5.0 hasta 12.0) [21].

Su simetría topológica es ortorrómbica. Tiene un sistema de poro monodimensional (*Figura 2.4*) constituida por anillos de 12 y 8 tetraedros; las primeras pasan a formar aperturas elípticas (6.5 x 7 Å) y al acceder a ellas nos encontramos con “canales principales” que se localizan en la dirección cristalográfica [001]. Estos canales principales están interconectados a lo largo de la dirección cristalográfica [010] donde se encuentran los bolsillos laterales (side pockets), a estos bolsillos se accede a través de anillos elípticos de 8 tetraedros (5.7 x 2.6 Å). Cada átomo de aluminio induce una carga negativa compensada por cationes que se encuentran en las cavidades de la mordenita. Estos cationes intercambiables están ubicados en sitios de la superficie bien definidos dependiendo de su naturaleza. En la *Figura 2.4* se aprecian los 8 sitios disponibles para los cationes compensadores de carga, en las cavidades grandes se encuentran los sitios D, E, F, G y H, y en los bolsillos laterales están presentes los sitios A, B y C [22].

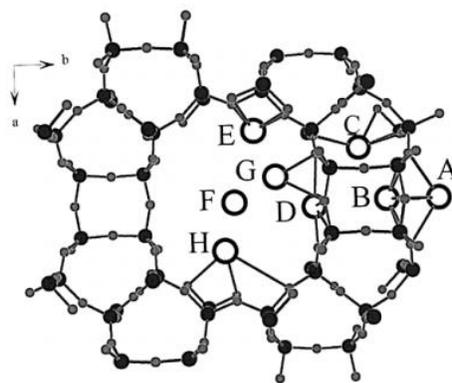


Figura 2.4 Localización teórica de los sitios donde se encuentran los cationes compensadores de carga [22].

2.1.2 Acidez y basicidad

Hablar de la acidez y basicidad de las zeolitas es un tema que ha tomado relevancia en los últimos años. Se sabe que en este tipo de materiales existen diferentes tipos de interacciones al entrar en contacto con diversos compuestos. Los datos experimentales, así como teóricos, muestran que, además de las interacciones electrostáticas como Van Der Waals, también existen interacciones de los grupos funcionales de las moléculas reactivas con los sitios de Brönsted y/o Lewis de las zeolitas. Estas interacciones pueden variar significativamente en función del tipo de zeolita, la dimensión y forma de las cavidades.

Es importante dividir esta sección en mencionar el comportamiento ácido/base de las zeolitas catiónicas, es decir, aquellas que en su estructura se encuentran cationes como por ejemplo Na-MOR; y de las zeolitas protónicas como lo son las H-MOR. Ya que en este trabajo se realizaron pruebas con H-MOR intercambiadas total o parcialmente con iones Li^+ .

- Na-MOR

El anión ortosilicato, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, es una entidad tetraédrica que está formada por enlaces covalentes Si-O (*Figura 2.5*). El anión ortosilicato es un anión bastante básico, siendo la base conjugada de un ácido débil, el ácido ortosilícico H_4SiO_4 , que es un ácido poliprótico débil [23]. Todos los átomos de oxígeno en los iones ortosilicato tienen una carga neta negativa mientras interactúan de forma iónica con un átomo de aluminio estructural y al menos un átomo de sodio no estructural que se encuentra en la superficie (que frecuentemente interactúa con más de un ion de oxígeno). Por lo tanto, estos átomos de oxígeno ciertamente poseen una importante basicidad. Los iones de sodio altamente descoordinados también están presentes e interactúan con estas especies de óxido cargadas negativamente. A pesar del gran tamaño y la pequeña carga de iones de sodio, estos iones poseen una acidez de Lewis significativa debido al alto grado de coordinación insaturada [24].

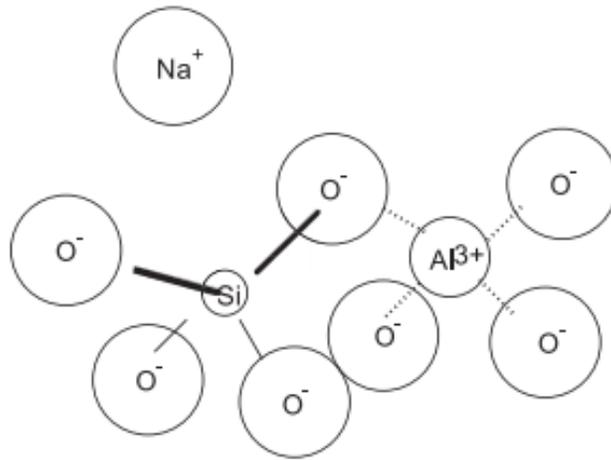


Figura 2.5 Representación del comportamiento ácido base en Na-zeolita [24].

Las zeolitas catiónicas con una relación moderada de Si / Al \approx 6 tienen una menor densidad de iones Na^+ y de sitios ácido-básicos de estructura. Por otro lado, es claro pensar que la ocupación de Na^+ en las cavidades de la mordenita también es menor, dando como resultado más espacio para la difusión molecular y menos impedimento estérico.

- H-MOR

Los protones unidos a los oxígenos que forman parte de la estructura de la mordenita actúan como sitios ácidos de Brönsted (Si- (OH) -Al), Guido Busca [24], a través de datos espectroscópicos, sugiere que los protones ácidos están vinculados a través de un enlace covalente a los átomos de oxígeno que forman un puente entre un silicio y un átomo de aluminio, donde un par de electrones del átomo de oxígeno interactúa con el catión Al^{3+} más cercano mediante un enlace ácido-base de Lewis. También, la acidez de Lewis en la zeolita protónica se debe a los iones Al^{3+} coordinativamente insaturados disponibles, estos sitios ácidos de Lewis se pueden encontrar en su superficie externa.

2.3 CO_2

El CO_2 es un compuesto presente en nuestra vida diaria, forma parte de la respiración de todos los organismos aerobios y es utilizado por las plantas durante la fotosíntesis. Es sin lugar a duda uno de los principales compuestos para la vida

en la tierra, sin embargo, en los últimos años el CO₂ se ha convertido en un importante gas de efecto invernadero.

Para incrementar la capacidad calorífica en el biogás es necesario reducir la cantidad de CO₂ presente, para ello se pueden utilizar zeolitas que adsorben dicho compuesto. Esto sucede primordialmente debido a las interacciones que existen entre el CO₂ y los cationes compensadores de carga. También la adsorción suele estar influenciada en mayor o menor medida por las cavidades y estructura de la zeolita en cuestión, así como la presencia de otros compuestos que compiten por sitios en la zeolita.

En el CO₂, los pares de electrones del átomo central están lo más apartados posible, debido a que los pares enlazantes correspondientes a los dos dobles enlaces, y a su vez los dos átomos de oxígeno están en posiciones opuestas. Esta molécula tiene, por lo tanto, geometría lineal (ángulo de 180°). Esta misma configuración molecular muestra que el momento dipolar del CO₂ es cero, al ser una cantidad vectorial las cargas parciales que se generan se nulifican al estar en sentido contrario.

El CO₂ al interactuar con los cationes presentes en las cavidades de la zeolita y dado que dicha molécula no es esférica, existe una orientación preferencial para los dipolos moleculares que le confiere al CO₂ un momento dipolar diferente a cero.

La adsorción del CO₂ en zeolitas sucede mediante fisorción; las fuerzas que ligan el ion o molécula a la superficie provienen de interacciones dipolares, es decir fuerzas de Van Der Waals o fuerzas de dispersión de London.

Es necesario considerar que una fracción de CO₂ se puede quimisorber, por ello durante su adsorción, estudios han revelado la formación de carbonatos de diferentes tipos tales como bicarbonatos y carbonatos bi y polidentados [25] [18]. La presencia de estas especies disminuye la capacidad de adsorción de la mordenita debido a que ocupan la superficie accesible de las zeolitas.

En las cavidades de los canales principales de la mordenita ocurre, en teoría, toda la adsorción de CO₂ debido a que por su tamaño (diámetro cinético de 3.3 Å)

no puede ingresar a los bolsillos laterales donde están presentes los sitios A, B y C [26]. A su vez, en estudios previos se ha reportado que existen sitios en donde se encuentran atrapados la mayor cantidad de cationes compensadores de carga. Por lo tanto, se espera que el CO_2 interactúe con dichos cationes integrados en tres sitios geoméricamente distintos, es decir, D, E y F (*Figura 2.4*), cada uno de los cuales se caracteriza por una energía de interacción dada [22].

2.4 H_2S

El biogás, además de contener CH_4 y CO_2 , es una mezcla constituida por pequeñas porciones de otros gases como el H_2 , N_2 , O_2 y H_2S , su concentración depende de las características del proceso y la materia orgánica empleada. La concentración de H_2S en el biogás comprende entre 10 y 2000 ppm; es un gas inflamable, incoloro, tóxico y corrosivo para muchos metales. Esta última característica reduce el tiempo de vida de turbinas de gas y celdas de combustible, entre otros equipos. Por eso es importante su separación y dentro de los procesos más eficientes se encuentra la adsorción física en zeolitas.

El H_2S es una molécula polar con geometría angular, similar a la del agua (H_2O); sus polaridades son 0.95 D y 1.85 D respectivamente, debido a que el oxígeno es más electronegativo que el azufre. Los electrones de valencia son los mismos para el oxígeno y el azufre, por lo que en la estructura H_2S nos encontramos con dos pares de electrones desapareados y un par compartido con dos hidrógenos, por ello esta molécula puede interactuar con otras de su misma naturaleza por medio de enlaces de hidrógeno mediante la electrostática entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo. Esta última propiedad, es significativa cuando el hidrógeno del H_2S interactúa con los oxígenos presentes en la estructura de la zeolita.

Al igual que el CO_2 , el H_2S debido a su tamaño (diámetro cinético de 3.6 Å) no puede ingresar a los bolsillos laterales donde están presentes los sitios A, B y C (*Figura 2.4*). Dentro de la literatura se reporta que las zeolitas (ZSM-5) capaces de adsorber el H_2S , establecen dos tipos de interacciones, una con los cationes compensadores de carga (sitios ácidos de Lewis) y otra con los sitios ácidos de la

zeolita (sitios OH Brönsted) por lo que en [27] se concluyó que el H₂S se une de manera coordinada a los cationes, a través de un par de electrones aislados del átomo de azufre (*Figura 2.6-a*). También se encontró que las moléculas de H₂S adsorbidas asumieron dos estructuras de adsorción diferentes en los sitios ácidos, OH, Brönsted. En una de las estructuras, el átomo de azufre actúa como un donante de electrones hacia el protón del sitio ácido SiOHAl (*Figura 2.6-b*). La otra estructura propuesta es una forma cíclica unida a hidrógeno, el átomo de azufre actúa como donante de electrones al protón del sitio ácido SiOHAl, y uno de los átomos de hidrógeno del H₂S interactúa con el átomo de oxígeno vecino de la estructura de la zeolita (*Figura 2.6-c*).

En zeolitas como NaY, NaX y faujasita, otros autores han reportado que el H₂S puede adsorberse tanto de manera disociativa como no disociativa, cuando existen cationes compensadores de carga extra-red. En algunos sitios, la carga de cationes sólo está parcialmente protegida por la carga de la red y queda un campo electrostático relativamente fuerte, dicho campo ejerce un alto efecto de polarización en la molécula de H₂S adsorbida, iniciando así la disociación en HS⁻ y H⁺ [28].

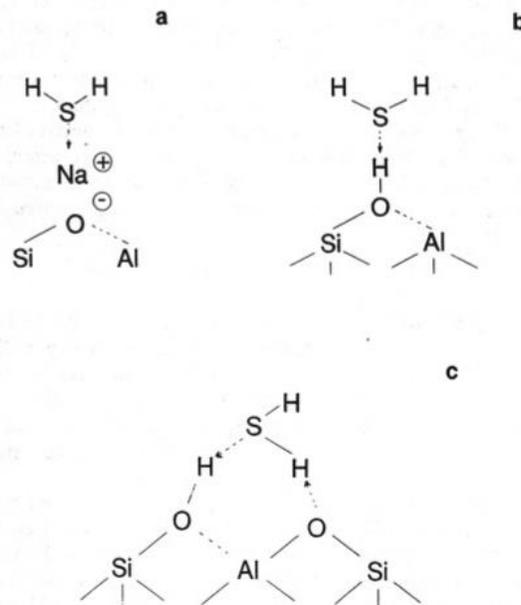


Figura 2.5 a) H₂S adsorbido en sitios catiónicos (sitios ácidos de Lewis), b) hidrógeno lineal enlazado a H₂S en puentes de hidrógeno con grupos OH (sitio ácido de Brönsted), c) hidrógeno cíclico enlazado a H₂S mediante puente de hidrógeno con grupos OH (sitio ácido de Brönsted) [27].

2.5 Compensadores de carga

Como se ha visto hasta ahora, una de las principales ventajas de las zeolitas es el poder albergar distintos cationes en sus cavidades. La fisisorción de los adsorbatos en zeolitas está predominantemente influenciada por la interacción de dichas moléculas con el campo eléctrico creado por los cationes compensadores de carga. Se suelen introducir regularmente cationes alcalinos, en menor medida alcalinotérreos y a veces algunos metales de transición en la zeolita. Estos metales confieren al material una alta capacidad de polarización.

En general, la polaridad de los cationes alcalinos es inversamente proporcional a su radio iónico. Por ejemplo, los diámetros de los cationes del Grupo 1A (alcalinos) varían de la siguiente manera: Cs^+ (3.3 Å) > Rb^+ (2.9 Å) > K^+ (2.7 Å) > Na^+ (1.9 Å) > Li^+ (1.4 Å) y su polaridad: Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ , mientras mayor sea el poder de polarización también lo será la interacción adsorbato-catión [29].

La forma en que los cationes se ubican en la red de la zeolita es provocada por la fuerte interacción que existe con el oxígeno básico de la red, disminuyendo así el poder de polarización del material. Además, los primeros cationes suelen colocarse en sitios básicos fuertes. Los sitios menos básicos son ocupados a altas tasas de intercambio y es aquí donde ocurre una mayor interacción entre el catión y el adsorbato [18].

En la bibliografía existe información acerca del efecto de introducir algún catión alcalino en la isoterma de adsorción (q =capacidad de adsorción) en zeolitas para distintos gases, incluido el CO_2 . K. S. Waltson y col. estudiaron la influencia de los cationes alcalinos Li^+ , K^+ , Rb^+ , y Cs^+ en la adsorción de CO_2 en zeolita X (5.62, 4.44, 4.08 y 3.09 mmol CO_2 /g respectivamente) y zeolita Y (5.21, 4.40, 4.48 y 2.57 mmol CO_2 /g respectivamente); a temperatura ambiente y 1 atm se demuestra que la adsorción del gas disminuye conforme aumenta el tamaño del catión siendo la muestra con Li^+ la que adsorbe más CO_2 [30]. No obstante otro estudio revela que para las zeolitas tipo A ($\text{Si}/\text{Al}=1$), y tipo X ($\text{Si}/\text{Al}=1.18$) la capacidad de adsorción de CO_2 a 40 °C y 1 bar es mayor en mordenitas intercambiadas con Ca^{2+} ($q=3.81$ mmol CO_2 /g en tipo A, $q=2.65$ mmol CO_2 /g en tipo X) que en Mg^{2+} ($q=1.80$

mmolCO₂/g en tipo A, q=2.01 mmolCO₂/g en tipo X) aun si el tamaño del catión Ca²⁺ es mayor, mientras que la adsorción resultó ser la más alta en Na-X (3.38 mmolCO₂/g) y la más baja en Na-A (1.40 mmolCO₂/g) en comparación con las respectivas zeolitas intercambiadas con Ca y Mg [31]. Jun Zhang y col. investigaron la influencia de los metales alcalinos - Li, Na, K y los metales alcalinotérreos -Mg, Ca, Ba en zeolita chabasita (Si/Al=2.4) para obtener la capacidad de adsorción de CO₂ a 273 K señalando que la capacidad de adsorción sigue este orden para los metales alcalinos LiCHA (2.03 mmolCO₂/g)> NaCHA (1.28 mmolCO₂/g)> KCHA (1.03 mmolCO₂/g) y metales alcalinotérreos CaCHA (3.42 mmolCO₂/g)> MgCHA (2.24 mmolCO₂/g)> BaCHA (1.43 mmolCO₂/g). En particular, para los metales alcalinos se demuestra que la adsorción aumenta cuando el tamaño del catión disminuye [32].

En otro estudio realizado por Zhen-Ming y col. se determinó la capacidad de adsorción de bajas concentraciones de CO₂ a 30 °C en mordenita (Si/Al=5.4) intercambiada parcialmente con Na⁺, Li⁺ y Ca⁺ (15, 30 y 23 cc STPCO₂/g respectivamente). La muestra intercambiada con Li⁺ adsorbió más gas que sus homólogas, sin embargo, el porcentaje de intercambio para cada mordenita es distinto [33]. J. A. Delgado y col. [34] obtuvieron la isoterma de equilibrio de adsorción para CO₂ a temperatura ambiente y presiones de hasta 2 MPa en H-mordenita y Na-mordenita (Si/Al=6), el gas mostró mayor afinidad por la mordenita sódica registrando los valores de 3.90 molCO₂/kg_{mor} y 5.47 molCO₂/kg_{mor} respectivamente. A. Villareal obtuvo las isotermas de equilibrio de adsorción estática de CO₂ y H₂S para Na-mordenita (2.9 molCO₂/kg_{mor}, 4.1 molH₂S/kg_{mor}), Ca-mordenita (2.6 molCO₂/kg_{mor}) y K-mordenita (2.4 molCO₂/kg_{mor}) con una relación Si/Al=5.5 [18] donde es posible observar que la zeolita mordenita intercambiada con sodio es la que tiene una mayor capacidad de adsorción. Hay que considerar que el porcentaje de iones en mordenita es 70% Na⁺, 44% Ca⁺ y 100% K⁺ para Na-mordenita, Ca-mordenita y K-mordenita, respectivamente.

En general, los iones de intercambio han sido estudiados extensivamente como un método para modificar las propiedades de adsorción de las zeolitas y así optimizar la separación de gases. El objetivo de este trabajo es examinar el efecto

del catión Li^+ en la adsorción de CO_2 y H_2S en zeolita tipo mordenita, para su posterior separación en una corriente de biogás, complementando los estudios de adsorción realizados en mordenita para CO_2 y H_2S [14, 26-30].

Capítulo 3 - 4. Hipótesis y objetivos

3. Hipótesis

La zeolita mordenita es capaz de interactuar con moléculas con momento dipolar diferente a cero mediante cationes compensadores de carga presentes en su estructura por lo que la mayor capacidad polarizante del catión de Li^+ con respecto al de Na^+ permite realizar la adsorción selectiva de CO_2 y H_2S así como mejorar su capacidad de adsorción.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de adsorción-desorción de CO_2 y H_2S , especies presentes en el biogás, utilizando zeolita mordenita intercambiada con distintos porcentajes de Li .

4.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar zeolita mordenita intercambiada con diferentes concentraciones de Li^+ .
- Analizar mediante técnicas fisicoquímicas la estructura y propiedades texturales de la zeolita mordenita después de ser intercambiada con iones Li^+ .
- Cuantificar y comparar la capacidad de adsorción-desorción de CO_2 y H_2S en zeolita mordenita intercambiadas con diferente concentración de cationes Li^+ mediante métodos estáticos y dinámicos.
- Determinar la influencia del catión Na^+ y Li^+ en la capacidad de adsorción de CO_2 y H_2S en mordenita.

Capítulo 5. Desarrollo experimental

5 Desarrollo experimental

En esta sección se describe el procedimiento experimental que se realizó para el intercambio iónico de la zeolita mordenita, las técnicas fisicoquímicas usadas para la caracterización de las muestras y el diseño experimental de adsorción estática y dinámica para CO₂, y adsorción dinámica para H₂S.

La zeolita de partida utilizada en este trabajo fue mordenita sódica sintética y se denominó NaMOR; en la siguiente tabla se muestran sus características principales.

Tabla 5.1 Zeolita utilizada y sus principales características.

Zeolita de partida	Proveedor	Tamaño de los canales	Fórmula química
Mordenita sódica (NaMOR)	Zeolyst	Canal principal (7.0 x 6.5 Å) Bolsillos laterales (2.6 x 5.7 Å)	[Na ₈ ⁺ (H ₂ O) ₂₄][Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆] Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 11

5.1 Intercambio catiónico

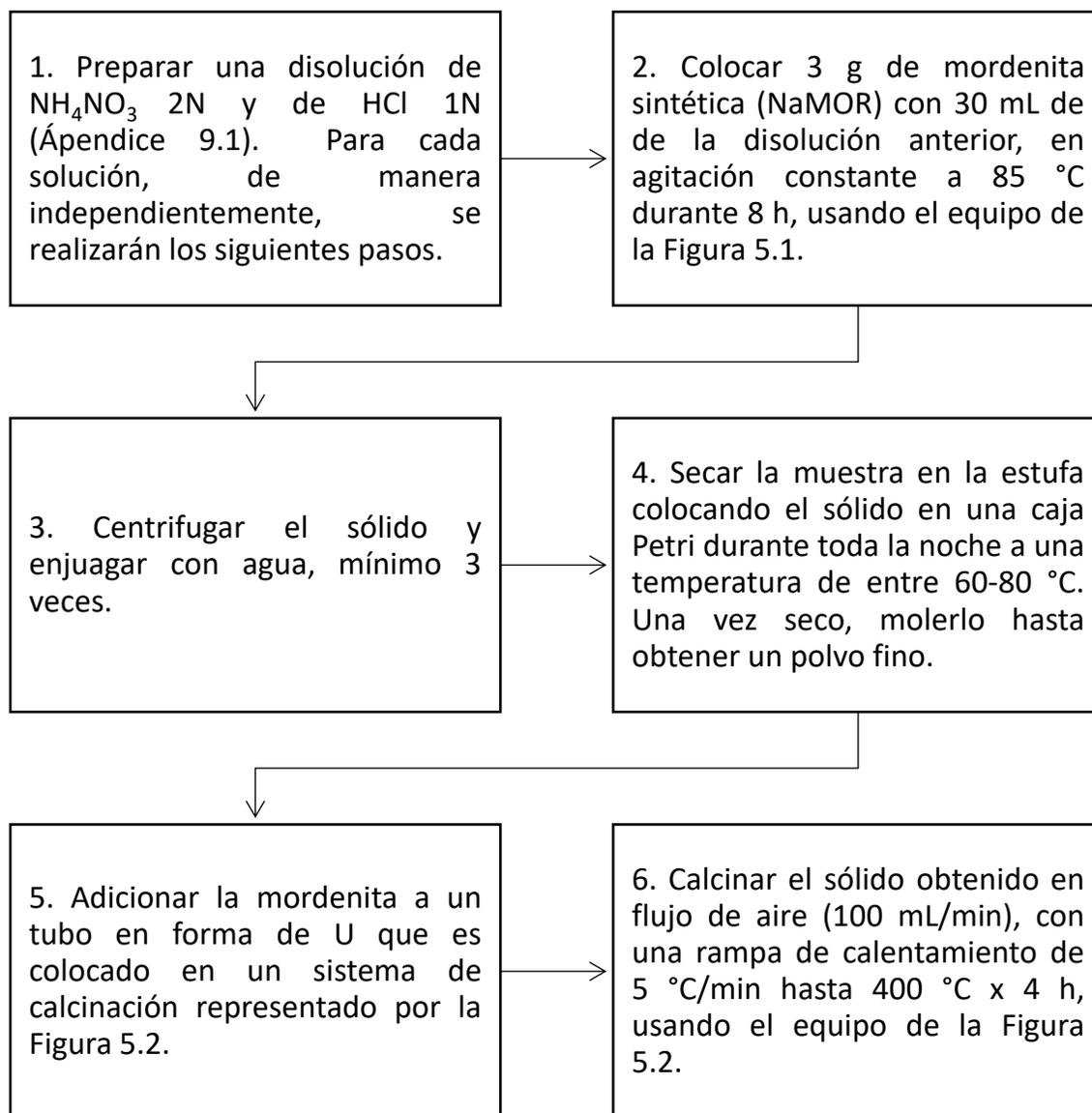
Para analizar el efecto del catión intercambiado en la zeolita en la capacidad de adsorción, se prepararon muestras de mordenita con diferentes concentraciones de cationes de Li⁺.

Tabla 5.2 Soluciones utilizadas para intercambio iónico.

Materiales	Proveedor
HCl	J.T. Baker, 36.5%-38%
NH ₄ NO ₃	Merck, 99%
LiCl	Aldrich, 99%

Se realizaron intercambios iónicos con HCl y NH_4NO_3 (Tabla 5.2) con la finalidad de intercambiar la mayor cantidad de cationes Na^+ posibles para protonar a la zeolita. El procedimiento utilizado se describe en el diagrama 5.1.

Diagrama 5.1 Procedimiento experimental de intercambio iónico con una solución de HCl y NH_4NO_3 .



Los materiales obtenidos con este procedimiento se espera correspondan a la forma ácida de la mordenita utilizada. Este material permitirá realizar la introducción

de Li^+ en sus cavidades. Se etiquetaron con el nombre de MOHCl y MONH₄, para las soluciones de HCl y NH₄NO₃, respectivamente. Debido a los resultados de técnicas de caracterización que se presentarán en el siguiente capítulo, se decidió utilizar la zeolita ácida sintetizada NH₄NO₃ (MONH₄) por lo que la muestra se renombró como HMORX donde X=1, 2, 3 y 4, indica el número de lote de las diferentes síntesis realizadas.

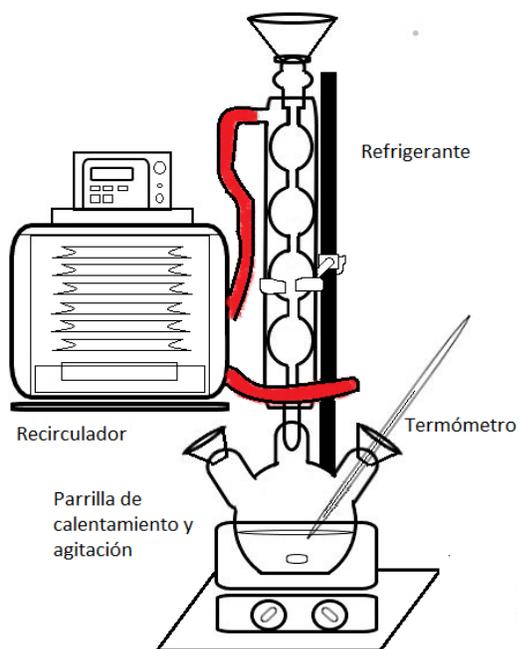


Figura 5.1 Equipo utilizado para el intercambio iónico.

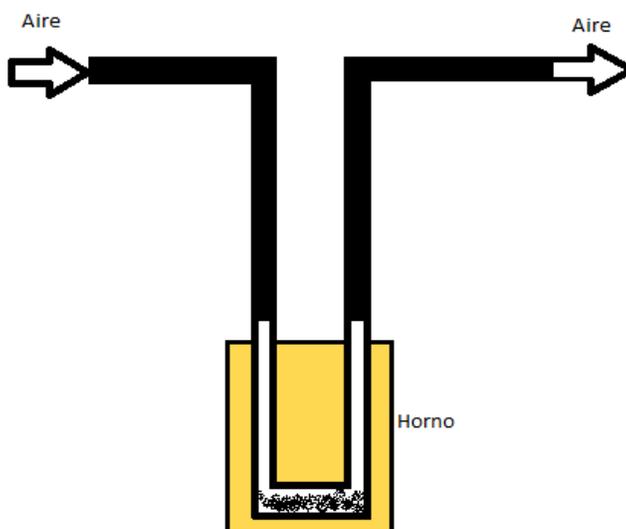
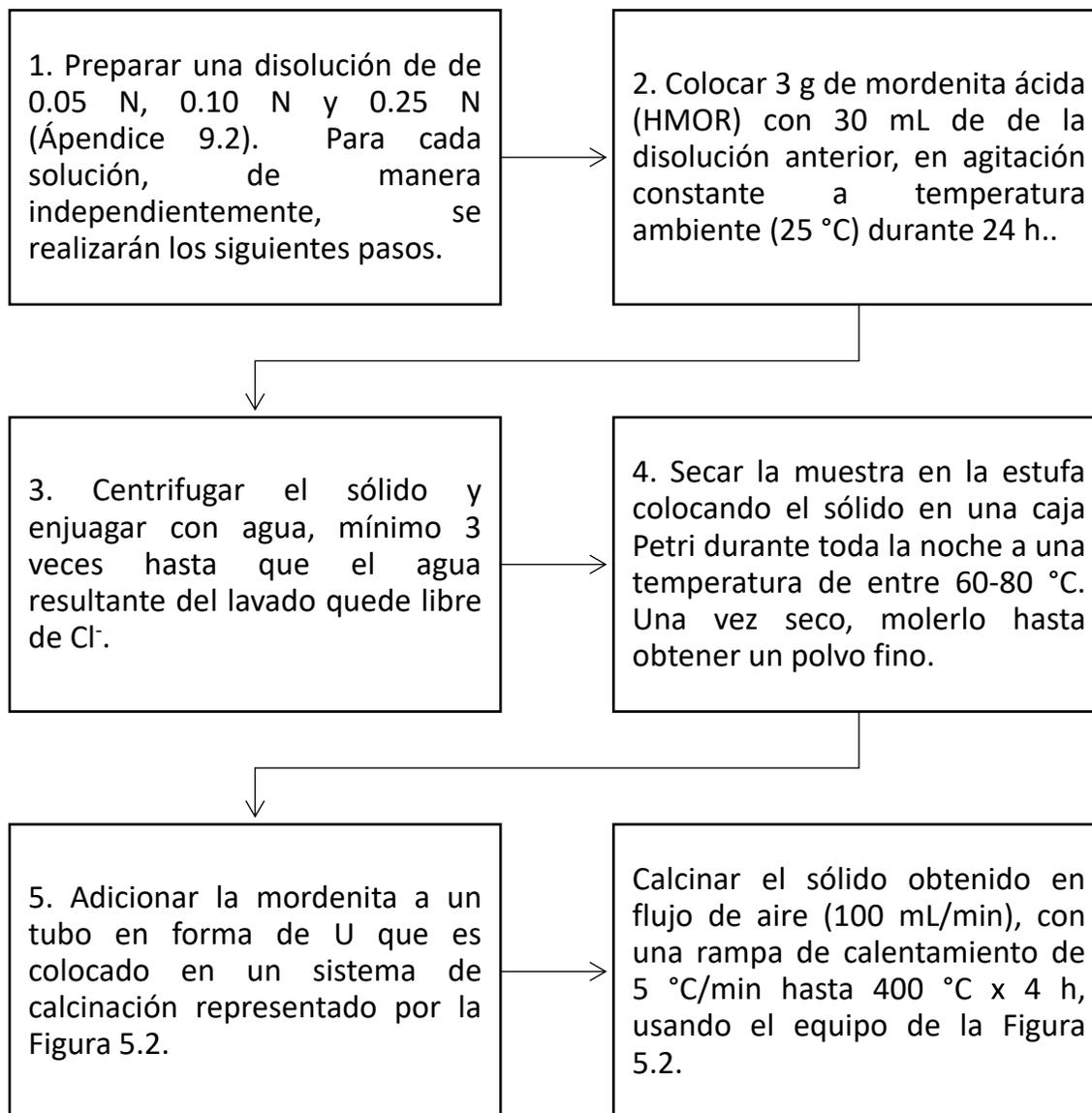


Figura 5.2 Esquema del equipo de calcinación.

Para incorporar el catión de litio en la zeolita mordenita, se realizaron intercambios iónicos utilizando la mordenita ácida con soluciones de diferente concentración de litio (*Diagrama 5.2*).

Diagrama 5.2 Procedimiento experimental de intercambio iónico con una solución de LiCl.



La nomenclatura utilizada es LMOX donde X=0.05 N, 0.10 N y 0.25 N indica la concentración de LiCl utilizada.

En la tabla 5.3 se presenta un resumen de los materiales preparados.

Tabla 5.3 Materiales preparados.

Material	Preparación
MOHCl	Mordenita sódica sintética intercambiada iónicamente con una solución de HCl 1N.
MONH4	Mordenita sódica sintética intercambiada iónicamente con una solución de NH ₄ NO ₃ 2N.
HMORX	X=1, 2, 3, 4...: donde i representa el lote de las mordenitas intercambiadas iónicamente con NH ₄ NO ₃ 2N.
LMO05	Mordenita HMORX intercambiada iónicamente con solución de LiCl 0.05 N.
LMO10	Mordenita HMORX intercambiada iónicamente con solución de LiCl 0.10 N.
LMO25	Mordenita HMORX intercambiada iónicamente con solución de LiCl 0.25 N.

5.2 Técnicas de caracterización

En este apartado se describen brevemente las técnicas de caracterización empleadas en esta tesis (*Tabla 5.4*).

Tabla 5.4 Técnicas de caracterización usadas

Técnica	Información que proporciona
Difracción de rayos X de polvos (XRD)	Identificación de la fase cristalina presente en cada muestra, antes y después del intercambio iónico.
Microanálisis de rayos X (SEM-EDS)	% peso de Na presente en la estructura y la relación Si/Al.
Fisorción de N₂	Propiedades texturales de la mordenita: área superficial, volumen y distribución de poros.
Absorción atómica	Concentración de Li en las muestras intercambiadas.

5.2.1 Difracción de rayos X de polvos (XRD)

Para identificar a la zeolita, se aplicará la técnica de rayos X de polvos. Con ella podemos observar la fase cristalina presente en cada muestra antes y después del intercambio iónico para descartar cualquier cambio en la estructura de nuestra muestra.

La difracción de rayos X frente a otras técnicas analíticas, permite por un lado establecer la forma alotrópica bajo la que se presenta una sustancia, y por otro, analizar sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos. Para la identificación de éstas se procede a comparar tanto la posición y la intensidad de las líneas presentes en el espectro problema con todos los espectros de difracción conocidos, los cuales aparecen incluidos en una base de datos que cada año publica la organización ICDD (International Centre for Diffraction Data) [35].

Esta técnica se llevó a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAI-FQ-UNAM). Los difractogramas se registraron en

un difractor de rayos X, modelo D8 Advance DaVinci utilizando radiación de Cu K ($\lambda=0.15428$ nm).

5.2.2 Microanálisis de rayos X (SEM-EDS)

A fin de obtener información acerca de la composición de Na, Al y Si en las muestras NaMOR y HMORX esperando que no hayan cambiado significativamente, se analizaron polvos finos de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido con detector EDS.

La muestra es irradiada con un haz de electrones y emite rayos X característicos de cada elemento. Por lo tanto, la técnica SEM por medio de imágenes de electrones secundarios y retrodispersados es útil para caracterizar tamaño, topografía, composición y morfología de muestras microscópicas junto con el análisis de imagen, al mismo tiempo obtiene un análisis elemental por medio de la energía dispersiva de rayos X característicos (EDS) para determinar la composición cualitativa y semicuantitativa de la muestra [37].

El microanálisis elemental fue obtenido con un equipo Oxford, modelo ISIS acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900-LV operado a 200 KeV con una resolución de 3.0 nm. Las mediciones se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAI).

5.2.3 Fisisorción de N₂

Se utilizó la técnica de Fisisorción de N₂ a 77 K para determinar las propiedades texturales de las muestras antes y después del intercambio iónico. La primera información importante sobre la superficie y la porosidad obtenida de un experimento de fisisorción es la isoterma, producto de la adsorción de una cantidad conocida de N₂. Este puede revelar el tipo de porosidad presente en muestras desconocidas. Los datos de isoterma pueden derivarse de la rama de desorción o de la rama de adsorción de la isoterma para calcular la distribución del tamaño de mesoporos.

Se pesaron aproximadamente 0.2 g de cada muestra y fueron desgasificadas con el fin de limpiarlas en vacío con una rampa de calentamiento de 5 °C/5 min

hasta 90 °C, posteriormente se aumenta la velocidad de calentamiento a 25 °C/5min hasta 400 °C permaneciendo isotérmicamente durante 12 h. Al finalizar el pretratamiento se dejan enfriar hasta temperatura ambiente y se vuelven a pesar para determinar la masa neta de las mordenitas. Las muestras son colocadas en un analizador donde la fisisorción de N₂ se lleva a cabo a temperatura de N₂ líquido (77 K). Esta técnica proporciona el área específica, volumen y diámetro promedio de los poros de cada muestra.

Las mediciones se llevan a cabo en un equipo automático de adsorción Micromeritics Tristar Surface Area and Porosity Analyzer 3000. Para la determinación de área específica se utiliza el método BET y volumen de poros el método T-plot (*Ver capítulo 2.4.2*).

5.2.4 Espectrometría de absorción atómica (ASS)

Esta técnica nos proporciona información acerca de la concentración de litio presente en las mordenitas intercambiadas.

La muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama para descomponer a la muestra en sus átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración [38].

Las mediciones se realizaron en la en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAII-FQ-UNAM) utilizando un espectrofotómetro de Absorción Atómica SpectraAA 220 Marca Varian.

5.3 Técnicas de adsorción

En este apartado se describe el desarrollo experimental para la adsorción-desorción estática y dinámica de CO₂, y para la adsorción-desorción dinámica de H₂S. Se busca obtener los parámetros de las curvas de rompimiento (tiempo de rompimiento, tiempo de saturación y capacidad de adsorción) y los parámetros de las isothermas de adsorción, K y C_m de acuerdo al modelo de Langmuir (*pág 20*), de

cada muestra. Las mordenitas utilizadas en la adsorción son las siguientes: NaMOR, LMO05, LMO10 y LMO25.

5.3.1 Adsorción estática de CO₂

Para realizar la adsorción estática de CO₂ se pesaron las muestras antes y después de desgacificarlas a 400°C durante 12 horas, siguiendo una rampa de calentamiento de 5°C/ 5 min hasta 90°C, y posteriormente 25°C/5 min hasta 400°C. Esto se lleva a cabo con el fin de eliminar cualquier compuesto volátil que pudiera estar adsorbido a la mordenita y conocer el peso neto de la muestra en el experimento. Las muestras son colocadas en un analizador donde la adsorción de CO₂ se lleva a cabo a temperatura de baño de hielo (273 K). Esta técnica proporciona la cantidad de CO₂ adsorbido por gramo de mordenita a diferentes presiones, es decir, su isoterma.

La adsorción estática de CO₂ se lleva a cabo en un equipo automático de adsorción Micromeritics Tristar 3000.

5.3.2 Adsorción dinámica de CO₂ y H₂S

Las diferentes muestras de mordenita intercambiadas con Li, obtenidas después de su calcinación, se tamizan con mallas metálicas con diámetro de orificio de 0.25 mm y 0.15 mm para obtener una muestra con diámetro de partícula entre estas medidas. Las partículas más grandes que 0.25 mm y más chicas que 0.15 mm se recogen y posteriormente se muelen en un mortero, para después volverlas a tamizar y así obtener más muestra entre 0.25 mm y 0.15 mm.

Se depositan 0.3 g de zeolita tamizada en un reactor tubular de vidrio en forma de "U" con un plato poroso. A la salida del reactor se encuentra un cromatógrafo de gases (5890 SERIES II), con una columna capilar (30mx0.53mmx40µm) con válvula de inyección automática, equipado con un detector de conductividad térmica, para medir la concentración de CO₂ o H₂S representados en cromatogramas que consisten en picos de distintas intensidades que dan información cuantitativa, ya que el área bajo la curva de los picos es directamente proporcional a la concentración de CO₂ o H₂S (Figura 5.3).

La muestra se pretrata en el reactor a 400 °C durante 1 hora, siguiendo una rampa de calentamiento de 5°C/min, con un flujo de 40 ml/min de N₂ (Praxair, 99.9%). Inmediatamente después se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

Para obtener la isoterma de adsorción dinámica y los parámetros de las curvas de rompimiento, se usaron concentraciones de 16%, 30%, 37%, 43%, 50% v/v para CO₂, y de 5%, 8%, 10% y 15% v/v para H₂S. Para obtener dichas concentraciones, se mide el flujo de CO₂ o de H₂S/N₂ que fue calculado por un balance de materia (Apéndice 9.3) con un flujo total de 40 mL/min, sin pasar por el reactor para evitar una adsorción previa al experimento. Los flujos se midieron utilizando un flujómetro.

Teniendo ya la velocidad del flujo de CO₂ o H₂S/N₂, se limpia la línea con N₂ para quitar trazas de CO₂ o H₂S. Después, se ajusta el flujo de N₂, calculado por el balance de materia, para completar los 40 mL/min de la concentración a usar. Los gases se retienen tres segundos antes de pasar al reactor para que se encuentren mezclados y evitar gradientes de concentración. En el momento en el que el flujo pasa al reactor se inicia el cromatógrafo tomando lecturas desde que inicia la adsorción hasta cuando la muestra se encuentra saturada, o en otras palabras, hasta que los picos del cromatograma se encuentran a la misma altura.

Para la desorción se realiza otra limpieza de la línea con un flujo de N₂, sin pasar por el reactor. Después se miden 40 mL/min de N₂. Con este flujo, al igual que en el experimento de adsorción, se inicia el cromatógrafo cuando pasa por el reactor, tomando lecturas hasta que deje desorber, es decir, hasta que no aparezcan picos.

Para determinar el tiempo muerto en el sistema, se realizaron experimentos de referencia denominados “blancos” utilizando un material no poroso, siguiendo el procedimiento para la adsorción y desorción a todas las concentraciones experimentales establecidas.

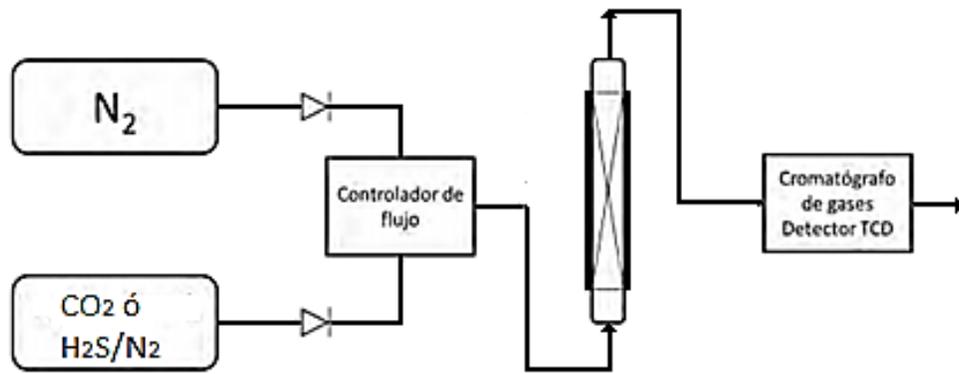


Figura 5.3 Diagrama de sistema de adsorción dinámica.

Capítulo 6. Resultados y discusión

6. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de las zeolitas antes y después del intercambio iónico, además se analizan las curvas de rompimiento de CO₂ y H₂S.

Primero se analizan los resultados de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, fisisorción de N₂ y absorción atómica y posteriormente los obtenidos en la adsorción de CO₂ y H₂S. La información proporcionada a partir de las curvas de rompimiento será usada para obtener las isothermas de adsorción y comparar el efecto del porcentaje de intercambio iónico en la capacidad de adsorción de las mordenitas, así como el efecto del catión Li⁺ con respecto al de Na⁺.

6.1 Caracterización de mordenita

6.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanálisis de rayos X (EDS)

Se utilizó la técnica SEM para el análisis de elementos presentes en la mordenita antes y después de la remoción del ion Na⁺ para establecer la mejor solución de intercambio entre NH₄NO₃ y HCl. Conocer la relación Si/Al ofrece información directa del número máximo de cationes intercambiables en la mordenita.

Los resultados del análisis semicuantitativo (*Tabla 6.1*) de los elementos presentes en las muestras de mordenita proporcionan el porcentaje masa de las especies O, Na, Si y Al. Con estos resultados se calculó el porcentaje del ion Na⁺ removido (*Apéndice 9.4*) de la zeolita y la relación molar SiO₂/Al₂O₃ (*Apéndice 9.5*) después de los intercambios con los cationes NH₄⁺ y H⁺.

De los resultados presentados en la *Tabla 6.1* se observa que el intercambio de NaMOR con una solución de NH₄NO₃ 2N es más favorable que con una solución de HCl 1N, ya que con la solución de NH₄NO₃ se intercambió el 95% del Na⁺ presente en la mordenita, mientras que la solución de HCl 1N sólo se removió el 4%, debido a que las zeolitas poseen propiedades selectivas altas a NH₄⁺ [39]. También es posible observar que en MOHCl hubo un cambio significativo en la

relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificando la estructura de la NaMOR; en la mordenita MONH_4 prácticamente no cambió la relación molar. De acuerdo con reportes en la literatura, el intercambio con HCl generalmente resulta en una desaluminación de la zeolita y una reducción de su estabilidad térmica [40], por lo que se decidió proseguir con los intercambios ácidos utilizando la solución de NH_4NO_3 2N.

Tabla 6.1 Resultados de Composición SEM en intercambio iónico con disolución de NH_4NO_3 (MONH_4) y HCl (MOHCl).

	O	Na	Al	Si	K	Cl	Na removido (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
NaMOR	53.98	4.30	6.27	35.25	0.07	-	-	10.79
MONH₄	63.56	0.2	5.58	30.65	-	0.01	95.35	10.55
MOHCl	58.03	4.11	6.48	31.37	-	0.01	4.44	9.30

*Los valores presentados son % peso de cada elemento.

Se realizaron las pruebas SEM en cada lote de mordenita ácida (NH_4NO_3 2N) HMORX para comprobar que en todas las muestras se replicó el intercambio iónico ácido.

Tabla 6.2 % peso de elementos, relación Si/Al y % de Na removido obtenido por SEM-EDS.

	O	Na	Al	Si	K	Cl	Na removido (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
NaMOR	53.98	4.30	6.27	35.25	0.07	-	-	10.79
HMOR1	63.56	0.2	5.58	30.65	-	0.01	95.35	10.55
HMOR2	55.82	0.11	6.95	37.12	-	-	97.44	10.26
HMOR3	54.04	0.11	7.11	38.74	-	-	97.44	10.47
HMOR4	58.40	0.11	6.68	34.81	-	-	97.44	10.01

*Los valores presentados son % peso de cada elemento.

Todos los lotes de mordenita ácida, utilizando el procedimiento de intercambio iónico con la solución NH_4NO_3 2N, son bastante similares entre ellos, tienen valores muy cercanos en el porcentaje de Na removido y relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Tabla 6.2). Además, la relación molar de las muestras comparada con NaMOR no cambia significativamente, el cambio más evidente es con la muestra HMOR4 donde disminuye cerca de un 7% con respecto a la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

original. También es importante considerar el porcentaje de error intrínseco del estudio SEM-EDS, que corresponde a un 2% en peso.

A partir de los resultados obtenidos con la técnica de SEM-EDS y el cálculo del % de remoción de cationes Na^+ en la mordenita, se concluye que éste se intercambia totalmente con una solución NH_4NO_3 2N, y ésta no afecta la estructura de la zeolita como se puede confirmar a continuación con el estudio de difracción de rayos X.

6.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Con el propósito de corroborar que la estructura cristalina de la mordenita sódica (NaMOR) es la misma antes y después del intercambio iónico con las soluciones de NH_4NO_3 2N (HMORX) y LiCl (LMOX), se procedió al análisis por difracción de rayos X de todos los lotes intercambiados.

La identificación de la fase cristalina en la zeolita se realizó comparando el difractograma de la muestra experimental con una base de datos que identifica qué fase está presente y el material que se estudia. Los difractogramas obtenidos (*Figura 6.2*) se comparan con la ficha cristalográfica de la mordenita JCPDS 29-1257.

Los difractogramas de la Figura 6.1 presentan los mismos picos e intensidades que la ficha cristalográfica de la mordenita, por lo que no hubo ningún cambio en la estructura de la mordenita.

LMO25 presentó las mismas posiciones de picos, pero la intensidad de estos se redujo a la mitad con respecto a las demás muestras. Como se mostrará más adelante, el porcentaje de intercambio para LMO25 es total, con 23% más cationes Li^+ que cationes Na^+ en NaMOR; la gran cantidad de cationes en la muestra posiblemente disminuyó la intensidad de la señal de los picos asociados a la fase cristalina que conforma la estructura de la mordenita.

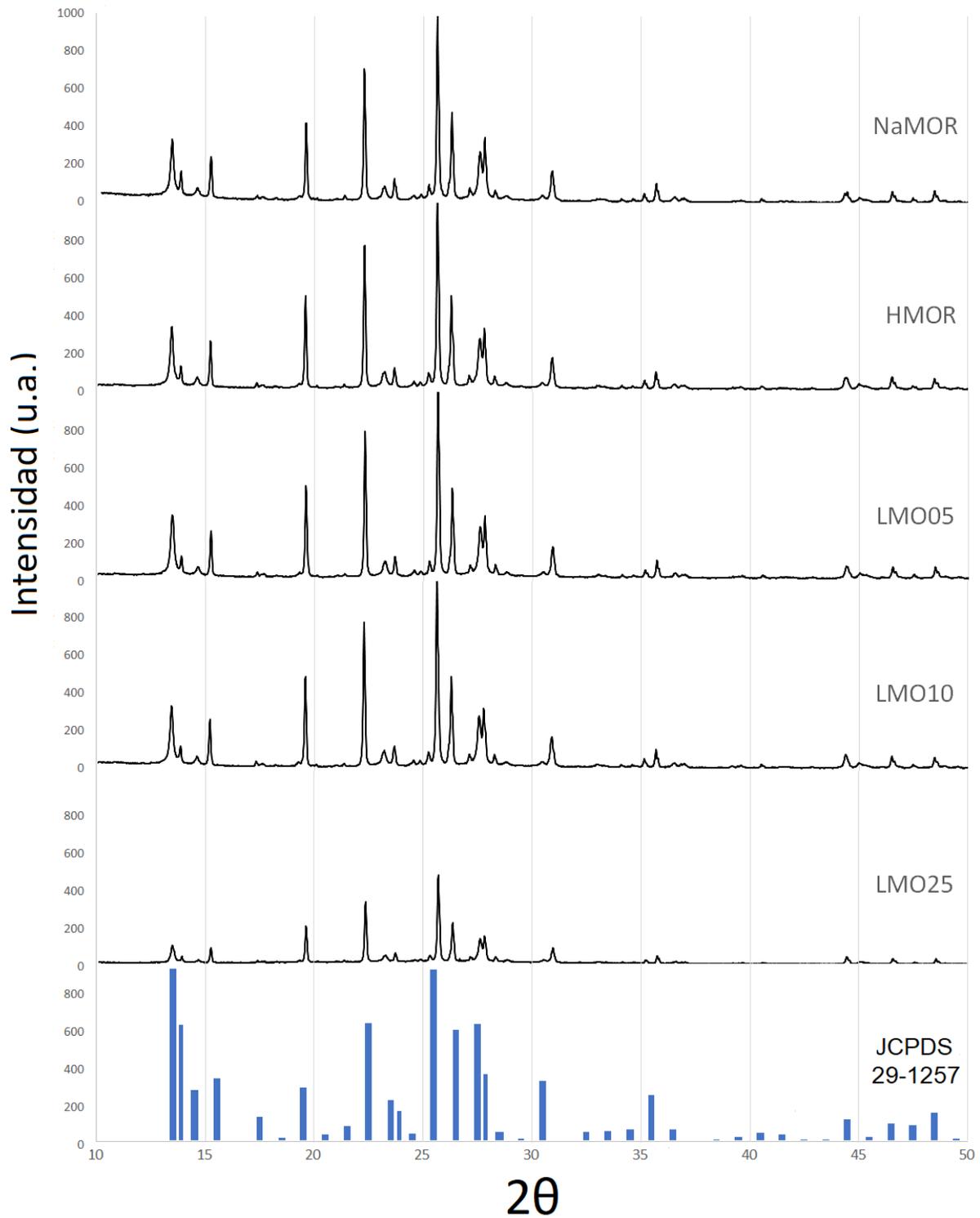


Figura 6.1 Difractograma de mordenita con distintos cationes y difractograma de referencia.

La estructura cristalina de la mordenita se conserva después de realizar los intercambios iónicos con NH_4NO_3 2N y con las diferentes concentraciones de LiCl (0.05 N, 0.10 N y 0.25 N).

6.1.3 Fisisorción de N₂

El área superficial y el diámetro de poro son características importantes de las zeolitas ya que pueden fungir como adsorbente y tamiz molecular para diversos gases. Dichas propiedades texturales de la mordenita fueron medidas mediante fisisorción de N₂.

Se obtuvieron las isothermas de adsorción de nitrógeno (*Figura 6.2*) para determinar si hay cambios en el área superficial, área de microporos y volumen de microporos de las mordenitas intercambiadas iónicamente.

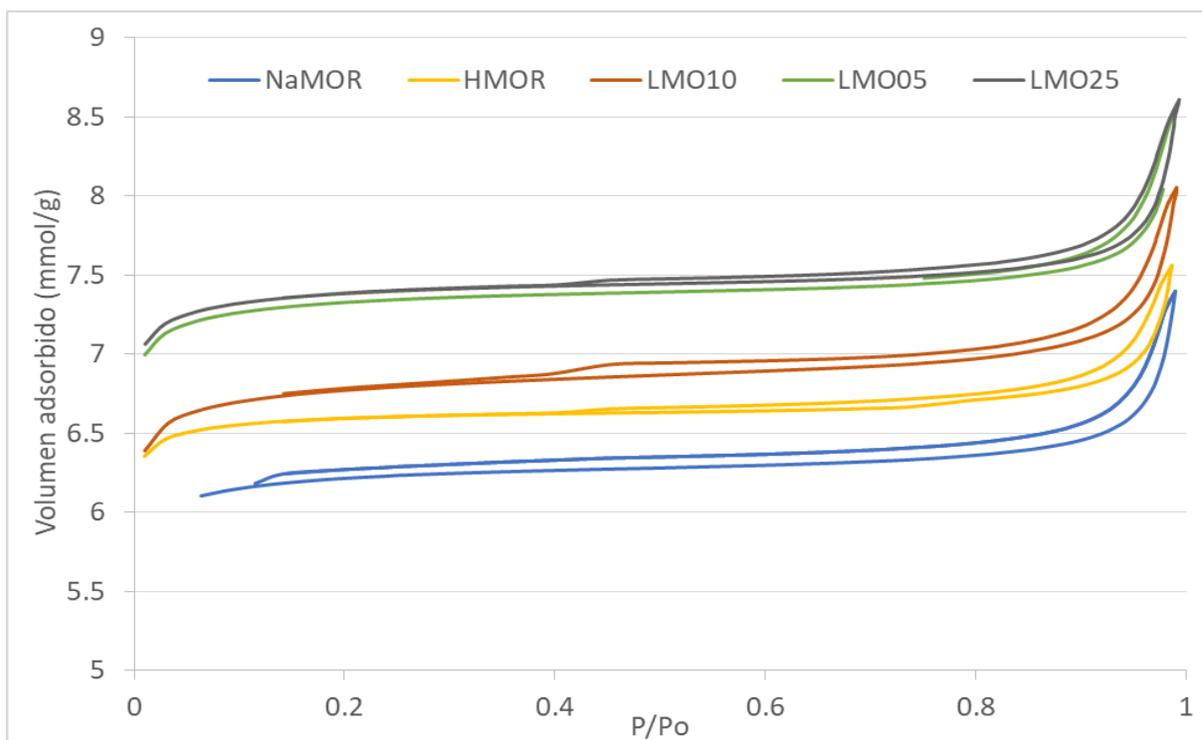


Figura 6.2 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para mordenitas, T=77 K.

Todas las muestras presentan isothermas tipo I características de adsorbentes microporosos, a bajas presiones reducidas hay un aumento muy rápido de la cantidad de N₂ adsorbido para posteriormente llegar a una adsorción casi constante como se muestra en la Figura 6.2. El trayecto de desorción no es el mismo que la de adsorción observándose una histéresis tipo H4 correspondiente a sólidos mesoporosos. Este tipo de histéresis es usualmente encontrado en sólidos que contienen agregados o aglomerados de partículas formando poros en forma de hendidura (placas o partículas afiladas como cubos), con tamaño y/o formas

uniformes [16]. Los difractogramas de rayos X indican que las muestras estudiadas en la fisisorción corresponden a la fase cristalina mordenita, por lo tanto, la existencia de mesoporos se puede atribuir a la presencia de partículas aglomeradas.

Tabla 6.3 Propiedades texturales de las muestras sintetizadas.

Mordenita	Área Superficial (m²/g)	Área de Microporos (m²/g)	Volumen de Microporos (cm³/g)
NaMOR	464	407	0.190
HMOR	515	473	0.220
LMO05	548	518	0.241
LMO10	528	473	0.219
LMO25	552	524	0.243

Según se puede observar en la Figura 6.2 y Tabla 6.3 el área superficial de la mordenita HMOR y LMOX aumenta 50-80 m²/g aprox., al igual que el área de microporos crece entre 70-100 m²/g con respecto a NaMOR. Esto se debe al tamaño de los cationes, es decir, el catión Na⁺ (diámetro = 1.9 Å) es más grande que Li⁺ (diámetro = 1.4 Å) y por lo tanto es más susceptible de bloquear los canales laterales de la zeolita e impedir el paso de N₂ disminuyendo el área de adsorción [18]; otra evidencia de lo anterior es el intercambio iónico en HMOR del protón H⁺ por Li⁺ para dar paso a LMOX, estas muestras conservan propiedades texturales similares a pesar de la presencia de diferentes concentraciones de litio.

El volumen de microporos entre las distintas muestras de mordenita intercambiadas con iones no varía significativamente, valorando que las propiedades texturales de las mordenitas presentan una porosidad uniforme consistente con las propiedades de dicho material. El intercambio iónico de la mordenita sintética por cationes más pequeños incide directamente en el área superficial, aumentando los sitios disponibles de adsorción.

6.1.4 Espectrometría de absorción atómica

Para realizar el intercambio iónico se prepararon soluciones 0.05 N, 0.10 N y 0.25 N de LiCl; cada mordenita intercambiada recibe su nombre de la concentración de la solución utilizada: LMO05, LMO10 y LMO25, respectivamente.

Cada átomo de aluminio en la red provoca una carga negativa que se compensa por la carga de algún catión. Sin embargo, no todos los iones pueden ingresar a ciertas cavidades de la mordenita debido al tamaño de los side pockets presentes en su estructura que actúan como un tamiz molecular impidiéndoles el paso.

Los resultados de SEM-EDS nos indicaron en promedio la cantidad de moles de aluminio que existen en la mordenita ($2.42 \text{ mmolAl}^{3+}/\text{g}_{\text{mor}}$). Si por cada mol de aluminio hay una deficiencia eléctrica que se compensa con un catión, entonces la cantidad de moles de aluminio es teóricamente la cantidad máxima de iones de Na^+ o Li^+ que pueden interactuar con la estructura de nuestra muestra.

Como el diámetro iónico de Li (1.4 \AA) es más pequeño que los side pockets ($2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$), es posible la saturación de la mordenita con este ion utilizando el método de intercambio iónico (*Tabla 6.4*). Aunque el diámetro iónico de Na (1.9 \AA) es más chico que la apertura de los side pockets, los resultados obtenidos de SEM-EDS demostraron que la mordenita comercial NaMOR tiene un 77% de iones Na^+ ; puede ser debido a la dificultad de intercambiar más iones, o en su defecto que no pueda aceptar más.

Tabla 6.4 Concentración de litio en muestras de zeolita mordenita intercambiadas y % de intercambio.

Tipo Mordenita	mmol Na o Li/ g zeolita	% intercambio
NaMOR	1.87	77
LMO05	0.89	37
LMO10	1.53	63
LMO25	2.45	100

En la Tabla 6.4 se presenta el % intercambio de las mordenitas (*Apéndice 9.6*). Este porcentaje de intercambio está relacionado con el poder de polarización, entre más alto sea el % intercambio mayor será el poder de polarización de la muestra. Hay que tomar en cuenta que el catión Li^+ y Na^+ poseen diferente poder de polarización.

Debido a que NaMOR y LMO10 tienen el % de intercambio más cercano entre las muestras sintetizadas (77% de iones Na^+ y 63% de iones Li^+ , respectivamente), es recomendable utilizar estas dos muestras con fines comparativos. Aunque la cantidad de iones Li^+ en la zeolita no es la misma, es posible también incluir los resultados de la mordenita LMO25.

6.2 Adsorción estática de CO_2 en mordenita

Los resultados obtenidos de la adsorción estática de CO_2 a 273.15 K en NaMOR, HMORX y LMOX se presentan en la Figura 6.3.

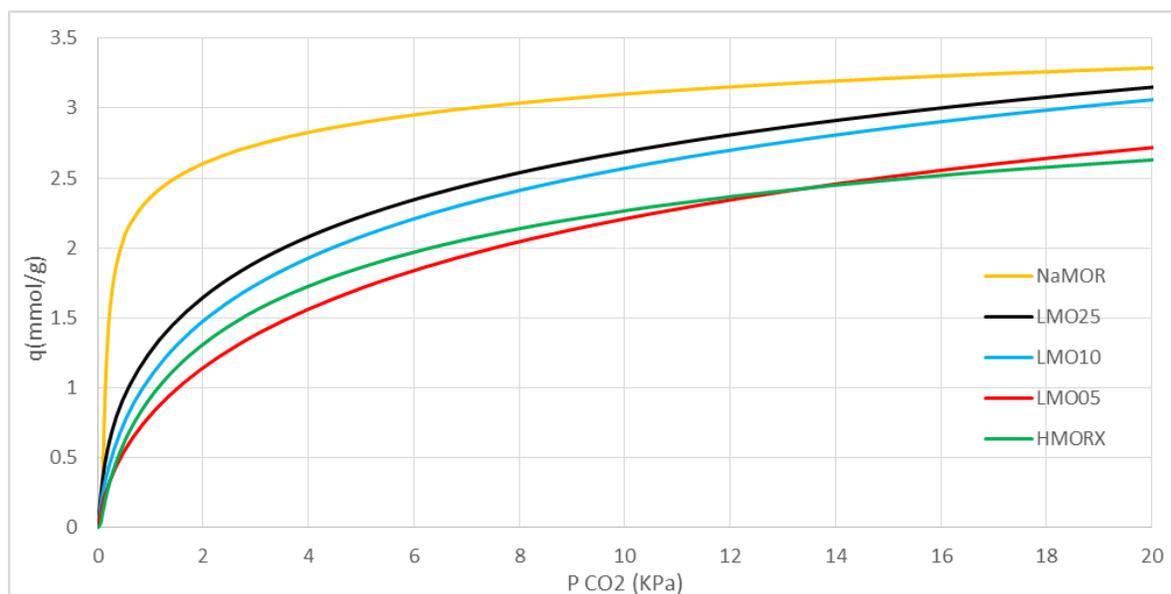


Figura 6.3 Isotermas de adsorción de CO_2 estáticas.

En la Figura 6.3 se aprecia que HMORX disminuyó en 25% su capacidad de adsorción (*Apéndice 9.7*) en comparación con NaMOR, esto se asocia a que el catión Na^+ modifica la polaridad del CO_2 y permite una mejor interacción adsorbente-adsorbato, por lo tanto, es adsorbido más fácilmente por los iones Na^+ que por los

protones. Caso contrario al intercambiar el protón por los iones Li^+ en HMORX, la capacidad de adsorción relativa aumenta sólo hasta un 19% (Tabla 6.5).

Tabla 6.5 Capacidad de adsorción “q” de CO_2 en zeolita mordenita.

Muestra	q (mmol CO_2 /g)	Capacidad de Adsorción relativa (%)
NaMOR	3.30	125
HMORX	2.63	100
LMO05	2.73	104
LMO10	3.05	116
LMO25	3.14	119

Las isothermas de HMORX y LMO05 son similares, porque estas mordenitas no poseen un alto poder de polarización (4% Na^+ y 33% Li^+ , respectivamente). A presiones bajas se observa que la mordenita ácida adsorbe más que la LMO05 hasta 14 kPa, pero después de este punto la mordenita intercambiada parcialmente empieza a adsorber más que la HMORX. Este comportamiento puede deberse al llenado parcial de los microporos disponibles para la adsorción en LMO05 hasta una presión de 14 kPa, eventualmente con el aumento de la presión parcial del CO_2 dichos microporos se llenan completamente provocando un aumento en la capacidad de adsorción (Figura 6.3).

Tanto la densidad de cationes como la ubicación de éstos, son factores vitales durante la adsorción y la difusión del adsorbato en la estructura [41]. También, el comportamiento antes visto se debe posiblemente a que los pocos cationes Li^+ presentes en LMO05 se encuentran próximos a las cavidades principales, reduciendo su tamaño, provocando un efecto negativo en la difusión del CO_2 hasta alcanzar los 14 kPa.

Las isothermas de LMO10 y LMO25 siguen un trayecto similar de adsorción ya que ambas están compuestas principalmente de Li^+ (63% y 100% respectivamente), aunque la LMO25 adsorbe 0.09 mmol CO_2 /g más debido a que tiene una mayor cantidad de iones Li^+ presentes.

LMO10 tiene una capacidad de adsorción de 3.05 mmolCO₂/g, valor superior al obtenido con mordenita ácida HMORX (2.63 mmolCO₂/g), pero menor al de la mordenita intercambiada con cationes sodio NaMOR (3.30 mmolCO₂/g), tómesese en cuenta que el % intercambio no es el mismo entre NaMOR (77% Na⁺) y LMO10 (63% Li⁺).

De los experimentos de adsorción estática de CO₂ realizadas hasta una presión de 20 kPa, se tiene que NaMOR adsorbe la mayor cantidad de esta molécula. La tendencia observada en las isothermas al límite de la presión máxima utilizada en el experimento indica que las muestras intercambiadas con litio, LMOX, aumentarán un poco más su capacidad de adsorción, y posiblemente LMO25 adsorba un mayor número de mmolCO₂/g que NaMOR.

En resumen, las mordenitas intercambiadas con cationes metálicos alcalinos Li⁺ y Na⁺ adsorben más CO₂ que las mordenitas ácidas, esto es provocado por la diferencia de poder de polarización entre éstas, ya que las mordenitas ácidas poseen un poder de polarización bajo comparado con el de las intercambiadas con cationes alcalinos. Al mismo tiempo, al aumentar la cantidad de cationes Li⁺ presentes en la estructura de la mordenita se incrementa la capacidad de adsorción del gas debido al fenómeno antes mencionado. Finalmente, a presiones menores de 20 KPa NaMOR adsorbe más CO₂ que cualquier muestra LMOX.

6.3 Adsorción dinámica de H₂S

Se obtuvieron las curvas de rompimiento para la mordenita sintética (NaMOR) y las intercambiadas con diferentes concentraciones de litio (LMOX) utilizando diferentes concentraciones de H₂S. A partir de estas curvas se pueden obtener tres parámetros importantes, el tiempo de rompimiento que indica el tiempo en el que la concentración a la salida del lecho alcanza el 10 % de la concentración inicial, el tiempo de saturación que muestra el momento en que la concentración del adsorbato es constante ($C/C_0=1$) y la capacidad de adsorción que se refiere a la concentración de gas adsorbido por gramo de adsorbente sólido.

6.3.1 Curvas de rompimiento e isothermas de adsorción

Se realizaron experimentos para todas las zeolitas intercambiadas con Li (LMOX) y NaMOR, se obtuvieron las curvas de rompimiento utilizando una corriente con diferentes concentraciones de H_2S/N_2 (5%, 8%, 10% y 15% v/v) para poder representar la isoterma de adsorción. Se registró la concentración de H_2S en la salida del lecho utilizando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica.

Las curvas de rompimiento expuestas en la Figura 6.4 proporcionan información cinética que permite conocer el desempeño de los materiales en columnas de lecho fijo. Las curvas de rompimiento presentan la característica forma de “S”.

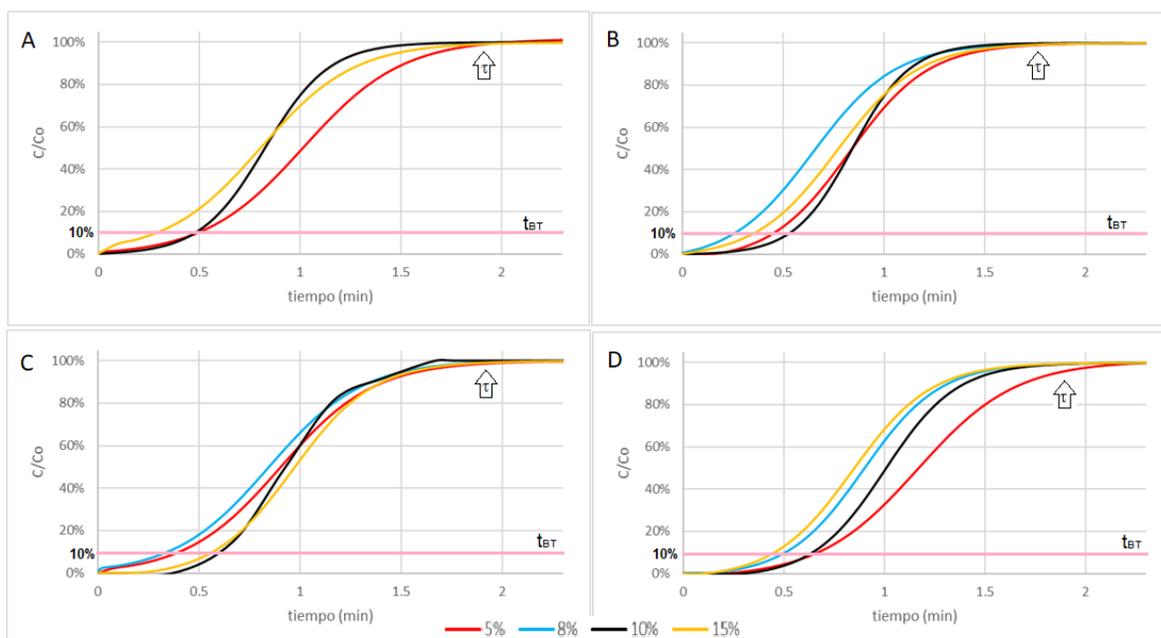


Figura 6.4 Curvas de rompimiento de H_2S (5%, 8%, 10% y 15% v/v de H_2S/N_2 , 40 mL/min) en A) LMO05, B) LMO10, C) LMO25 y D) NaMOR a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (0.78 bar). [t_{BT} : Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). τ : Tiempo de saturación.]

De la Figura 6.4 y Tabla 6.6 podemos observar que el valor más alto y más bajo tanto del tiempo de rompimiento como el tiempo de saturación presentan una diferencia entre 0.25 ± 0.05 min. Además, los experimentos con porcentaje cercano de H_2S (8% y 10% vol.) presentan desviaciones en los diferentes parámetros de tiempo mostrados en la Tabla 6.6 y aunado a la sensibilidad del experimento, podemos considerar que los valores mostrados en dicha tabla no pueden ser relacionados con alguna tendencia en particular. Sin embargo, si analizamos lo

extremos 5% y 15% vol. de H₂S, tanto el tiempo de saturación como el tiempo de rompimiento para una misma muestra va disminuyendo conforme va creciendo la concentración del gas H₂S con excepción de LMO25 que presenta una difusión molecular más lenta por tener una gran cantidad de cationes Li⁺ (100% Li⁺).

Tabla 6.6 Parámetros característicos de las curvas de rompimiento de H₂S en una muestra de mordenita con diferentes concentraciones H₂S. [t_{BT}: Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). τ: Tiempo de saturación. q: capacidad de adsorción. %des: desorción.]

Mordenita	%mol H ₂ S	t _{BT} (min)	τ (min)	q (mmol/g _{mor})	% des
LMO05	5%	0.50	2.01	0.09	43.7
	8%	ND	ND	ND	ND
	10%	0.48	1.93	0.11	54.9
	15%	0.29	1.90	0.17	31.4
LMO10	5%	0.53	2.12	0.04	65.5
	8%	0.28	2.05	0.07	100.0
	10%	0.48	1.83	0.13	75.3
	15%	0.36	2.23	0.16	87.7
LMO25	5%	0.25	2.18	0.05	99.9
	8%	0.35	2.27	0.11	69.1
	10%	0.63	1.93	0.20	44.3
	15%	0.57	1.92	0.33	25.1
NaMOR	5%	0.67	2.30	0.13	65.2
	8%	0.51	2.15	0.16	61.8
	10%	0.49	2.20	0.23	44.5
	15%	0.35	2.06	0.28	47.7

La curva de desorción de H₂S (*Apéndice 9.8*) en mordenita a temperatura ambiente es similar para todas las pruebas, proporciona información de las interacciones entre adsorbato y adsorbente. La desorción representa la cantidad de H₂S que se logra retirar con una corriente de 40 mL/min de N₂ a 20°C que pasa por el lecho empacado. De la Tabla 6.6 se aprecia que el porcentaje de desorción es

diferente a pesar de tratarse de una misma muestra saturada, debido a que las interacciones en la mordenita son diferentes ya que los cationes Li^+ y Na^+ sólo pueden estar integrados en tres sitios geoméricamente distintos D, E y F cada uno de los cuales se caracteriza por una energía de interacción dada [22], sino también existen los sitios disponibles donde están presentes los H^+ . Es decir, dependiendo de los sitios en los que existe una interacción fuerte entre H_2S y ya sea un catión Li^+ y Na^+ o un protón H^+ , la desorción se verá afectada debido a las interacciones intermoleculares que gobiernan la estructura. La cantidad de H_2S que se desorbe a temperatura ambiente corresponde al H_2S débilmente adsorbido, fenómeno conocido como fisorción.

También se puede conocer la capacidad de adsorción de cada curva de rompimiento (*Apéndice 9.9*), y a partir de ésta se puede trazar la isoterma correspondiente. La isoterma de adsorción nos permite conocer el valor de la capacidad de adsorción a diferentes concentraciones del gas adsorbido.

En la Figura 6.5 se muestran las isotermas de adsorción de H_2S en las muestras intercambiadas, donde se puede observar una tendencia lineal, lo que nos indica que a estas concentraciones de H_2S no se ha formado la monocapa de acuerdo con el modelo de Langmuir, si se formara, en la isoterma se apreciaría una meseta [18]. Este comportamiento lineal se observa en todas las isotermas de H_2S , lo se debe a las bajas concentraciones utilizadas para simular el H_2S de una corriente de biogás. La cantidad de gas adsorbido irá aumentando proporcionalmente a la concentración de H_2S presente en el gas, ya que al incrementar la presión parcial del H_2S aumenta el número de moléculas que interactúan con la superficie y en consecuencia crece el número de moléculas adsorbidas.

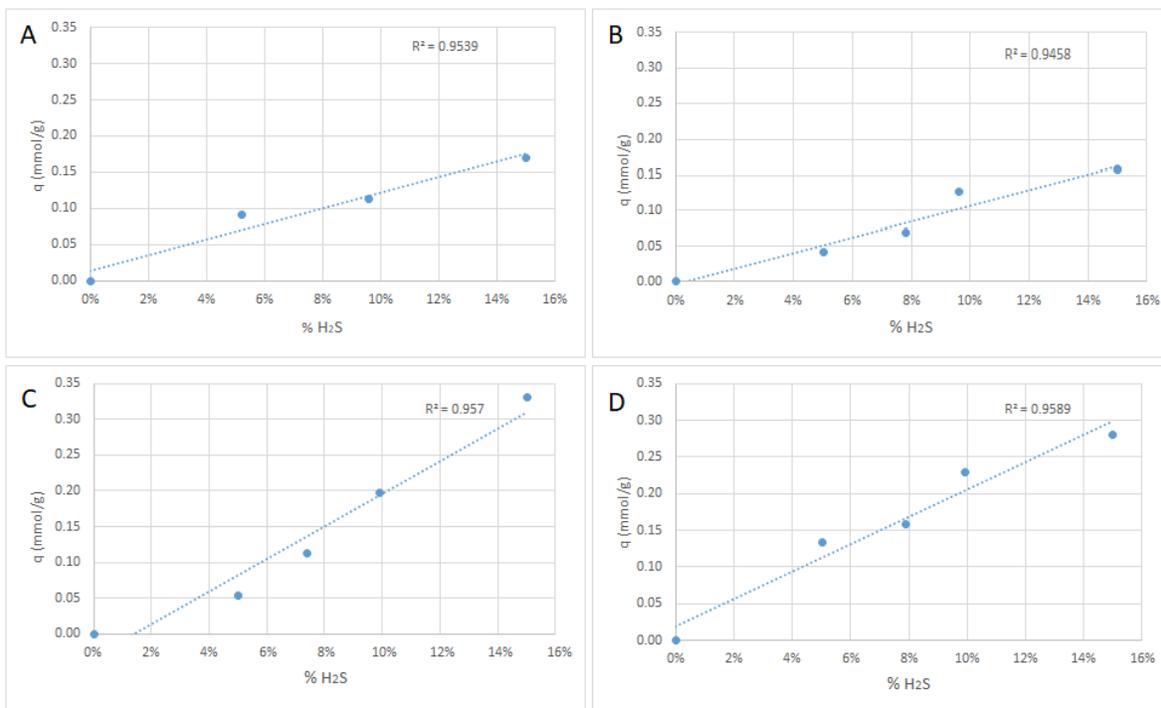


Figura 6.5 Isoterma de Adsorción de H_2S a 20 °C en A) LMO05, B) LMO10, C) LMO25 y D) NaMOR.

6.3.2 Efecto de la concentración de Li^+ en la capacidad de adsorción de H_2S en mordenita

Para evaluar el efecto de la concentración de Li^+ en la capacidad de adsorción de H_2S sobre mordenita, en la Figura 6.6 se exhiben las curvas de rompimiento de H_2S en LMO05, LMO10 y LMO25 con 37%, 63% y 100% de % intercambio, respectivamente.

De la Figura 6.6 se observa que los tiempos de rompimiento de las curvas van disminuyendo conforme se reduce la concentración de iones Li^+ en la estructura de la mordenita. Por lo tanto, LMO25 tiene un tiempo de saturación más alto que LMO05 y LMO10 debido a que mientras más cationes Li^+ existan en la mordenita, más interacciones catión-adsorbato habrá.

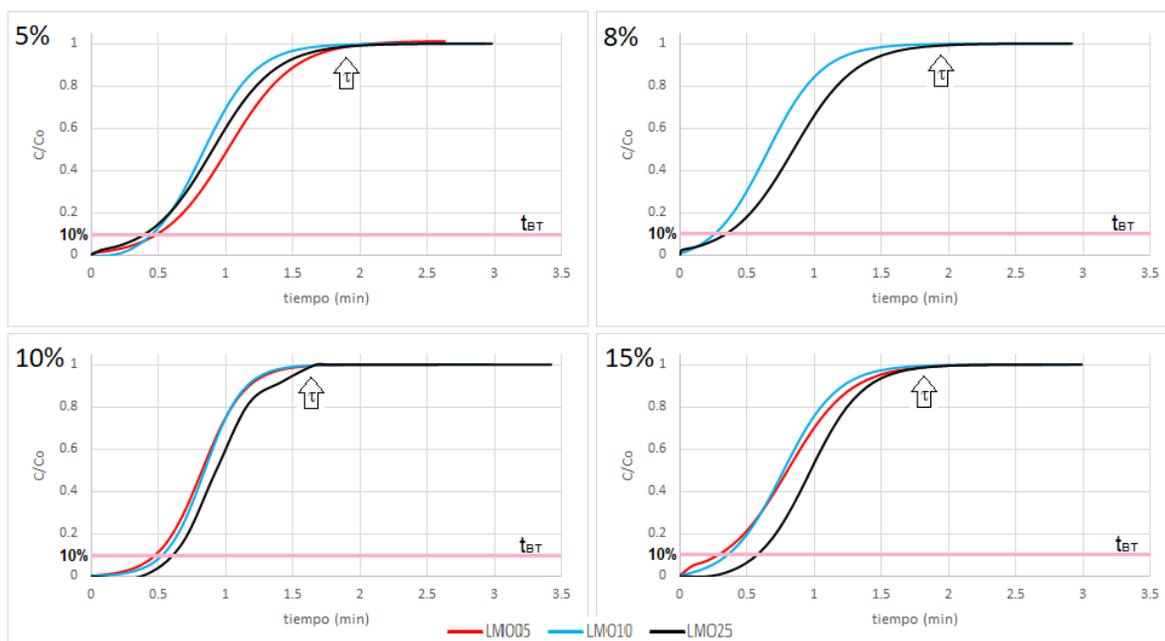


Figura 6.6 Curvas de rompimiento de H_2S (5%, 8%, 10% y 15% vol. de H_2S/N_2 , 40 mL/min) en LMO05, LMO10 y LMO25 a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (0.78 bar). [t_{BT} : Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). τ : Tiempo de saturación.]

En la tabla 6.7 se aprecia que la capacidad de adsorción “q” aumenta mientras más cationes de Li^+ existen en la muestra, es decir, LMO25 adsorbe cerca del doble de H_2S y por lo tanto tarda más en llegar a la saturación, por ejemplo, para una corriente 10% vol. de H_2S la mordenita LMO25 adsorbe 0.20 mmol H_2S/g_{mor} , mientras que LMO10 y LMO05 adsorben 0.13 y 0.11 mmol H_2S/g_{mor} respectivamente. Finalmente, al aumentar la concentración H_2S en las muestras LMOX, la cantidad de gas de H_2S adsorbido incrementa.

La capacidad de adsorción aumenta cuando se incrementa la cantidad de cationes presentes en la muestra (Tabla 6.7). Se puede asegurar que las mordenitas LMO05 y LMO10, las cuales están intercambiadas parcialmente con Li^+ , presentan interacciones con Li^+ y H^+ . Esto se debe a que primero se realizó un intercambio ácido a la zeolita y después un intercambio con el ion metálico Li^+ . Debido a que LMO05 y LMO10 están intercambiadas parcialmente y el % intercambio en ellas aumenta (37% Li^+ y 63% Li^+ , respectivamente), se deduce que las interacciones Li^+ -adsorbato dominan sobre las interacciones H^+ -adsorbato. La desorción comprueba lo anterior, es decir las interacciones catión-adsorbato son relativamente más fuertes, por lo tanto, LMO25 desorbe menos gas.

La mayor capacidad de adsorción registrada es de 0.33 mmolH₂S/g_{mor} para mordenita LMO25 para un flujo de 15% v/v de H₂S/N₂.

Tabla 6.7 Parámetros característicos de las curvas de rompimiento de H₂S en diferentes mordenitas intercambiadas con litio con una misma concentración de H₂S. [*t_{BT}*: Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). *τ*: Tiempo de saturación. *q*: capacidad de adsorción. %des: desorción.]

%mol H ₂ S	Mordenita	t _{BT} (min)	τ (min)	q (mmol/g _{mor})	% des
5%	LMO05	0.50	2.01	0.09	43.7
	LMO10	0.45	2.12	0.04	65.5
	LMO25	0.25	2.18	0.05	99.9
8%	LMO05	-	-	-	-
	LMO10	0.28	2.05	0.07	100.0
	LMO25	0.35	2.27	0.11	69.1
10%	LMO05	0.48	1.93	0.11	54.9
	LMO10	0.53	1.83	0.13	75.3
	LMO25	0.63	1.93	0.20	44.3
15%	LMO05	0.29	1.90	0.17	31.4
	LMO10	0.36	2.11	0.16	87.7
	LMO25	0.57	1.92	0.33	25.1

En resumen, la mordenita intercambiada al 100% con cationes de litio, LMO25, adsorbe aproximadamente el doble de la cantidad de H₂S que las zeolitas LMO10 y LMO05 debido a la mayor concentración de cationes Li⁺, sugiriendo que la presencia de los cationes Li⁺ en la mordenitas afecta positivamente a la adsorción de H₂S, ya que el poder de polarización del catión Li⁺ afecta a la molécula polar de H₂S. Sin embargo, en el proceso de desorción, es la muestra que retiene una mayor concentración de H₂S.

6.3.3 Efecto del tipo de catión intercambiado en zeolita mordenita (Li⁺ versus Na⁺)

Con el objetivo de comparar el efecto del tipo de catión en la capacidad de adsorción se presenta la Figura 6.7 donde se pueden apreciar las curvas de

rompimiento de H₂S en NaMOR, LMO10 y LMO25. Hay que tomar en cuenta que la mordenita sintética NaMOR tiene un porcentaje de intercambio de 77%, LMO10 de 63% y LMO25 de 100%.

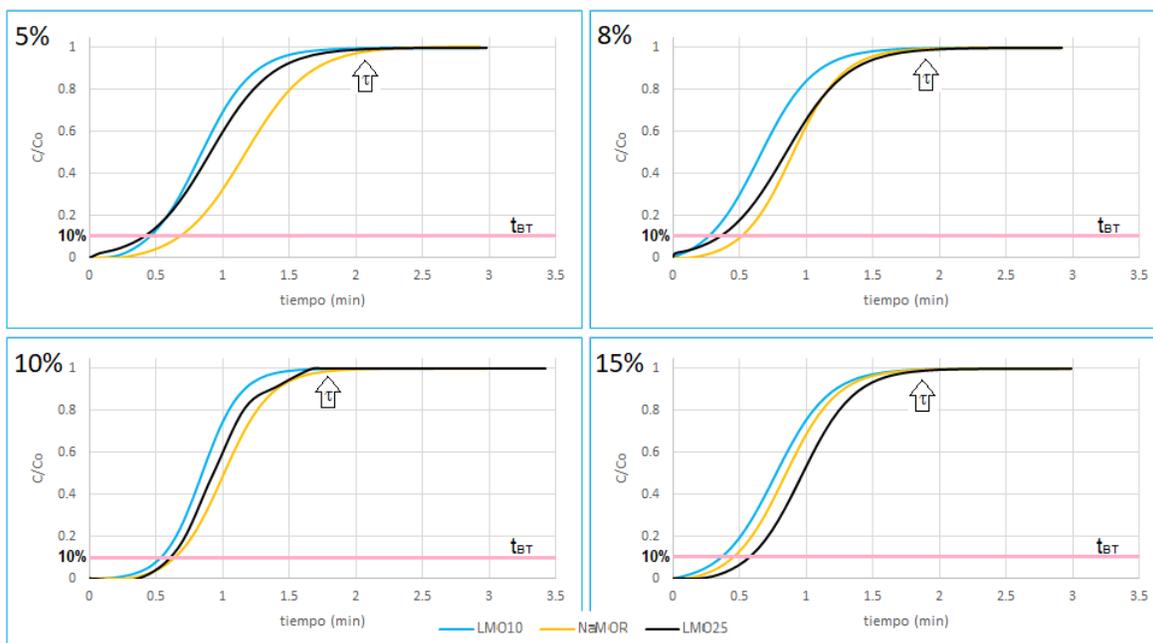


Figura 6.7 Curvas de rompimiento de H₂S (5%, 8%, 10% y 15% vol. de H₂S/N₂, 40 mL/min) en NaMOR, LMO10 y LMO25 a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (0.78 bar). [*t_{BT}*: Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). *τ*: Tiempo de saturación.]

A pesar de que las características del lecho son las mismas para cada experimento respetando la altura del lecho, el tamaño de partícula y el flujo de gas, se aprecian ligeros cambios en las pendientes de las curvas de rompimiento provocado por una diferente difusividad efectiva dentro de los poros de la mordenita que dependen del diámetro de las cavidades y de una constante de adsorción [17]. Los resultados de XRD muestran una homogeneidad en los resultados de la estructura de la mordenita, es decir, ésta no cambia al intercambiar los iones, por lo tanto, la diferente difusividad efectiva se debe a una constante de adsorción distinta o la pequeña variación en el volumen de microporos reportado en la sección “Fisorción de N₂”.

De la Tabla 6.8 se aprecia que la muestra NaMOR adsorbe ligeramente más H₂S que las muestras intercambiadas con litio, sobre todo cuando se trata de concentraciones bajas como 5% y 8% v/v de H₂S/N₂. Por ejemplo, la capacidad de adsorción a un flujo de 5% vol. de H₂S en NaMOR es 0.13 mmolH₂S/g_{mor}, mientras

que para LMO10 es 0.04 mmolH₂S/g_{mor} y LMO25 0.05 mmolH₂S/g_{mor}. A una concentración de 10% vol. de H₂S/N₂ la brecha disminuye entre la capacidad de adsorción de las muestras NaMOR y LMO25 a 0.23 y 0.20 mmolH₂S/g_{mor} respectivamente, siendo bastantes similares. Finalmente a una corriente de 15% vol. de H₂S/N₂ la mordenita LMO25 (0.33 mmolH₂S/g_{mor}) logra adsorber una mayor cantidad de H₂S que NaMOR (0.28 mmolH₂S/g_{mor}).

La mordenita LMO25 tarda más en saturarse posiblemente por una difusión molecular más lenta por la gran cantidad de cationes Li⁺ presentes en la las cavidades estructura, esto también se ve reflejado en el tiempo de rompimiento. Se espera que a concentraciones más elevadas de H₂S la cantidad de gas adsorbido en la muestra LMO25 sea superior a NaMOR como lo demostrado en el experimento con una concentración de 15% vol. de H₂S/N₂ en la que LMO25 rebasa a NaMOR en la capacidad de adsorción.

En cuanto a la desorción, la mordenita LMO25 (100% Li⁺) desorbe aprox. entre 40% ± 10% mol de H₂S menos que LMO10 (63% Li⁺) por más cantidad de interacciones que existen entre el adsorbato y el Li⁺.

En general, NaMOR (77% Na⁺) desorbe una cantidad menor de H₂S que LMO10 (aprox. 35% mol). En la literatura se reportan diferentes tipos de interacciones que pueden existir en las zeolitas entre el H₂S y el protón H⁺ de un sitio ácido tipo Brönsted [42] y con cationes de Al³⁺ extra red, el H₂S llega a disociarse [43]. El bajo % de desorción de H₂S en NaMOR puede explicarse al considerar que estos sitios están presentes en NaMOR. A pesar de que LMO10 cuenta con sitios protónicos, se concluye que en NaMOR es más propicia la retención de H₂S.

Además, dependiendo de los sitios en los que existe una interacción fuerte entre H₂S y un catión o un protón, la desorción se verá afectada debido a todas las interacciones intermoleculares que gobiernan la estructura.

Tabla 6.8 Parámetros característicos de las curvas de rompimiento de H₂S en diferentes mordenitas con una misma concentración de H₂S. [*t_{BT}*: Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). *τ*: Tiempo de saturación. *q*: capacidad de adsorción. %des: desorción.]

%mol H ₂ S	Mordenita	<i>t_{BT}</i> (min)	<i>τ</i> (min)	<i>q</i> (mmol/g _{mor})	% des
5%	LMO10	0.45	2.12	0.04	65.5
	NaMOR	0.67	2.30	0.13	65.2
	LMO25	0.25	2.18	0.05	99.9
8%	LMO10	0.28	2.05	0.07	100.0
	NaMOR	0.51	2.15	0.16	61.8
	LMO25	0.35	2.27	0.11	69.1
10%	LMO10	0.53	1.83	0.13	75.3
	NaMOR	0.49	2.20	0.23	44.5
	LMO25	0.63	1.93	0.20	44.3
15%	LMO10	0.36	2.11	0.16	87.7
	NaMOR	0.35	2.06	0.28	47.7
	LMO25	0.57	1.92	0.33	25.1

En resumen, a bajas concentraciones de H₂S (5%, 8% y 10% vol.) la zeolita NaMOR adsorbe una mayor cantidad de gas que LMOX. Por otro lado, NaMOR (77% Na⁺) y LMO25 (100% Li⁺) desorben una menor cantidad de H₂S en comparación con LMO10, indicando la existencia de interacciones más fuertes con especies catiónicas alcalinas y la posible presencia del fenómeno de quimisorción. La mordenita sintética NaMOR es mejor que LMOX a pequeñas concentraciones de H₂S.

6.4 Adsorción dinámica de CO₂

Se obtuvieron las curvas de rompimiento para la mordenita sintética (NaMOR) y la intercambiada con diferentes concentraciones de litio (LMOX) utilizando diferentes concentraciones de CO₂. En las siguientes secciones se reportan el tiempo de rompimiento, el tiempo de saturación y la capacidad de adsorción, así como las isotermas de adsorción.

6.4.1 Curvas de rompimiento e isothermas de adsorción

Para todas las zeolitas intercambiadas con Li^+ (LMOX) y NaMOR, se obtuvieron las curvas de rompimiento utilizando una corriente con diferentes concentraciones de CO_2/N_2 (16%, 30%, 37%, 43% y 50% v/v) y se registró la concentración de CO_2 en la salida del lecho utilizando un cromatógrafo de gases.

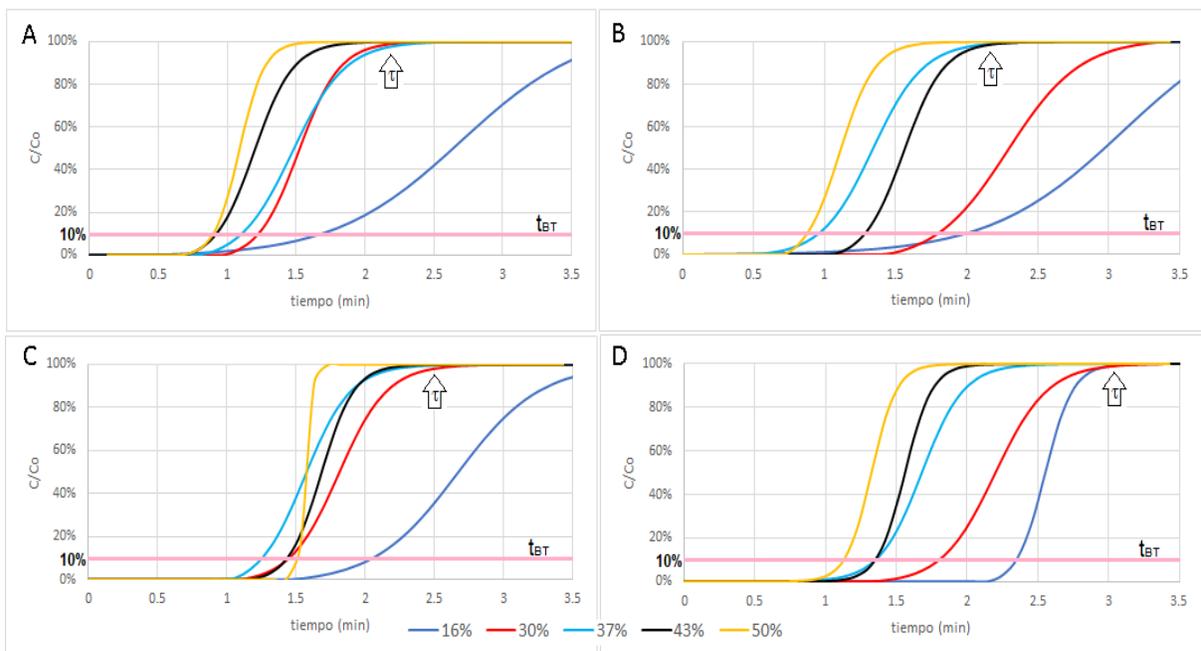


Figura 6.8 Curvas de rompimiento de CO_2 (16%, 30%, 37%, 43% y 50% vol. de CO_2/N_2 , 40 mL/min) en A) LMO05, B) LMO10, C) LMO25 y D) NaMOR a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (0.78 bar). [t_{BT} : Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). τ : Tiempo de saturación.]

En las curvas de rompimiento representadas en la Figura 6.8 se observa que los tiempos de saturación y los tiempos de rompimiento de las curvas van disminuyendo conforme va creciendo la concentración del gas CO_2 a la que se somete el lecho.

Tabla 6.9 Parámetros característicos de las curvas de rompimiento de CO₂ en una muestra de mordenita con diferentes concentraciones CO₂. [*t_{BT}*: Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). *τ*: Tiempo de saturación. *q*: capacidad de adsorción. %*des*: desorción.]

Mordenita	%mol CO ₂	<i>t_{BT}</i> (min)	<i>τ</i> (min)	<i>q</i> (mmol/g _{mor})	% des
LMO05	16%	1.70	4.28	1.27	53.2
	30%	1.23	2.52	1.50	51.6
	37%	0.96	2.55	1.69	49.0
	43%	0.92	2.18	1.76	99.1
	50%	0.90	1.71	1.18	98.9
LMO10	16%	2.04	4.35	1.25	50.2
	30%	1.80	3.37	2.50	39.9
	37%	1.10	2.58	1.75	44.3
	43%	1.29	2.34	2.38	41.1
	50%	0.88	1.97	1.77	22.5
LMO25	16%	1.54	3.85	1.38	70.0
	30%	1.45	3.00	1.85	76.8
	37%	1.25	2.72	2.07	30.3
	43%	1.44	2.50	2.68	40.7
	50%	1.52	2.02	2.91	31.6
NaMOR	16%	2.35	3.23	1.38	12.0
	30%	1.80	3.30	2.39	0.4
	37%	1.15	2.37	2.12	5.5
	43%	1.35	2.22	2.51	3.9
	50%	1.13	1.94	2.22	0.0

La desorción representa la cantidad de CO₂ que se desorbe con una corriente de 40 mL/min de N₂ que se le hace pasar al lecho empacado a temperatura ambiente de 20 °C. La cantidad de CO₂ que se desorbe a temperatura ambiente corresponde al CO₂ fisisorbido. La curva de desorción de CO₂ en mordenita a temperatura constante es similar para cada una de las mordenitas y proporciona información de las interacciones entre adsorbato y adsorbente.

NaMOR desorbe una pequeña cantidad de CO₂, caso contrario sucede con las mordenitas intercambiadas con Li, que en la mayoría de los experimentos desorben un porcentaje similar, alrededor de 40% ±10% (Tabla 6.9). Esto es debido a que los cationes están ubicados en los sitios D, E y F [22] (pág. 25), donde el CO₂ logra adsorberse sólo por la influencia de los cationes, por lo tanto, se espera que la adsorción al producirse en los mismos sitios en cada mordenita, con su respectiva energía de interacción, puedan desorberse de manera similar. El CO₂ que no logra desorberse a temperatura ambiente es debido a que sus interacciones son relativamente más fuertes e inclusive algunas especies logran quimisorberse formando carbonatos de diferentes tipos anclados a la red [25].

Para conocer la capacidad de adsorción a partir de las curvas de rompimiento, se realizan los cálculos correspondientes (Apéndice 9.7). Se puede trazar la isoterma que permite representar el valor de la capacidad de adsorción a diferentes concentraciones del gas CO₂, y así ver claramente las variaciones de este parámetro “q” presentado en la Tabla 6.9.

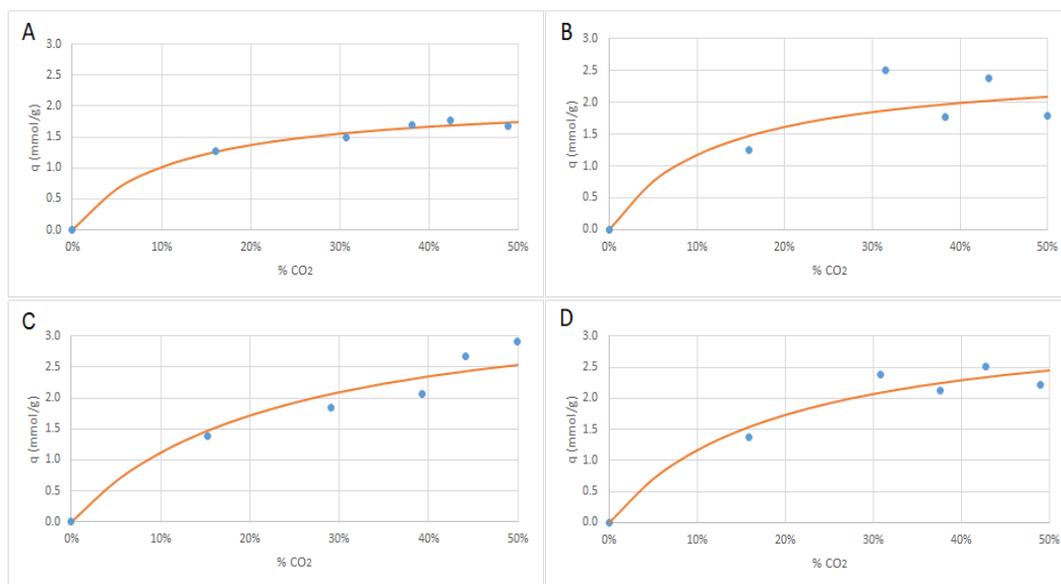


Figura 6.9 Isotherma de Adsorción de CO₂ a 20 °C en A) LMO05, B) LMO10, C) LMO25 y D) NaMOR.

De la Figura 6.9 se observa que la capacidad de adsorción irá disminuyendo proporcionalmente a la concentración de CO₂ presente en el gas cuando nos encontramos en la región lineal del modelo de Langmuir, y pasando esta región se encuentra la meseta que representa la saturación de la superficie de la mordenita.

La formación de la monocapa se observa en la mayoría de las isotermas de CO₂ en las diferentes muestras de mordenita, excepto en LMO25 donde la isoterma de Langmuir aún no alcanza completamente la meseta y el comienzo de la saturación, ya que dicha mordenita absorbe una mayor cantidad de gas debido al total de Li⁺ presente en ésta.

El primer punto experimental dicta gran parte del comportamiento representado por el parámetro K del modelo de Langmuir; los 4 puntos restantes se encuentran en la meseta de la isoterma de Langmuir, esta región representa la formación de una monocapa en donde la mayor parte de los cationes interactúan con las moléculas de CO₂ [18].

Tabla 6.10 Parámetros característicos de las isotermas de Langmuir de CO₂ en LMOX y NaMOR a diferentes concentraciones CO₂. [C_m: concentración de la monocapa, K: constante de adsorción de Langmuir, R²: coeficiente de correlación.]

Mordenita	C_m (mmol/g)	K	R²
LMO05	2.13	9.10	0.99
LMO10	2.60	8.25	0.74
NaMOR	3.38	5.27	0.94
LMO25	3.71	4.32	0.94

En la tabla 6.10 se muestran los dos parámetros de la ecuación de Langmuir (C_m y K). A mayor número de cationes presentes en la mordenita el valor de la concentración de la monocapa “C_m” aumenta, debido al aumento de interacciones entre catión alcalino-adsorbato; y el valor de K disminuye, debido a la lenta difusividad provocado por los cationes presentes.

6.4.2 Efecto de la concentración de Li⁺ en la capacidad de adsorción de CO₂ en mordenita

En esta sección se compara el efecto de la concentración de Li⁺ en la capacidad de adsorción de CO₂ sobre mordenita. Se muestran las curvas de rompimiento de CO₂ en LMO05, LMO10 y LMO25 con 33%, 67% y 100% de intercambio iónico respectivamente.

La adsorción de CO₂ es influenciada por los cationes Li⁺ y H⁺, provocando una diferente constante de adsorción debido a diversas cantidades de estos cationes en cada muestra, reflejado en los cambios de las pendientes en las curvas de rompimiento de la Figura 6.10.

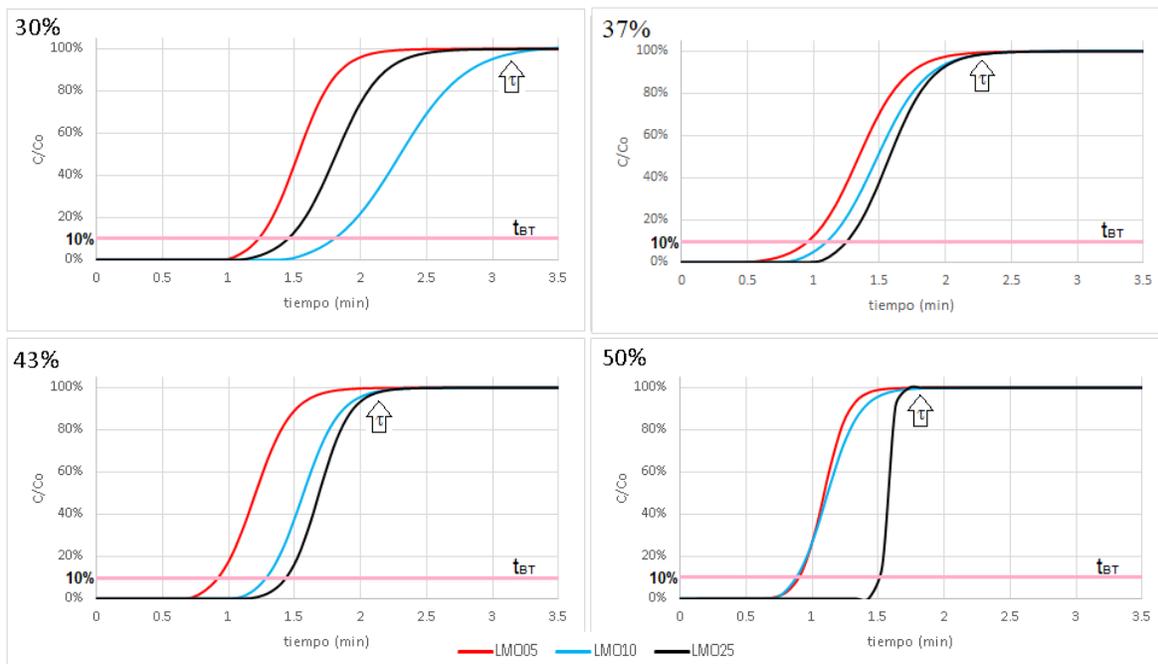


Figura 6.10 Curvas de rompimiento de CO₂ (30%, 37%, 43% y 50% v/v de CO₂/N₂, 40 mL/min) en LMO05, LMO10 y LMO25 a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (0.78 bar). [t_{BT} : Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). τ : Tiempo de saturación.]

Cada valor de los parámetros estudiados en las curvas de rompimiento se encuentra en la Tabla 6.11.

Los tiempos de rompimiento van creciendo conforme se aumenta el % intercambio, es decir, la cantidad de cationes de Li⁺ presente en la mordenita. Esto se observa en la tabla 6.11, por ejemplo, el t_{BT} para una concentración de 37% v/v de CO₂ para las muestra LMO05, LMO10 y LMO25 es de 0.96, 1.10 y 1.25 minutos respectivamente. Por lo tanto, LMO25 tiene un tiempo de rompimiento más alto que LMO05 y LMO10.

De igual manera, el tiempo de saturación tiene un comportamiento similar al tiempo de rompimiento, en otras palabras, crece con el % intercambio de las muestras. Un ejemplo serían los tiempos de saturación para una concentración de 43% v/v de CO₂ en LMO05, LMO10 y LMO25 son 2.18, 2.34 y 2.50 minutos,

respectivamente. Al ordenar las muestras de manera ascendente al valor del tiempo de saturación se obtiene el siguiente orden: LMO05 (33% Li⁺) < LMO10 (67% Li⁺) < LMO25 (100% Li⁺).

Tabla 6.11 Parámetros característicos de las curvas de rompimiento de CO₂ en diferentes mordenitas intercambiadas con litio con una misma concentración de CO₂. [*t_{BT}*: Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). *τ*: Tiempo de saturación. *q*: capacidad de adsorción. %des: desorción.]

%mol CO ₂	Mordenita	<i>t_{BT}</i> (min)	<i>τ</i> (min)	<i>q</i> (mmol/g _{mor})	% des
30%	LMO05	1.23	2.52	1.50	98.8
	LMO10	1.80	3.37	2.50	39.9
	LMO25	1.45	3.00	1.85	76.8
37%	LMO05	0.96	2.55	1.69	49.0
	LMO10	1.10	2.58	1.75	44.3
	LMO25	1.25	2.72	2.07	30.3
43%	LMO05	0.92	2.18	1.76	100.0
	LMO10	1.29	2.34	2.38	41.2
	LMO25	1.44	2.50	2.68	40.7
50%	LMO05	0.90	1.71	1.18	100.0
	LMO10	0.88	1.97	1.77	22.5
	LMO25	1.52	2.02	2.91	31.7

Se observa que la capacidad de adsorción aumenta mientras más cationes de Li⁺ existan en la muestra, por lo tanto tarda más en llegar a la saturación debido a que habrá más interacciones Li⁺-adsorbato. La mordenita LMO25 adsorbe más CO₂ (2.91 mmolCO₂/g a 50% v/v CO₂) que las muestras intercambiadas parcialmente (LMO05=1.18 mmolCO₂/g y LMO10=1.77 mmolCO₂/g a 50% v/v CO₂), por lo que las interacciones Li⁺-adsorbato dominan sobre las interacciones H⁺-adsorbato.

LMO25 podría todavía aumentar la adsorción por gramo de zeolita a concentraciones más altas del gas, ya que al obtener su isoterma se observa que aún se encuentra insaturada, mientras que LMO05 y LMO10 no, debido a que ya

se encuentran en la meseta de su respectiva isoterma, es decir, se encuentran saturadas.

Como se vio en la Tabla 6.10, la concentración de la monocapa refleja la capacidad máxima de adsorción e indica que LMO25 podría adsorber 3.71 mmol/g_{mor}, a su vez, la mayor capacidad de adsorción registrada en la Tabla 6.11 es de 2.91 mmol/g_{mor} para un flujo de 50% vol. de CO₂. La capacidad de adsorción de LMO10 es 2.60 mmol/g_{mor} y LMO05 es 2.13 mmol/g_{mor} valores que representan el ajuste del modelo de Langmuir de los datos presentados en la Tabla 6.11.

Al comparar la desorción del gas, LMO10 y LMO25 desorben un porcentaje similar, pero LMO05 desorbe una gran cantidad de CO₂ debido a la mayor presencia de protones H⁺ que cationes Li⁺, esto provoca que la polarización de una gran cantidad de CO₂ no se lleve a cabo, por lo tanto, no adsorba eficientemente el gas y al mismo tiempo logre desorberlo fácilmente.

En resumen, la mordenita intercambiada totalmente con litio (LMO25) adsorbe más CO₂ que LMO10 y LMO05 debido posiblemente a la mayor concentración de cationes Li⁺. LMO05 desorbe una mayor cantidad de gas porque en su estructura presenta una baja concentración de cationes con respecto a los sitios ácidos y esto no permite la polarización del CO₂.

6.4.3 Efecto del tipo de catión intercambiado en zeolita mordenita (Li⁺ versus Na⁺)

El efecto del tipo de catión en la capacidad de adsorción se presenta en la Figura 6.11 en la cual se pueden observar las curvas de rompimiento de CO₂ para las muestras de mordenita con cationes de Na⁺ y Li⁺. La mordenita sintética NaMOR tiene un porcentaje de intercambio de 77%, LMO10 de 63% y LMO25 de 100%.

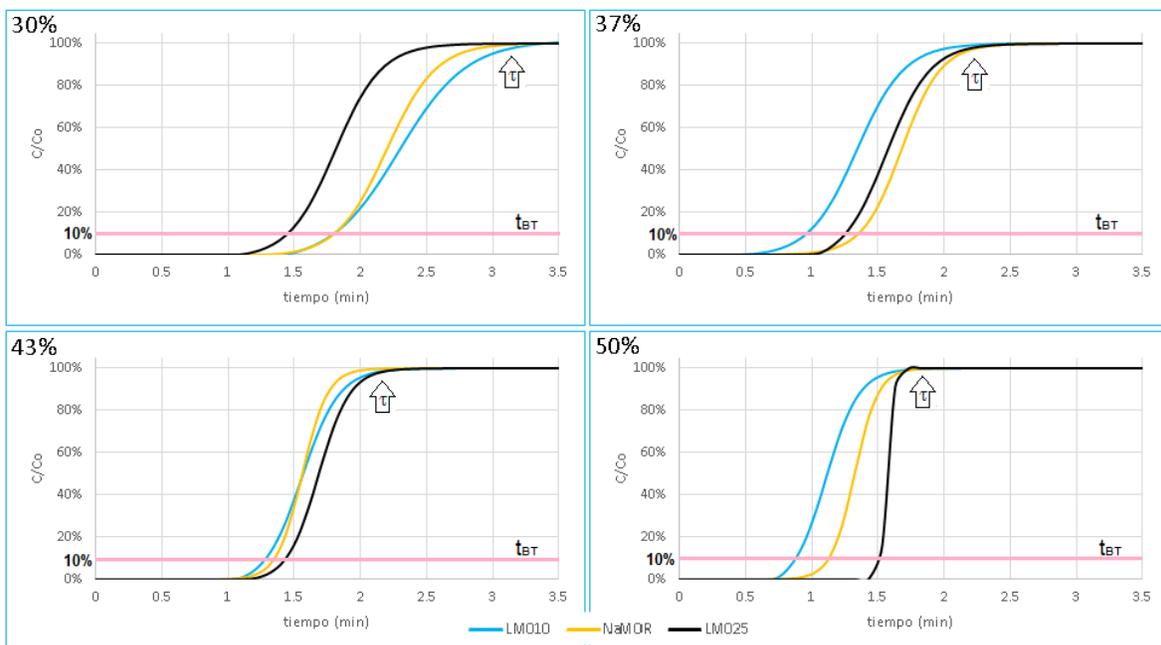


Figura 6.11 Curvas de rompimiento de CO₂ (30%, 37%, 43% y 50% v/v de CO₂/N₂, 40 mL/min) en NaMOR, LMO10 y LMO25 a temperatura ambiente (20 °C) y presión atmosférica (0.78 bar). [t_{BT}: Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). τ: Tiempo de saturación.]

En la Figura 6.11 se aprecia que el tiempo de rompimiento y de saturación es mayor para LMO25 que para LMO10 y NaMOR a altas concentraciones de CO₂ (37%, 43%, 50% vol.), mientras que a bajas concentraciones (30% vol.) estos tiempos resultaron ser más altos en NaMOR. Esto sugiere que el tiempo de rompimiento para las diferentes muestras va disminuyendo cuando se reduce la concentración de los cationes presentes en la estructura, porque al haber más cationes existen más interacciones catión-adsorbato y por lo tanto LMO25 adsorbe más CO₂ y tarda en saturarse, ya que se encuentra totalmente intercambiada con cationes Li⁺.

La mordenita con mayor capacidad de adsorción es LMO25, sin embargo, a bajas concentraciones de CO₂ (30% vol.) la capacidad de adsorción es 1.85 mmol/g_{mor}, es decir, disminuye con respecto a NaMOR que tiene un valor de 2.39 mmol/g_{mor}, y sucede exactamente lo contrario para concentraciones altas de CO₂ (37%, 43% y 50% vol.) en la que LMO25 mejora su rendimiento con 2.91 mmol/g_{mor} contra los 2.22 mmol/g_{mor} de NaMOR (Tabla 6.12). La presencia de cationes Li⁺ en LMO25 propicia una mayor cantidad de interacciones entre catión-adsorbato, y por ende adsorbe más gas que las otras mordenitas estudiadas. En la Tabla 6.12 se

aprecia que la mordenita NaMOR, la cual posee 14% más cationes en su estructura que LMO10, adsorbe más CO₂ para cada una de las concentraciones del gas.

Tabla 6.12 Parámetros característicos de las curvas de rompimiento de CO₂ en diferentes mordenitas con una misma concentración de CO₂. [*t_{BT}*: Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). *τ*: Tiempo de saturación. *q*: capacidad de adsorción. %*des*: desorción.]

%mol CO ₂	Mordenita	<i>t_{BT}</i> (min)	<i>τ</i> (min)	<i>q</i> (mmol/g _{mor})	% <i>des</i>
30%	LMO10	1.80	3.37	2.50	39.9
	NaMOR	1.80	3.30	2.39	0.5
	LMO25	1.45	3.00	1.85	76.8
37%	LMO10	1.10	2.58	1.75	44.3
	NaMOR	1.15	2.37	2.12	5.56
	LMO25	1.25	2.72	2.07	30.30
43%	LMO10	1.29	2.34	2.38	41.17
	NaMOR	1.35	2.22	2.51	3.97
	LMO25	1.44	2.50	2.68	40.73
50%	LMO10	0.88	1.97	1.77	22.52
	NaMOR	1.13	1.94	2.22	0.00
	LMO25	1.52	2.02	2.91	31.68

La mordenita sódica no desorbe a temperatura ambiente el CO₂ adsorbido, mientras que las mordenitas intercambiadas con Li⁺ desorben un 30-40% de CO₂ fisisorbido débilmente. En la mordenita se pueden formar carbonatos, los cuales necesitan una temperatura alta para desorberse [25]. Por lo tanto, se deduce que en la mordenita sódica es más favorable la formación de carbonatos que en las mordenitas intercambiadas con litio a pesar de que el poder de polarización del Li⁺ es mayor al de Na⁺.

La mordenita sintética NaMOR se encuentra intercambiada en un 77% de iones Na⁺, mientras que en la literatura para esta misma muestra comercial reportan una escasa cantidad de sitios ácidos de Brønsted lo que indica una pequeña concentración de protones H⁺; a su vez para dicha zeolita sódica se puede obtener en la adsorción de CO₂ una mezcla de carbonatos bi y polidentados, así como

bicarbonatos , que provocan la reducción de sitios disponibles para la adsorción [18].

Un estudio reciente desarrollado por A. Villarreal ha demostrado que la falta de H^+ en mordenita totalmente intercambiada con K^+ (KMOR) dificulta la formación de bicarbonatos, sin embargo, llegan a formarse carbonatos polidentados [44]. Debido a la falta de H^+ en LMO25, consecuencia del intercambio completo, ésta puede comportarse de manera similar a KMOR. Finalmente, algunos bicarbonatos pueden formarse sólo cuando están presentes protones H^+ como en LMO10 [18]. Por lo tanto, es más favorable la formación de diferentes especies de carbonatos en la zeolita NaMOR que en las LMOX.

Debido a que no se tiene una muestra de mordenita intercambiada con cationes Li^+ que iguale la concentración de cationes Na^+ presente en NaMOR, se realizó un ejercicio de interpolación para equiparar las concentraciones entre ambas muestras y así determinar la influencia del tipo de catión Na^+ y Li^+ adecuadamente en la adsorción de CO_2 . Cabe resaltar que este análisis no se efectuó en la sección de H_2S porque LMO25 no adsorbió más gas que NaMOR a concentraciones menores de 15% vol.

Tabla 6.13 Parámetros característicos de las curvas de rompimiento de CO_2 en NaMOR y LMOR (Interpolación) con una misma concentración de CO_2 . [t_{BT} : Tiempo de rompimiento (BT, Breakthrough time). τ : Tiempo de saturación. q : capacidad de adsorción. %des: desorción.]

%mol CO_2	Mordenita	t_{BT} (min)	τ (min)	q (mmol/g _{mor})	% des
30%	LMOR	1.67	3.23	2.25	53.9
	NaMOR	1.80	3.30	2.39	0.5
37%	LMOR	1.07	2.63	1.84	39.0
	NaMOR	1.35	2.71	2.12	5.6
43%	LMOR	1.34	2.52	2.49	41.0
	NaMOR	1.35	2.22	2.51	4.0
50%	LMOR	1.12	1.88	2.21	26.0
	NaMOR	1.13	1.94	2.22	0.0

En la Tabla 6.13 ambas mordenitas tienen el mismo porcentaje de cationes, valores similares en los parámetros que se estudiaron y las dos adsorben una cantidad similar de CO₂. Excepto en el parámetro de desorción, donde la mordenita intercambiada con Li desorbe casi la mitad de la cantidad adsorbida, mientras que la mordenita sódica prácticamente no desorbe el CO₂ adsorbido.

En conclusión, la mordenita LMO25 adsorbe más CO₂ que NaMOR debido a la cantidad de iones presentes en su estructura. La interpolación LMOR presenta una adsorción similar a la NaMOR, sin embargo, esta última no logra desorber más del 6% de CO₂ indicando la presencia de quimisorción. Para fines prácticos es mejor la mordenita LMO25 porque no necesita energía para desorber una gran cantidad de CO₂, además adsorbe una mayor cantidad de gas a concentraciones mayores de 40% vol. de CO₂ lo que representa un gran beneficio si consideramos que en el biogás el CO₂ se encuentra en estas concentraciones.

Capítulo 7. Conclusiones

7 Conclusiones

Los cationes de Na^+ presentes en la zeolita comercial mordenita de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=11$ se intercambiaron totalmente con una solución NH_4NO_3 2N y la posterior incorporación de cationes de Li^+ no afecta su estructura cristalina con el método de síntesis utilizado.

El área específica disponible de la mordenita sódica aumenta en $10 \pm 5 \%$ después de intercambiar el catión Na^+ por protones H^+ y no hay un cambio significativo cuando se incorporan los cationes de Li^+ .

La capacidad de adsorción de CO_2 y H_2S en los materiales analizados se incrementa con la concentración de cationes Li^+ como lo demuestran los experimentos de adsorción estática y dinámica.

En la adsorción estática a presiones menores de 20 KPa la mordenita sódica adsorbe 5% más de CO_2 que la mordenita intercambiada totalmente con litio. Sin embargo, se espera que, a presiones más elevadas, la capacidad de adsorción de esta última aumente.

La adsorción dinámica de CO_2 demuestra que la mordenita intercambiada al 100% con litio adsorbe ~10% más que mordenita sódica a concentraciones mayores de 40% v/v de CO_2/N_2 lo que representa una ventaja si se toma en cuenta que en el biogás el CO_2 se encuentra en estas concentraciones y además no necesita energía para desorber el gas adsorbido ya que lo hace a temperatura ambiente. Además, independientemente de la concentración de litio en la zeolita mordenita éstas siempre desorben cerca del 40% de CO_2 , mientras que la mordenita sódica no más de 6%.

La capacidad de adsorción dinámica de H_2S en mordenita sódica es de hasta 2.6 veces mayor que en mordenita intercambiada con litio cuando se tienen concentraciones máximo del 10% de H_2S %v/v. Por el contrario, para concentraciones mayores de este gas, se recomienda el uso de mordenita 100% intercambiada con litio con una capacidad de adsorción 18% superior a mordenita sódica.

La mayor capacidad polarizante del catión Li^+ con respecto al Na^+ permite adsorber más CO_2 y/o H_2S a altas concentraciones de gas. Sin embargo como se observó en este trabajo, la polarizabilidad de la molécula no es el único factor a tomar en cuenta cuando se requiere hacer la captura selectiva de moléculas presentes en biogás, es decir, factores como los sitios de adsorción, la difusión en las cavidades y los diferentes tipos de interacción (quimisorción) de la molécula adsorbida con la superficie adsorbente, determinan significativamente la capacidad de adsorción.

8 Referencias bibliográficas

- [1] IPCC, «Fourth Assessment Report (AR4),» *WMO at UN Environment Assembly*, 2007.
- [2] IPCC, «Cambio Climático 2013: La base científica física.,» *Contribución del grupo de Trabajo I del quinto informe de evaluación del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático.*, 2013.
- [3] E. Ryckebosch, M. Drouillon y H. Vervaeren, «Techniques for transformation of biogas to biomethane,» *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 1633-1645.
- [4] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu y X. Yu, «Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51 (2015) 521-532.
- [5] M. D. d. L. Cabrero, «Biocombustibles para el transporte,» *Ciencia*, vol. 68, nº 4, pp. 55-61, 2017.
- [6] P. Weiland, «Biogas production: current state and perspectives,» *Appl Microbiol Biotechnol*, (2010) 85:849-860.
- [7] Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin y J. Yan, «Cryogenic technology for biogas upgrading combined with carbon capture -a review of systems and property impacts,» *Energy Procedia*, 142 (2017) 3741-3746.
- [8] S. PNUMA, «El cambio climático en América Latina y el Caribe,» p. 40, 2006.
- [9] I. N. d. E. y. C. Climático, Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero, [Último acceso: 02 05 2019], [En línea] Available: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>.

- [10] H. S. Fogler, Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, Pearson. Prentice Hall, 2008, ISBN: 978-970-26-1198-1.
- [11] G. W. Castellan, Fisicoquímica 2da edición, Pearson. Addison Wesley, 1987, ISBN 968 444 316 1.
- [12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol y T. Siemieniewska, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,» *Pure & Appl. Chem.*, vol. 57, nº 4, pp. 603-619, 1985.
- [13] M. Khalfaoui, S. Knani, M. Hachicha y A. B. Lamine, «New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment,» *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (203) 350-356.
- [14] K. Foo y B. Hameed, «Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,» *Chemical Engineering Journal* , 156 (2010) 2-10.
- [15] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, «Adsorption of gases in multimolecular layers,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, nº 2, pp. 309-319, 1938.
- [16] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturelli, «Surface area and pore texture of catalysts,» *Catalysis Today*, 41 (1998) 207-219.
- [17] V. Rios y C. Ortega, «Prediction of breakthrough curves for the removal of lead (II) in aqueous solution onto activated carbon in a packed column,» *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 66 (2013) 141-158.
- [18] A. V. Medina, «Análisis de la adsorción selectiva de CO₂ y H₂S presente en biogas sobre Na-,Ca- y K- mordenita,» *Universidad Nacional Autónoma de México*, 2017.

- [19] B. C. Gates, «Catalytic Chemistry,» United States of America, John Wiley & Sons, Inc. , 1991, pp. 262, 269 OSTI ID: 5543057.
- [20] J. Flores, A. Muabert y N. Martín, «Evaluación de los Intercambios iónicos en una zeolita natural mexicana para la separación de N₂-O₂,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5 (2006) 119-129.
- [21] A. Alberti, «Location of Bronsted sites in mordenite,» *Zeolites* , 19 (1997) 411-415.
- [22] S. Devautour, A. Abdoulaye, J. C. Giuntini y F. Henn, «Localization of water molecules and sodium ions in Na-Mordenite, by thermally stimulated current measurement,» *J. Phys. Chem. B* , 105 (2001) 9297-9301.
- [23] J. L. Provis y J. S. J. V. Deventer, *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*, CRC press, 2009 eBook ISBN: 9781845696382.
- [24] G. Busca, «Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach,» *Microporous and Mesoporous Materials* , 254 (2017) 3-16.
- [25] E. Gallei y G. Stumpf, «Infrared spectroscopic studies of the adsorption of carbon dioxide and the coadsorption of carbon dioxide and Water on CaY- and NiY-Zeolites,» *Journal of colloid and interface Science* , 55 (1976) 415-420.
- [26] N. Viswanadham y M. Kumar, «Effect of dealumination severity on the pore size distribution,» *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 31-37.
- [27] C. L. García y J. A. Lercher, «Adsorption of H₂S o n ZMS5 Zeolites,» *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 2230-2235.
- [28] H. G. Karge y János Raskó, «Hydrogen Sulfide Adsorption on Faujasite- Type Zeolites with Systematically Varied Si-Al Ratios,» *Journal of Colloid and Interface Science*, 64 (1978) 522-532.

- [29] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault y R. Hausler, «Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites,» *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (2008) 013007.
- [30] K. S. Walton, M. B. Abney y M. D. LeVan, «CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange,» *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (2006) 78-84.
- [31] T.-H. Bae, M. R. Hudson, J. A. Mason y W. L. Queen, «Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture,» *Energy Environ. Sci.* , 6 (2013) 128-138.
- [32] J. Zhang, R. Singh y P. A. Webley, «Alkali and alkaline-earth cation exchanged chabazite zeolites for adsorption based CO₂ capture,» *Microporous and Mesoporous Materials* , 111 (2008) 478-487.
- [33] Z.-M. Wang, M. Kumagai, T. Tamura y Y. Takashima, «Characterization and CO₂ adsorptivity of acid-washed and cation-exchanged natural mordenites,» *Journal of Colloid and Interface Science*, 193 (1997) 300-306.
- [34] J. A. Delgado, M. A. Uguina, J. M. Gómez y L. Ortega, «Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures,» *Separation and Purification Technology* , 48 (2006) 223-228.
- [35] «Difracción Rayos X dePolvos, USAII-FQUNAM,» [En línea]. Available: <http://www.usaii-fqunam.mx/>. [Último acceso: 11 03 2018].
- [36] A. Guinier, «X-Ray Diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies,» United States of America, W. H. Freeman and Company , 1963, pp. 1,3.
- [37] «Microscopía Electrónica de Barrido, USAII-FQUNAM,» 2018. [En línea]. Available: <http://www.usaii-fqunam.mx/simusaii/>. [Último acceso: 11 03 2018].

- [38] «Espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma, USAII-FQUNAM,» [En línea]. Available: <http://www.usaii-fqunam.mx/simusaii/>. [Último acceso: 11 03 2018].
- [39] M. Kithone, J. W. Paul, L. M. Lavkulich y A. A. Bomke, «Kinectics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite,» *Sci. Soc. Am. J.*, 62: 622-629 (1998).
- [40] S. Wang y Y. Peng, «Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment,» *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 11-24.
- [41] A. G. Sánchez, Doctoral Thesis: Computational Study of Adsorption and Diffusion in Zeolites with Cations, pp. 63, 2011.
- [42] C. L. G. a. J. A. Lercher, «Adsorption of H₂S o n ZMS5 Zeolites,» 1992.
- [43] H. G. K. y. J. Raskó, «Hydrogen Sulfide Adsorption on Faujasite- Type Zeolites with Systematically Varied Si-Al Ratios,» vol. 64, nº 3, 1978.
- [44] A. Villarreal, P. Castillo-Villalón y J. Ramírez, «Analysis of the interaction of CO₂ with Na, K, and Ca-exchanged Mordenite. An infrared spectroscopic study,» *J. Mex. Chem. Soc.*, 2017, 61(2), 102-108.
- [45] M. Salmas, S. Fatemi, M. D. Rad y F. Jadidi, Study of carbon dioxide and methane equilibrium adsorption on silicoaluminophosphate-34 zeotype and T-type zeolite as adsorbent, 10 (2013) 1067-1074.
- [46] K. S. Sing, «Adsorption methods for the characterization of porous materials,» *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77 (1998) 3-11.
- [47] A. Villareal, G. Garbarino, P. Riani, E. Finocchio, B. Bosio, J. Ramírez y G. Busca, «Adsorption and separation of CO₂ from N₂-rich gas on zeolites: Na-X faujasite vs Na-mordenite,» *Journal of CO₂ Utilization*, 19 (2017) 266-275.

9. Apéndice

9.1 Cálculo preparación de soluciones de NH_4NO_3

$$\left(\frac{2 \text{ mol } NH_4NO_3}{1000 \text{ mL}}\right) * \left(\frac{42.4 \text{ g } NH_4NO_3}{1 \text{ mol } NH_4NO_3}\right) * \left(\frac{100 \text{ g sal}}{99 \text{ g } NH_4NO_3}\right) * y \text{ mL} = g \text{ sal}$$

Donde $y = 30$ ó 40 dependiendo de la cantidad de mordenita utilizada

$$\left(\frac{2 \text{ mol } NH_4NO_3}{1000 \text{ mL}}\right) * \left(\frac{42.4 \text{ g } NH_4NO_3}{1 \text{ mol } NH_4NO_3}\right) * \left(\frac{100 \text{ g sal}}{99 \text{ g } NH_4NO_3}\right) * 30 \text{ mL} = 2.5697 \text{ g sal}$$

9.2 Cálculo preparación de soluciones de Li

$$\left(\frac{x \text{ mol } LiCl}{1000 \text{ mL}}\right) * \left(\frac{42.4 \text{ g } LiCl}{1 \text{ mol } LiCl}\right) * \left(\frac{100 \text{ g sal}}{99 \text{ g } LiCl}\right) * y \text{ mL} = g \text{ sal}$$

Donde $x = 0.05$ ó 0.1 ó 0.25 ; $y = 30$ ó 40 dependiendo de la cantidad de mordenita utilizada

$$\left(\frac{0.25 \text{ mol } LiCl}{1000 \text{ mL}}\right) * \left(\frac{42.4 \text{ g } LiCl}{1 \text{ mol } LiCl}\right) * \left(\frac{100 \text{ g sal}}{99 \text{ g } LiCl}\right) * 40 \text{ mL} = 0.4283 \text{ g sal}$$

9.3 Balance de materia para las adsorciones dinámicas de CO_2 y H_2S/N_2

$$A + B = 40 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \dots \dots \text{ec. (1)}$$

$$A + B * x_{N_2}^B = 40 \frac{\text{mL}}{\text{min}} * x_{N_2}^C \dots \dots \text{ec. (2)}$$

Donde $A = \text{flujo de } N_2 (100\%)$, $B = CO_2 (100\%)$ ó $\frac{H_2S}{N_2} (15\%)$

y $x_{N_2}^- = \text{concentración de } N_2 \text{ en la corriente -}$

9.3.1 Para la adsorción de H_2S dinámica

$$x_{N_2}^B = 100\% - 15\% = 85\%$$

De la ecuación 2, el valor $x_{N_2}^C$ es sustituido por la concentración deseada a la salida, como por ejemplo 95%, ya que la concentración deseada de H₂S es 5%.

$$A \frac{mL}{min} + B * 0.85 \frac{mL}{min} = 40 \frac{mL}{min} * 0.95 = 38 \frac{mL}{min} \dots \dots ec. (3)$$

Despejando A de la ecuación 3 se obtiene

$$A \frac{mL}{min} = 38 \frac{mL}{min} - 0.85B \frac{mL}{min} \dots \dots ec. (4)$$

Conociendo la ecuación de A, esta se puede sustituir en la ecuación 1 para conocer la ecuación 5.

$$A + B = 38 \frac{mL}{min} - 0.85B \frac{mL}{min} + B \frac{mL}{min} = 40 \frac{mL}{min} \dots \dots ec. (5)$$

Simplificando la ecuación 5 se obtiene el valor de B (flujo de CO₂).

$$B \frac{mL}{min} = \frac{2}{0.15} \frac{mL}{min} = 13.33 \frac{mL}{min}$$

Y por último para conocer el valor de (flujo de H₂S/N₂), se sustituye el valor de B en la ecuación 1.

$$A \frac{mL}{min} = 40 \frac{mL}{min} - 13.33 \frac{mL}{min} = 26.67 \frac{mL}{min}$$

Seguir este procedimiento con cada concentración de H₂S (5%,8% 10% y 15%).

9.3.2 Para la adsorción de CO₂ dinámica

$$x_{N_2}^B = 0$$

De la ecuación 2, el valor $x_{N_2}^C$ es sustituido por la concentración deseada a la salida, como por ejemplo 30%.

$$A = 40 \frac{mL}{min} * 0.30 = 12 \frac{mL}{min} \dots \dots ec. (3)$$

Conociendo el valor de A (flujo de N₂), este se puede sustituir en la ecuación 1 para conocer el valor de B (flujo de CO₂).

$$B = 40 \frac{\text{mL}}{\text{min}} - 12 \frac{\text{mL}}{\text{min}} = 28 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

Seguir este procedimiento con cada concentración de CO₂ (16%,30% 37%, 43% y 50%)

9.4 Cálculo de porcentaje removido de Na

$$\frac{\% \text{ peso Na de NaMOR} - \% \text{ peso Na de } x}{\% \text{ peso de NaMOR}} * 100 = \% \text{ de Na removido}$$

Donde $x = \text{MOHCl}$ ó MONH_4 ó HMOLX

$$\frac{4.30 \text{ Na NaMOR} - 0.20 \text{ Na MONH}_4}{4.30 \text{ Na NaMOR}} * 100 = 95.35\% \text{ de Na removido}$$

9.5 Cálculo de relación SiO₂/Al₂O₃

$$\frac{\% \text{ peso de Si de } x * \frac{1 \text{ mol de Si}}{28.09 \text{ g de Si}}}{\% \text{ peso de Al de } x * \frac{1 \text{ mol de Al}}{26.98 \text{ g de Al}}} * \frac{2 \text{ mol de Al}}{1 \text{ mol de Si}} = \text{relación } \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Donde $x = \text{MOHCl}$ ó MONH_4 ó HMOLX

$$\frac{35.25 \text{ g Si NaMOR} * \frac{1 \text{ mol de Si}}{28.09 \text{ g de Si}}}{6.27 \text{ g Al NaMOR} * \frac{1 \text{ mol de Al}}{26.98 \text{ g de Al}}} * \frac{2 \text{ mol de Al}}{1 \text{ mol de Si}} = 10.79$$

9.6 Cálculo para el porcentaje de intercambio de las mordenitas

$$\frac{\frac{x \text{ mmol de } y}{\text{g de } z}}{\frac{6.52 \text{ g de Al}}{100 \text{ g de } z} * \frac{1 \text{ mol de Al}}{26.98 \text{ g de Al}} * \frac{1000 \text{ mmol Al}}{1 \text{ mol Al}}} * 100 = \% \text{ de intercambio}$$

Donde $y = \text{Na}^+$ ó Li^+ dependiendo de la mordenita ; $z = \text{NaMOR}$ ó LMOX

$$\frac{\frac{1.87 \text{ mmol de Na}^+}{\text{g de NaMOR}}}{\frac{6.52 \text{ g de Al}}{100 \text{ g de NaMOR}} * \frac{1 \text{ mol de Al}}{26.98 \text{ g de Al}} * \frac{1000 \text{ mmol Al}}{1 \text{ mol Al}}} * 100 = 77\% \text{ de intercambio}$$

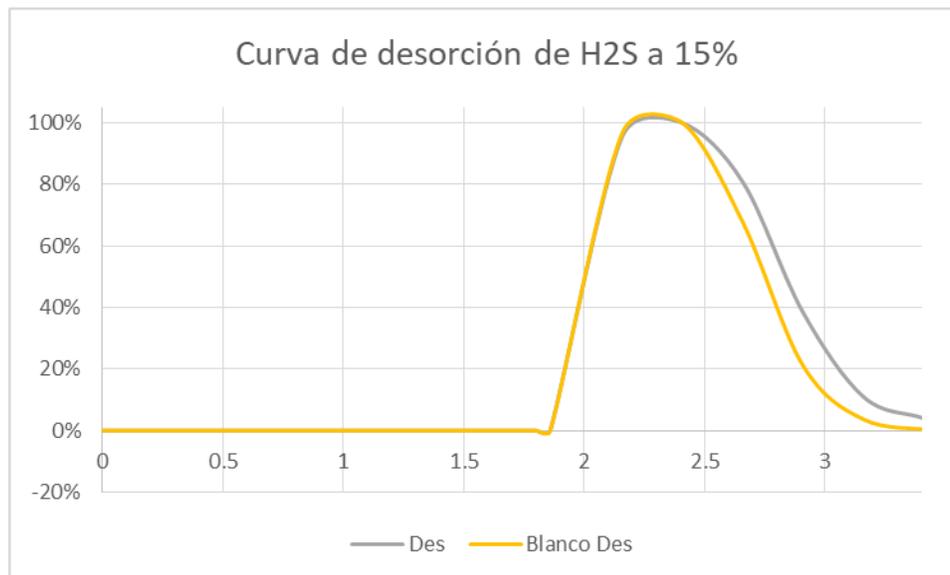
9.7 Cálculo para porcentaje de capacidad de adsorción

$$\frac{x \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g de y}}}{3.30 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g de NaMOR}}} = \% \text{ Capacidad de adsorción}$$

Donde y = NaMOR ó HMOLX ó LMOX

$$\frac{2.73 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g de y}}}{3.30 \frac{\text{mmol CO}_2}{\text{g de NaMOR}}} = 83 \% \text{ capacidad de adsorción}$$

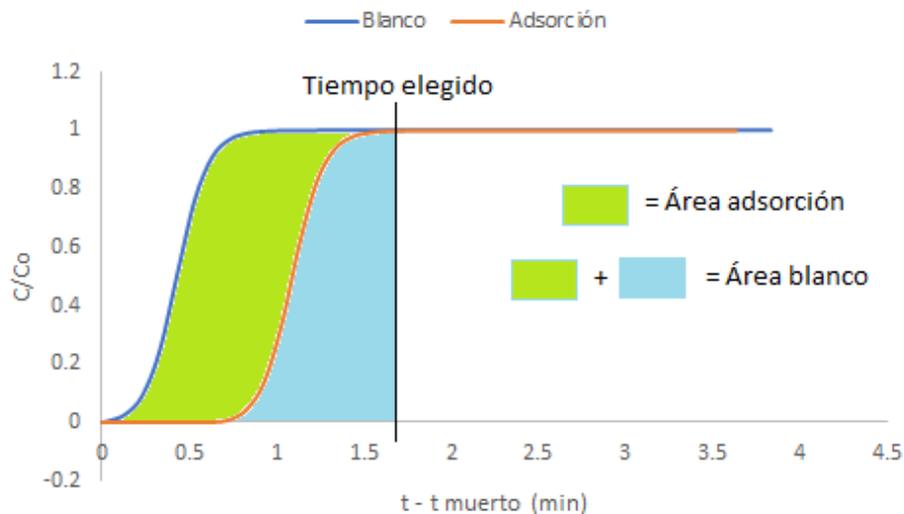
9.8 Ejemplo de una curva de desorción



9.9 Procedimiento para el cálculo de parámetros de las curvas de rompimiento de H₂S y CO₂

1.- Con las gráficas de las curvas de rompimiento se elige un tiempo próximo al tiempo de saturación de la adsorción.

2.- Se integra el área de la adsorción (A Ads) y el área del blanco (A Blanco) hasta el tiempo elegido con la ayuda del software Origin8.



3.- Se calcularon los moles totales que se hicieron pasar por el lecho usando la ecuación de gas ideal, con presión atmosférica (585 mmHg CDMX) y temperatura ambiente (298.15 K).

$$V = \text{Flujo de } H_2S \text{ ó } CO_2 * \text{ tiempo de saturación elegido}; \quad n = \frac{PV}{RT}$$

$$V = 11.57 \frac{\text{mL de } CO_2}{\text{min}} * 3.57 \text{ min} = 41.05 \text{ mL de } CO_2;$$

$$n = \frac{585 \text{ mmHg} * \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHG}} * 41.05 \text{ mL}}{0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} * 298.15 \text{ K}} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 1.30 \text{ mmol } CO_2$$

4.- Los moles totales se multiplican por el porcentaje de adsorción

$$1 - \frac{\text{Área adsorción de } x}{\text{Área Blanco de } x} = \% \text{ de adsorción}$$

para obtener las moles adsorbidas, y posteriormente se dividen entre la masa de la mordenita y esto resulta en la capacidad de adsorción (q).

$$\frac{n \text{ mmol} * \left(1 - \frac{\text{Área adsorción de } x}{\text{Área blanco de } x}\right)}{\text{gramos de } x \text{ utilizada}} = q \frac{\text{mmol}}{\text{g de } x}$$

Donde $x = \text{NaMOR}$ ó LMOX

$$\frac{1.30 \text{ mmol } CO_2 * \left(1 - \frac{1.38}{3.07}\right)}{0.3012 \text{ g de NaMOR}} = 2.39 \frac{\text{mmol } CO_2}{\text{g de NaMOR}}$$

5.- Se utilizó Solver (complemento de Excel) para calcular los tiempos de rompimiento ($t=?$, $C/Co=0.1$) y de saturación ($t=?$, $C/Co=0.999$).

6.- Se sigue este mismo procedimiento para calcular las moles desorbidas, y dividiendo las moles adsorbidas entre las moles desorbidas resulta en el porcentaje de desorción.

$$\frac{\frac{\text{mmol desorbidas}}{\text{g de } x}}{q \frac{\text{mmol adsorbidas}}{\text{g de } x}} * 100 = \% \text{ de desorción}$$

Donde $x = \text{NaMOR}$ ó LMOX

$$\frac{0.009 \frac{\text{mmol desorbidas}}{\text{g de } x}}{2.39 \frac{\text{mmol adsorbidas}}{\text{g de } x}} * 100 = 0.4\% \text{ de desorción}$$

Se repite este procedimiento para cada adsorción y desorción.