



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

**PROPIEDADES DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> Y H<sub>2</sub>S  
UTILIZANDO ESTRUCTURAS MOF MIL-53 (AI) PARA EL MEJORAMIENTO DE  
BIOGÁS**

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

**PRESENTA:**  
**JORGE ROBERTO VALENZUELA GARCÍA DE LEÓN**

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

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.**

**enero 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente:	Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo	ICAT - UNAM
Secretario:	Dr. Rogelio Cuevas García	FQ - UNAM
Primer vocal:	Dra. Julia Aguilar Pliego	UAM - Azcapotzalco
Segundo vocal:	Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado	IIM - UNAM
Tercer vocal:	Dra. Aída Gutiérrez Alejandre	FQ - UNAM

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

## **TUTOR DE TESIS:**

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

---

**FIRMA**

México, CDMX septiembre 2019

# Agradecimientos

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por brindarme las herramientas para poder seguir desarrollándome satisfactoriamente en mi profesión.

A mi asesora, la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, por su invaluable guía tanto académica como técnica, por brindarme la oportunidad de ser parte de su grupo de investigación y por su paciencia y apoyo durante la realización de este proyecto.

Al Dr. Rogelio Cuevas García, por su fundamental participación en el proyecto, tanto en cuestiones técnicas como académicas y por haberme dado la oportunidad de aprender de su experiencia.

Al honorable jurado conformado por el Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo, el Dr. Rogelio Cuevas García, la Dra. Julia Aguilar Pliego, el Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado y la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por el tiempo dedicado a la revisión y corrección de la presente tesis, así como sus consejos y comentarios acerca de la misma.

A mis compañeros de la UNICAT, especialmente a Carlos Hernández Duran, José Luis Sánchez Cupil, Oscar Garduza, Gilberto Alonso Ramirez, Alejandro Segura, Isaac y Sandra Aroche por las buenas experiencias en mi estancia en el laboratorio.

A María Cecilia Salcedo Luna por su invaluable trabajo al realizar las pruebas de difracción de rayos X de polvo en las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

A Rosa Isela del Villar Morales por su apoyo al realizar las pruebas de resonancia magnética nuclear en las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

A Araceli Tovar Tovar por su trabajo realizando las pruebas de espectroscopía de absorción atómica en las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

Al apoyo financiero al proyecto DGAPA PAPIIT IN 113518 y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con número 635140.

## Resumen

En este estudio, la MOF MIL-53 (Al) fue dopada con cationes de litio para mejorar su capacidad de adsorción por un efecto de polarización. El material sintetizado se caracterizó utilizando técnicas fisicoquímicas como difracción de rayos X, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (NMR) y fisisorción de  $N_2$  para obtener información sobre el efecto de los cationes de litio en la estructura cristalina, los sitios de adsorción y el área superficial aparente del material. Los resultados muestran que la adición de Li no afectó la estructura de la MIL-53 (Al), no modificó el sitio de adsorción ( $\mu_2$ -OH) ni generó otros sitios de adsorción; el área específica aparente casi no se modifica. La técnica de NMR muestra que el catión de litio probablemente se encuentra cerca del sitio de adsorción  $\mu_2$ -OH. La adición de los cationes de litio a la MIL-53 (Al) mejoró la adsorción de  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2S$  a presión atmosférica alrededor del 17 %, 10 % y 21 % respectivamente, además este material se regenera fácilmente a temperatura ambiente. Se desarrolló un modelo matemático para calcular la cantidad adsorbida de los gases bajo estudio ajustando sus parámetros para representar los datos experimentales considerando los efectos de difusión y convección en estado no estacionario.

## Abstract

In this study, the MOF MIL-53 (Al) was doped with lithium cations to improve its adsorption capacity by a polarization effect. The synthesized material was characterized by X-ray diffraction, atomic absorption spectroscopy, infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and N<sub>2</sub> physisorption to get insight about the effect of lithium cations on the crystal structure, adsorption sites and on the apparent specific surface area of the material. The results show that the addition of Li does not affect the structure of the MIL-53 (Al) nor it changes the adsorption site ( $\mu_2$ -OH) or generates other adsorption sites; its apparent specific area is almost not modified, and the lithium cation is probably located near the adsorption site  $\mu_2$ -OH. The addition of the lithium cations to MIL-53 (Al) enhanced the CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>S uptake at atmospheric pressure around 17%, 10% and 21% respectively, moreover this material is regenerated easily at room temperature. A mathematical model was developed to calculate the adsorbed amount of the gases under study by adjusting their parameters to represent the experimental data considering convective- diffusional effects in an unsteady state.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1	Calentamiento global .....	1
1.2	Emisiones de gases de efecto invernadero .....	2
1.3	Biogás .....	5
1.4	Tecnologías empleadas para el mejoramiento del biogás .....	7
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b> .....	<b>10</b>
2.1	Estructuras metal-orgánicas (metal-organic frameworks, MOF) .....	10
2.2	MIL-53 (Al) .....	12
2.3	Efecto del catión $\text{Li}^+$ en la adsorción de gases .....	18
2.4	Hipótesis .....	19
2.5	Objetivos .....	20
<b>3</b>	<b>Procedimiento experimental y modelamiento</b> .....	<b>21</b>
3.1	Síntesis de la estructura metal-orgánica Li-MIL-53 (Al) .....	22
3.2	Espectroscopía de absorción atómica (AAS) .....	23
3.3	Difracción de rayos X de polvos (PXRD) .....	23
3.4	Fisisorción de nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) .....	24
3.5	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) .....	25
3.6	Espectroscopía de resonancia magnética (NMR) .....	26
3.7	Adsorción de gases en un proceso continuo .....	26
3.8	Ecuación de estado Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) .....	28
3.9	Isoterma de Langmuir .....	29
3.10	Ecuación de continuidad .....	29
3.11	Condiciones de frontera .....	31
<b>4</b>	<b>Resultados y discusión</b> .....	<b>33</b>

4.1	Estructura cristalina.....	34
4.2	Cantidad de Li presente en Li-MIL-53 (Al).....	37
4.3	Área específica superficial aparente .....	37
4.4	Identificación del sitio de adsorción y el efecto de los cationes Li <sup>+</sup> en el sitio de adsorción .....	38
4.4.1	Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	39
4.4.2	Adsorción de CH <sub>4</sub> .....	42
4.4.3	Adsorción de H <sub>2</sub> S.....	44
4.4.4	Análisis de regeneración .....	46
4.5	Estimación de la ubicación del catión Li <sup>+</sup> en la red de la MIL-53 (Al).....	47
4.6	Adsorción dinámica.....	49
5	Conclusiones .....	68
6	Referencias .....	69
7	Anexos.....	77
7.1	Espectroscopía de absorción atómica (AAS).....	77
7.2	Difracción de rayos X de polvos (PXRD).....	78
7.3	Fisisorción de nitrógeno molecular (N <sub>2</sub> ) .....	79
7.4	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)....	81
7.5	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR).....	82
8	Apéndices.....	83
8.1	Determinación de los planos cristalinos.....	83
8.2	Cuantificación de la cantidad de Li presente en la Li-MIL-53 (Al).....	85
8.3	Ajuste del parámetro q para la ecuación de estado Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) .....	87
8.4	Determinación de los parámetros de interacción binarios.....	92



<b>8.5 Cálculo del coeficiente de compresibilidad <math>z</math> y de las concentraciones iniciales empleadas en la adsorción de gases.....</b>	<b>101</b>
<b>8.6 Adimensionalización de las ecuaciones de continuidad y de las condiciones iniciales y de frontera .....</b>	<b>103</b>
<b>8.7 Discretización de las ecuaciones de continuidad y de las condiciones iniciales y de frontera adimensionales .....</b>	<b>107</b>

# Índice de figuras

Figura 1. Esquema simplificado del efecto invernadero. ....	2
Figura 2. Emisiones de CO <sub>2</sub> producidas de la quema de combustibles fósiles a nivel mundial.....	3
Figura 3. Tendencia de las emisiones de gases de efecto invernadero en México. 4	
Figura 4. Contribución de las diferentes categorías de las fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero del año 2015, con un total de emisiones de 682959.101 Gg de CO <sub>2</sub> equivalente.....	4
Figura 5. Diagrama de bloques simplificado del procesamiento de la biomasa y el mejoramiento del biogás. ....	5
Figura 6. PBU's correspondientes a las zeolitas. B) SBU correspondiente a la Modernita [24]. ....	12
Figura 7. SBU de la estructura MIL-53 (Al). Azul-Al, rojo-O y blanco-H. ....	13
Figura 8. Estructura de la MIL-53 (Al), a) vista del plano de celda b-c, b) vista del plano de celda a-c y c) vista del plano de celda a-b. Azul-Al, rojo-O y gris-C, se omitió en esta imagen los átomos de hidrógeno correspondientes a los grupos $\mu_2$ -hidroxo [30].....	13
Figura 9. Efecto de “respiración” dependiendo de la molécula huésped en la estructura metal-orgánica MIL-53 (Al). a) MIL-53 (Al) as (como se sintetizó, as) con moléculas de ácido tereftálico como molécula huésped, b) MIL-53 (Al) ht (calcinada/activada, ht), c) MIL-53 (Al) lt (temperatura ambiente, lt) con moléculas de H <sub>2</sub> O del ambiente como moléculas huésped. Octaedros grises- AlO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> , esferas negras-C y esferas grises-O [27]......	14
Figura 10. Curva termogravimétrica de la MIL-53 (Al) lt. BDC corresponde al ligante orgánico tereftalato [27]......	15
Figura 11. Isotermas de adsorción y desorción del CH <sub>4</sub> en MIL-53 (Al) en el intervalo de 0 – 6 bar para temperaturas entre 183 K y 298 K. Círculos sin relleno corresponden a la adsorción y círculos con relleno corresponden a la desorción [32]. ....	16

Figura 12. Isotermas de adsorción y desorción del CO <sub>2</sub> en MIL-53 (Al) en el rango de 0 – 10 bar para temperaturas entre 204 K y 343 K, círculos sin relleno corresponde a la adsorción y círculos con relleno corresponden a la desorción [32]. .....	17
Figura 13. Isotermas de adsorción del H <sub>2</sub> S en MIL-53 (Al, Cr y Fe) en el rango de 0 – 2 MPa a 303 K. Azul-MIL-53 (Al), rosa-MIL-53 (Cr) y amarillo-MIL-53 (Fe) [34].	17
Figura 14. DFP simplificado del sistema de adsorción.....	27
Figura 15. Difractogramas experimentales y de la información cristalográfica (simulación) (CIF).....	35
Figura 16. Difractogramas experimentales de MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al).....	36
Figura 17. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) @ T = 77 K.....	38
Figura 18. Espectros IR después de activación de MIL-53 y Li-MIL-53 @ T = 300 °C durante 2 h en vacío.....	39
Figura 19. Espectros IR resta con CO <sub>2</sub> adsorbido en MIL-53 (Al). Activación @ T = 300 °C durante 2 horas en vacío. De 0.266 a 13.4 torr de CO <sub>2</sub> . ....	40
Figura 20. Espectros IR resta con CO <sub>2</sub> adsorbido en Li-MIL-53 (Al). Activación @ T = 300 °C durante 2 horas en vacío. De 0.266 a 13.4 torr de CO <sub>2</sub> . ....	42
Figura 21. Espectros IR resta en la región de estiramiento O-H después de la adsorción de CH <sub>4</sub> en MIL-53 (Al) (a) y Li-MIL-53 (Al) (b).....	43
Figura 22. Espectros IR resta después de la adsorción de diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> S en MIL-53 (Al). ....	44
Figura 23. Espectros IR resta después de la adsorción de diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> S en Li-MIL-53 (Al). ....	45
Figura 24. Espectros FTIR de MIL-53 (Al) (a) y Li-MIL-53 (Al) (b) después de activación @ T = 300 °C durante 2 horas en vacío. ....	46
Figura 25. Espectros NMR de <sup>13</sup> C para los materiales MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al). .....	47
Figura 26. Espectros NMR de <sup>27</sup> Al para los materiales MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al). .....	48
Figura 27. Espectro NMR de <sup>7</sup> Li.....	49

Figura 28. Curvas de rompimiento de CO <sub>2</sub> al 50% molar @ 298.15 K y 0.78 bar.	51
Figura 29. Curvas de rompimiento de CH <sub>4</sub> al 50% molar @ 298.15 K y 0.78 bar.	51
Figura 30. Curvas de rompimiento de H <sub>2</sub> S al 15% molar @ 298.15 K y 0.78 bar.	52
Figura 31. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio del modelo propuesto en la adsorción dinámica de CO <sub>2</sub> .	54
Figura 32. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio del modelo propuesto en la adsorción dinámica de CH <sub>4</sub> .	54
Figura 33. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio del modelo propuesto en la adsorción dinámica de H <sub>2</sub> S.	55
Figura 34. Comparación de isothermas obtenidas de la adsorción dinámica con una isoterma obtenida de la adsorción estática de CO <sub>2</sub> .	58
Figura 35. Comparación de isothermas obtenidas de la adsorción dinámica con una isoterma obtenida de la adsorción estática de CH <sub>4</sub> .	58
Figura 36. Comparación de isothermas obtenidas de la adsorción dinámica de H <sub>2</sub> S.	59
Figura 37. Dependencia del coeficiente de difusión $D_{mi}$ de CO <sub>2</sub> con la fracción molar @ $Q_{Li}$ y $Ke_{qi}$ promedio @ 298.15 K y 0.78 bar.	61
Figura 38. Dependencia del coeficiente de difusión $D_{mi}$ de CH <sub>4</sub> con la fracción molar @ $Q_{Li}$ y $Ke_{qi}$ promedio @ 298.15 K y 0.78 bar.	62
Figura 39. Dependencia del coeficiente de difusión $D_{mi}$ de H <sub>2</sub> S con la fracción molar @ $Q_{Li}$ y $Ke_{qi}$ promedio @ 298.15 K y 0.78 bar.	62
Figura 40. Isothermas de adsorción de CO <sub>2</sub> @ 298.15 K, 0.78 bar y $D_{mi}$ @ $Q_{Li}$ y $Ke_{qi}$ promedio para MIL-53 (Al) y Li- MIL-53 (Al).	65
Figura 41. Isothermas de adsorción de CH <sub>4</sub> @ 298.15 K, 0.78 bar y $D_{mi}$ @ $Q_{Li}$ y $Ke_{qi}$ promedio para MIL-53 (Al) y Li- MIL-53 (Al).	66
Figura 42. Isothermas de adsorción de H <sub>2</sub> S @ 298.15 K, 0.78 bar y $D_{mi}$ @ $Q_{Li}$ y $Ke_{qi}$ promedio para MIL-53 (Al) y Li- MIL-53 (Al).	66
Figura 43. Clasificación de isothermas propuestas por la IUPAC [46].	80
Figura 44. Ajuste de la presión de vapor del CO <sub>2</sub> usando la EOS PRSV.	92
Figura 45. Comparación de la presión de burbuja experimental y calculada para la mezcla N <sub>2</sub> – CO <sub>2</sub> con $k_{ij}$ igual a -0.0802.	100

Figura 46. Comparación de la fracción molar de vapor experimental y calculada para la mezcla $N_2 - CO_2$ con $k_{ij}$ igual a -0.0802.....	101
Figura 47. Curvas de rompimiento de $CO_2$ al 30% molar @298.15 K y 0.78 bar.	110
Figura 48. Curvas de rompimiento de $CO_2$ al 35% molar @298.15 K y 0.78 bar.	111
Figura 49. Curvas de rompimiento de $CO_2$ al 40% molar @298.15 K y 0.78 bar.	111
Figura 50. Curvas de rompimiento de $CO_2$ al 45% molar @298.15 K y 0.78 bar.	112
Figura 51. Curvas de rompimiento de $CH_4$ al 30% molar @298.15 K y 0.78 bar.	112
Figura 52. Curvas de rompimiento de $CH_4$ al 35% molar @298.15 K y 0.78 bar.	113
Figura 53. Curvas de rompimiento de $CH_4$ al 40% molar @298.15 K y 0.78 bar.	113
Figura 54. Curvas de rompimiento de $CH_4$ al 45% molar @298.15 K y 0.78 bar.	114
Figura 55. Curvas de rompimiento de $H_2S$ al 3% molar @298.15 K y 0.78 bar. .	114
Figura 56. Curvas de rompimiento de $H_2S$ al 5% molar @298.15 K y 0.78 bar. .	115
Figura 57. Curvas de rompimiento de $H_2S$ al 8% molar @298.15 K y 0.78 bar. .	115
Figura 58. Curvas de rompimiento de $H_2S$ al 10% molar @298.15 K y 0.78 bar.	116

## Índice de tablas

Tabla 1. Equivalencias de CO <sub>2</sub> para diferentes GHG en toneladas métricas.....	2
Tabla 2. Composiciones típicas del biogás seco de dos diferentes fuentes de producción.....	6
Tabla 3. Capacidades de sorción de CO <sub>2</sub> reportadas para diferentes materiales... ..	8
Tabla 4. Planos correspondientes a los diferentes ángulos de difracción para MIL-53 (Al).....	35
Tabla 5. Tiempos de rompimiento al 10% <i>t</i> 10% de saturación en la adsorción dinámica de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> S @ 298.15 K y 0.78 bar.....	52
Tabla 6. Valores de <i>QLi</i> y <i>Keqi</i> de la adsorción dinámica de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> S @ 298.15 K y 0.78 bar.....	56
Tabla 7. Parámetros del modelo de Langmuir @ 298.15 K y 0.78 bar.....	57
Tabla 8. Coeficientes de difusión obtenidos de la adsorción dinámica de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> S @ 298 K y 0.78 bar.....	60
Tabla 9. Cantidad máxima adsorbida de la adsorción dinámica de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> S @ 298.15 K y 0.78 bar.....	64
Tabla 10. Parámetros de celda de la MIL-53 (Al).....	83
Tabla 11. Resultados de AAS obtenidos y reportados por la USAII.....	86
Tabla 12. Resultados del ajuste de la presión de vapor usando la ecuación de estado PRSV.....	91
Tabla 13. Parámetros de interacción binarios y error relativo promedio para la mezcla N <sub>2</sub> – CO <sub>2</sub> .....	99
Tabla 14. Parámetros de interacción binarios y error relativo promedio para la mezcla N <sub>2</sub> – CH <sub>4</sub> .....	99
Tabla 15. Parámetros de interacción binarios y error relativo promedio para la mezcla N <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> S.....	99
Tabla 16. Parámetros de interacción binarios para las mezclas utilizadas.....	100
Tabla 17. Composición, factor de compresibilidad y concentración de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> S para cada una de las adsorciones realizadas @ 298.15 K y 0.78 bar.....	102

# **1 Introducción**

En este capítulo se presentará una visión general del problema del calentamiento global por emisiones de gases desde diferentes fuentes, en particular el caso de México, la utilidad del biogás como fuente de energía y las tecnologías que actualmente se tienen para el tratamiento de éste.

## **1.1 Calentamiento global**

La concentración de gases de efecto invernadero (greenhouse gases, GHG) en la atmósfera ha aumentado a lo largo de los últimos 50 años debido a diversas actividades humanas causando el fenómeno conocido como calentamiento global.

El calentamiento global se determina por el aumento de temperatura promedio del planeta [1], este fenómeno es debido a un efecto natural mejor conocido como efecto invernadero. Cuando la radiación solar alcanza la atmósfera, parte de la radiación es reflejada hacia el espacio y otra es absorbida por los GHG, posteriormente la energía absorbida es irradiada hacia cualquier dirección, así parte de la radiación es dirigida hacia la superficie de la tierra, dando como resultado el aumento de temperatura [2]. En la Figura 1 se presenta un esquema simplificado del efecto invernadero.

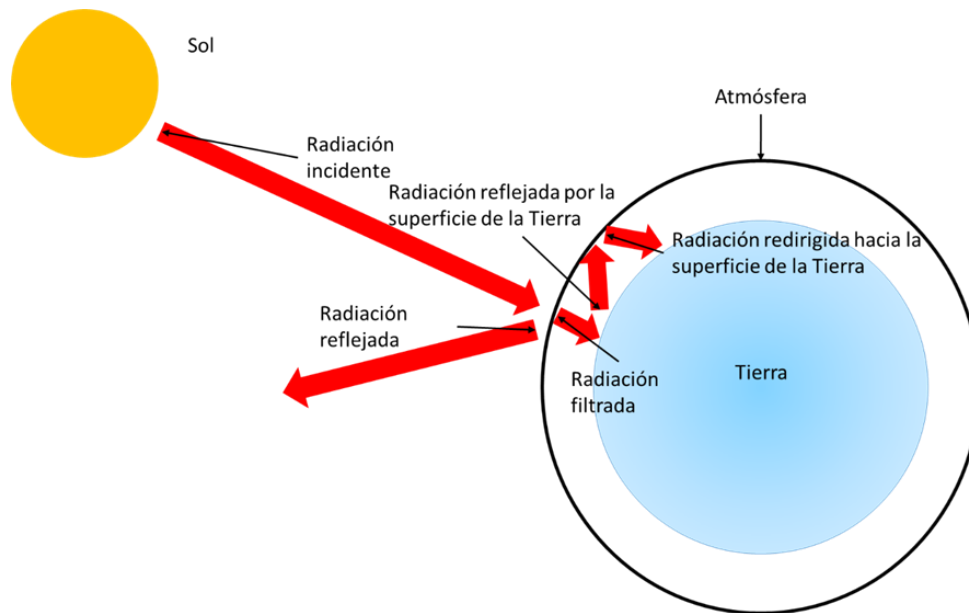


Figura 1. Esquema simplificado del efecto invernadero.

## 1.2 Emisiones de gases de efecto invernadero

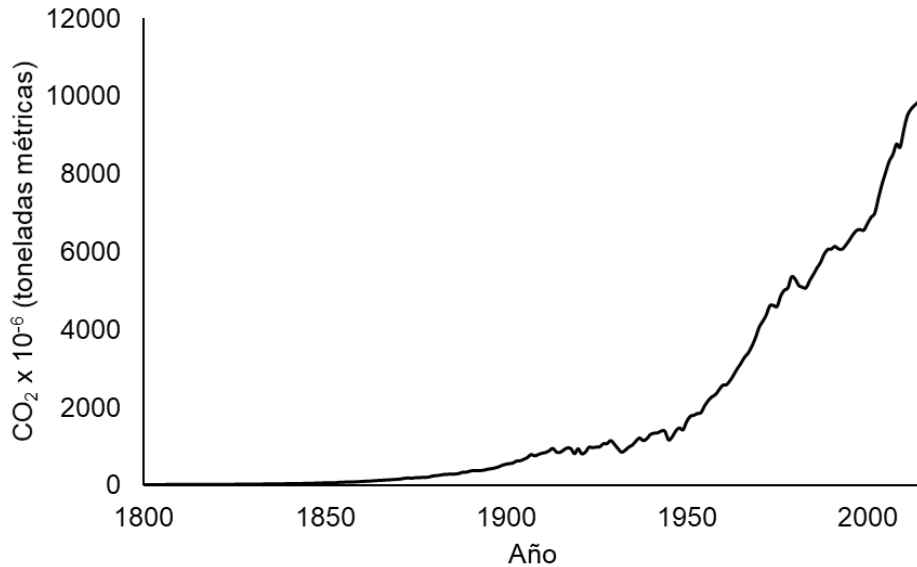
Entre los GHG se encuentran el vapor de agua, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ) y otro tipo de moléculas como los clorofluorocarbonos (CFC's) [3]. En la Tabla 1 se presentan las equivalencias de los diferentes GHG con respecto al  $\text{CO}_2$  [4]. La equivalencia de  $\text{CO}_2$  nos indica el potencial de calentamiento global de una especie tomando como referencia al  $\text{CO}_2$ .

Tabla 1. Equivalencias de  $\text{CO}_2$  para diferentes GHG en toneladas métricas.

GHG	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{CF}_4$
<b><math>\text{CO}_2</math> equivalente</b>	1	25	298	7390

Se ha establecido que la principal fuente de los GHG es el consumo de combustibles fósiles. En la Figura 2 se muestra las emisiones de  $\text{CO}_2$  producidas de la quema de combustibles fósiles a nivel mundial desde 1800 a 2014 [5], en donde podemos ver que el crecimiento de las emisiones de  $\text{CO}_2$  ha sido exponencial desde los últimos 50 años.

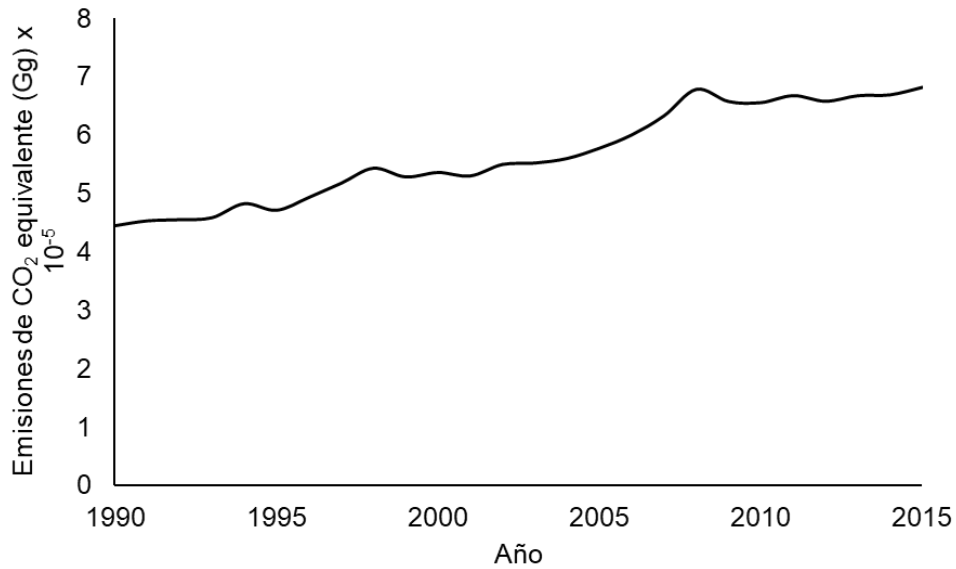




*Figura 2. Emisiones de CO<sub>2</sub> producidas de la quema de combustibles fósiles a nivel mundial.*

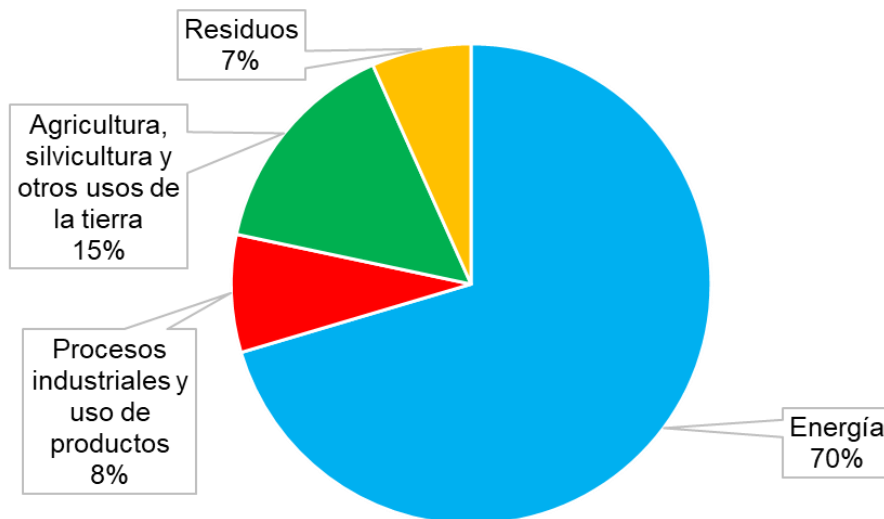
En el caso particular de México, al igual que la tendencia mundial, las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente han aumentado a lo largo de los años. En la Figura 3 se muestra la tendencia de las emisiones generadas por diversos sectores de México [6]. Las categorías consideradas son:

- Energía, en donde contempla las industrias de producción energética, manufactura, construcción, transporte, entre otras.
- Procesos industriales y uso de productos, en donde se agrupan la industria de los minerales, química, de los metales, electrónica, entre otras.
- Agricultura, silvicultura y usos de la tierra, en el cual engloba la ganadería, quemado de biomasa, cultivo de arroz, etc.
- Residuos, en donde se considera la eliminación de residuos sólidos, el tratamiento biológico de los residuos sólidos, incineración y quema a cielo abierto de residuos y tratamiento de aguas residuales.



*Figura 3. Tendencia de las emisiones de gases de efecto invernadero en México.*

En la Figura 4 se presenta la contribución de las diferentes categorías anteriormente mencionadas y su participación en porcentaje para la generación de emisiones de GHG en el año 2015. Claramente, se puede apreciar que dos categorías tienen una mayor contribución en las emisiones de GHG y son el sector energético y los correspondientes a la agricultura, silvicultura y uso de tierra [6].



*Figura 4. Contribución de las diferentes categorías de las fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero del año 2015, con un total de emisiones de 682959.101 Gg de CO<sub>2</sub> equivalente.*

### 1.3 Biogás

El biogás es uno de los productos de la degradación de la biomasa por medio de bacterias en condiciones anaeróbicas [7], en la Figura 5 se muestra los procesos involucrados en el tratamiento de la biomasa desde la alimentación hasta la obtención de productos con valor agregado [8].

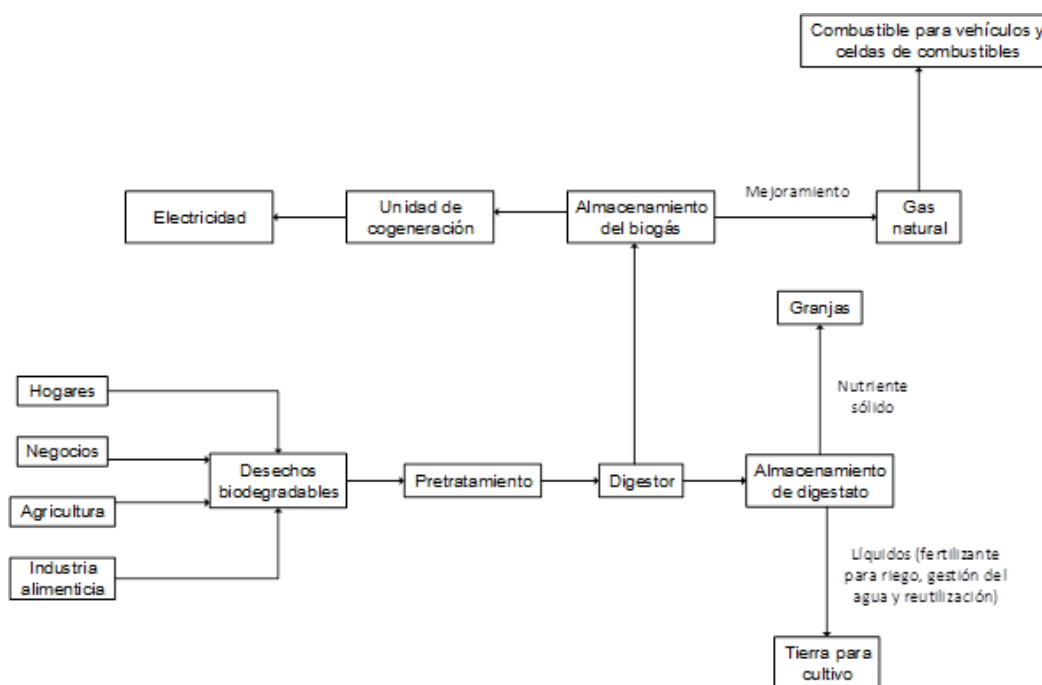


Figura 5. Diagrama de bloques simplificado del procesamiento de la biomasa y el mejoramiento del biogás.

Como se muestra en la Figura 5 uno de los productos que se pueden obtener a partir del biogás es el combustible. En un estudio sobre el efecto del uso de  $\text{CH}_4$  del biogás sobre las emisiones de GHG se muestra que se podrían disminuir las emisiones entre el 49% al 84% en el sector transporte [9].

Por lo que, el mejoramiento del biogás es esencial para obtener un combustible con mayor contenido energético por unidad de volumen. Se debe destacar que la mezcla tiene requerimientos en su composición específicos dependiendo de la aplicación. En general, el mejoramiento del biogás consiste en la eliminación de los contaminantes presentes. En el caso de usarlo como fuente de energía (combustible) se consideran como contaminantes esencialmente el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ . El  $\text{CO}_2$  es el segundo compuesto que se presenta con mayor concentración

después del CH<sub>4</sub>. Además, el biogás al salir del biodigestor se encuentra saturado de vapor de agua debido a las condiciones de operación del biodigestor. El vapor de agua también tiene un efecto negativo sobre la calidad del biogás para ser utilizado como combustible [7]. En la Tabla 2 se muestra la composición del biogás seco de dos diferentes fuentes de obtención [7].

*Tabla 2. Composiciones típicas del biogás seco de dos diferentes fuentes de producción.*

<b>Compuesto</b>	<b>Unidad</b>	<b>Vertederos</b>	<b>Digestor anaerobio</b>
Metano (CH <sub>4</sub> )	% mol	30 – 60	50 – 80
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	% mol	15 – 40	15 – 50
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	% mol	0 – 50	0 – 5
Oxígeno (O <sub>2</sub> )	% mol	0 – 10	0 – 1
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	mg/m <sup>3</sup>	0 – 1000	100 – 10000
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	mg/m <sup>3</sup>	0 – 5	0 – 100
Cloro total	mg/m <sup>3</sup>	0 – 800	0 – 100
Flúor total	mg/m <sup>3</sup>	0 – 800	0 – 100
Siloxanos	mg/m <sup>3</sup>	0 – 50	-

La razón principal por lo que el CO<sub>2</sub> es considerado como impureza es debido a que disminuye de forma significativa el contenido energético por unidad de volumen del biogás, el cual es de las propiedades más importantes para poder utilizar el CH<sub>4</sub> del biogás para la generación de energía. Se ha reportado que el contenido energético del CH<sub>4</sub> puro es de 37.78 MJ/m<sup>3</sup> y en el caso del biogás con una composición que varía de 55% a 77% de CH<sub>4</sub> y 30% a 45% de CO<sub>2</sub> el contenido energético por unidad de volumen varía entre 19 MJ/m<sup>3</sup> a 26 MJ/m<sup>3</sup> [10], por lo que el aumento de esta propiedad es un factor importante para su uso como combustible.

El contenido de agua (H<sub>2</sub>O) en el biogás depende de la presión y la temperatura dentro del digestor, como también de la procedencia de la biomasa. El H<sub>2</sub>O, al igual que el CO<sub>2</sub>, disminuye el contenido energético y al combinarse con el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S puede formar ácidos lo que provoca corrosión en tuberías y equipos [7]. También la

presencia de  $H_2S$  puede conducir a corrosión de equipos de proceso durante la utilización del biogás además de ser altamente tóxico, ya que ocasiona serios daños a la salud [7].

## **1.4 Tecnologías empleadas para el mejoramiento del biogás**

Las tecnologías que actualmente están disponibles para el proceso de mejoramiento de biogás se pueden dividir en materiales absorbentes y adsorbentes [11].

Entre los materiales absorbentes se encuentran el agua y las aminas líquidas y sus principales ventajas son su alta eficiencia de remoción de  $CO_2$  y simultáneamente de  $H_2S$ , en contraste, una de sus principales desventajas es su alta demanda de energía para su regeneración, lo cual aumenta el costo de operación [11].

Por otra parte, entre los materiales adsorbentes que se han usado en el mejoramiento de biogás se encuentran las aminas sólidas, materiales carbonosos, zeolitas y estructuras metal-orgánicas. Entre las principales ventajas en general de los materiales adsorbentes es que tienen alta eficiencia y no es necesario el uso de solventes. Además, en el caso de los materiales carbonosos, zeolitas y las estructuras metal-orgánicas (metal-organic frameworks, MOF) se requiere poca energía para su regeneración [11]. En la Tabla 3 se muestran algunas capacidades de sorción (absorción y/o adsorción) del  $CO_2$  de diferentes materiales empleados en el mejoramiento del biogás.

Tabla 3. Capacidades de sorción de CO<sub>2</sub> reportadas para diferentes materiales.

Material	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Capacidad de sorción de CO <sub>2</sub>	Unidades
MEA (30%) [12]	40	19.73	0.806	mol de
MDEA (30%) [12]	40	19.79	1.108	CO <sub>2</sub> /mol de amina
Na-X [13]	25	1	6.27	
Li-X [13]	25	1	6.98	
CMK-3 [14]	25	1.013	2.4	mmol de
Carbón activado [15]	25	1	4.55	CO <sub>2</sub> /g de material
MIL-53 (Al) [16]	30	1	1.3	
NH <sub>2</sub> -MIL-53 (Al) [17]	30	1	2.3	

Entre los materiales que se usan para el mejoramiento de biogás por medio de la adsorción de CO<sub>2</sub> con mayor interés se encuentran el carbón activado, las zeolitas y las MOF. Debido a que el biogás se encuentra saturado, una de las principales ventajas que presenta el carbón activado y algunas MOF sobre las zeolitas es que la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> no es afectada o en algunos casos mejora, en presencia de agua; a diferencia de las zeolitas en donde el H<sub>2</sub>O tiende a ocupar los mismos sitios de adsorción que el CO<sub>2</sub>, lo que provoca una disminución en su capacidad de adsorción de dicho gas [15, 18, 19]. Otras de las ventajas que presentan las MOF sobre las zeolitas y el carbón activado son su gran área superficial, su facilidad de funcionalización y su flexibilidad [11]. El área superficial de las MOF es generalmente mayor que la de las zeolitas y en algunos casos es mayor que la del carbón activado. La funcionalización de las MOF se puede considerar como la principal ventaja que tienen sobre las zeolitas y el carbón activado. Otra característica importante que presentan algunas MOF es su flexibilidad estructural, es decir, puede cambiar de tamaño de poro dependiendo del tipo de molécula que interacciona con la estructura [11, 20]. Con lo dicho

anteriormente, las MOF son materiales que tienen potencial para diversas aplicaciones; entre ellas la adsorción de gases. En este trabajo se seleccionó la MOF MIL-53 (Al) debido a que cuenta con una alta área superficial, es fácilmente funcionalizable y presenta la propiedad de flexibilidad.

## 2 Antecedentes

El presente capítulo tiene como fin presentar un marco teórico breve sobre las estructuras metal-orgánicas (metal-organic frameworks, MOF's), sus conceptos básicos de la química reticular, dar características e información acerca de la MOF MIL-53 (Al) y el efecto del catión de  $\text{Li}^+$  para la adsorción de gases. También se presenta la hipótesis y los objetivos del trabajo de investigación.

Glosario de términos de esta sección.

$U_{Ev}$	Energía de interacción ion – cuadrupolo.
$U_{Ind}$	Energía de interacción ion – dipolo inducido.
$U_{Eu}$	Energía de interacción ion – dipolo.
$\alpha$	Polarizabilidad de la molécula.
$\mathbf{v}$	Momento cuadripolar.
$\mathbf{u}$	Momento dipolar.
$z$	Valencia del catión.
$e$	Carga del electrón
$\theta$	Ángulo entre la dirección de $r$ y los ejes de simetría del cuadrupolo o dipolo.
$r$	Distancia entre el catión y la molécula.
$\epsilon_0$	Constante de permisibilidad del vacío.
$\epsilon_r$	Permisibilidad relativa del medio.

### 2.1 Estructuras metal-orgánicas (metal-organic frameworks, MOF)

En general, las estructuras metal-orgánicas se han clasificado como polímeros de coordinación; sin embargo, dicha clasificación que no define del todo a estas estructuras ya que el término de polímero de coordinación solamente implica la



conexión del catión metálico con monómeros orgánicos por medio de enlaces de coordinación sin considerar la estructura que se obtiene finalmente [21].

Para que un polímero de coordinación pueda ser considerado como una estructura metal-orgánica, debe de cumplir las siguientes características [21]:

- Una alta fuerza de enlace que proporcione estabilidad a la estructura.
- Unidades de enlace que sean modificables por medio de síntesis orgánicas.
- Tener una geometría bien definida, por lo que deben tener una alta cristalinidad.

Al proceso de ensamblar bloques de construcción moleculares rígidos en estructuras ordenadas predeterminadas se le conoce como síntesis o química reticular [22]. Los bloques se mantienen unidos por enlaces fuertes. Un ejemplo de la energía de unión que presentan los metales en una MOF fue reportado por J. J. Du et al., donde se determina que la energía de unión del Fe en la MIL-53 (Fe) se encuentra entre 725 eV a 711 eV [23]. Una característica importante de la química reticular es mantener la integridad y rigidez de los bloques durante el proceso de construcción [22]. En este contexto el término reticular indica que las estructuras tienen forma de red [22].

Las MOF's se constituyen de dos elementos básicamente:

- Unidad de construcción primaria (Primary Building Unit, PBU) y unidad de construcción secundaria (Secondary Building Unit, SBU).
- Ligante orgánico.

La nomenclatura de PBU y SBU fue tomada de la nomenclatura de las unidades de construcción de las zeolitas [21], sin embargo, tienen ciertas diferencias. En el caso de las zeolitas, la PBU corresponde a los átomos de silicio y aluminio en coordinación tetraédrica que presentan las zeolitas, mientras que las SBU's corresponden a las estructuras que se forman al enlazarse dos o más PBU's [24]. En la Figura 6 se muestra las PBU's y un ejemplo de SBU de las zeolitas.

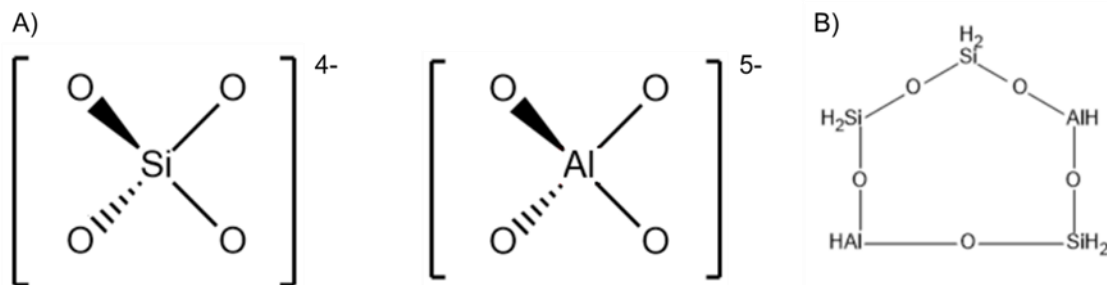


Figura 6. PBU's correspondientes a las zeolitas. B) SBU correspondiente a la Modernita [24].

En contraste, para las estructuras metal-orgánicas las PBU's y SBU's corresponden simplemente al catión metálico y a esferas de coordinación o aglomerados inorgánicos respectivamente, unidos por medio de un ligante orgánico [21, 25]. Las SBU's también se pueden referir a la geometría que define estas unidades debido a sus puntos de extensión, que corresponden a puntos en donde el ligante orgánico interactúa para formar un enlace y unirse a otra SBU [22]. La función de la SBU en las estructuras metal-orgánicas consiste en darle rigidez a la estructura como también la direccionalidad de los puntos de extensión [21, 22, 25], por otra parte, el papel del ligante consiste en la formación de la red y la aportación de algunas propiedades como es la cristalinidad y porosidad de la estructura como también propiedades específicas de acuerdo con su funcionalización (grupos funcionales presentes en el ligante) [25]. En algunos casos al cambiar de ligante se puede tener la misma topología (misma red) lo cual genera una estructura isorecticular (Isorecticular MOF, IRMOF) [22].

## 2.2 MIL-53 (Al)

La estructura metal-orgánica tereftalato de aluminio o MIL-53 (Al) fue sintetizada en el Instituto Lavoisier, Francia. Las siglas MIL corresponden a un acrónimo que significa materiales del Instituto Lavoisier (Materials Institute Lavoisier) [26].

La estructura metal-orgánica MIL-53 (Al) está construida por octaedros  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , los cuales corresponden a las SBU's de esta estructura [27], en la Figura 7 se muestra la SBU de esta estructura. Los octaedros  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  presentan cuatro

puntos de extensión en donde el ligante tereftalato puede unirse con otras SBU's, formando una estructura 2D [28], en la cual dos SBU's adyacentes están unidas tanto por el ligante orgánico como por un grupo hidroxilo conocido como el grupo  $\mu_2$ -hidroxo o simplemente  $\mu_2$ -OH [29]. En la Figura 8 se muestra la estructura MIL-53 (Al).

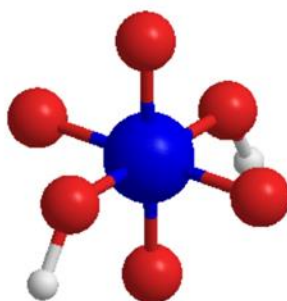


Figura 7. SBU de la estructura MIL-53 (Al). Azul-Al, rojo-O y blanco-H.

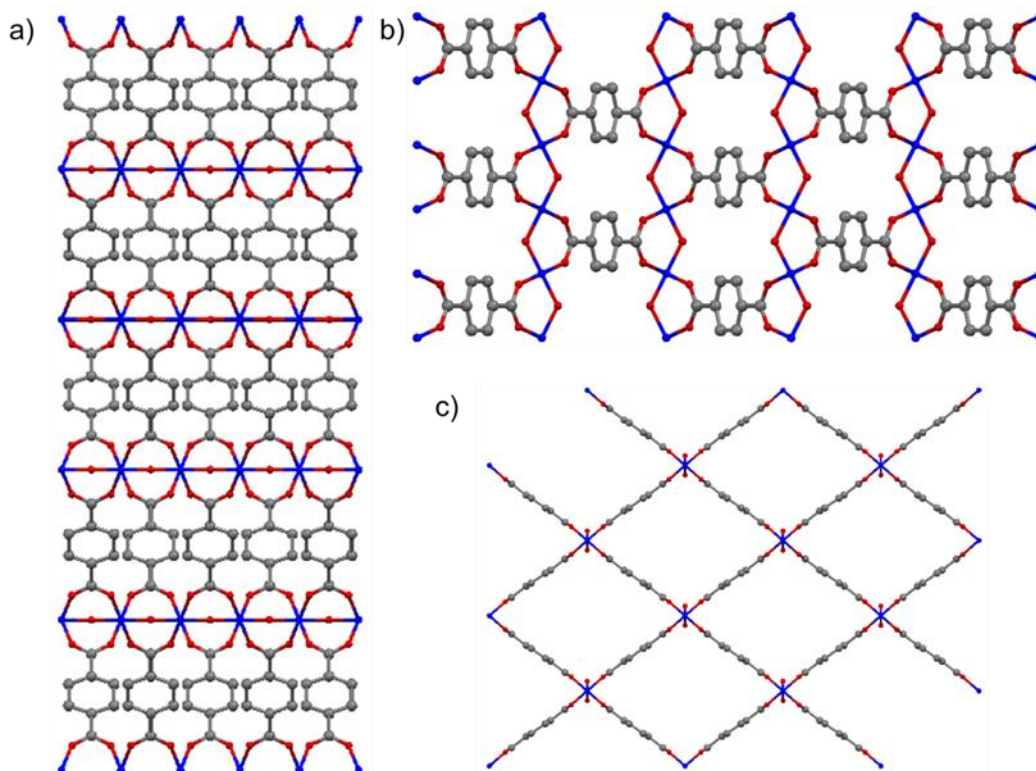
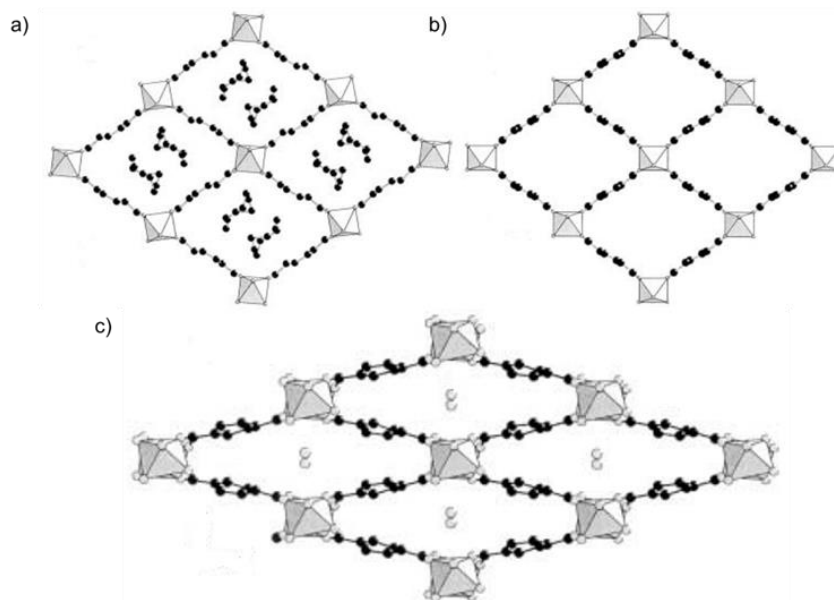


Figura 8. Estructura de la MIL-53 (Al), a) vista del plano de celda b-c, b) vista del plano de celda a-c y c) vista del plano de celda a-b. Azul-Al, rojo-O y gris-C, se omitió en esta imagen los átomos de hidrógeno correspondientes a los grupos  $\mu_2$ -hidroxo [30].

La MIL-53 (Al) presenta un fenómeno de “respiración”, es decir, al tener una molécula capaz de interactuar con la estructura; el tamaño de poro puede variar sin romperla, y al ser removida de la red el poro vuelve a su tamaño original [27, 31]. En la Figura 9 se muestra cómo cambia el tamaño del poro debido a la presencia de una molécula huésped.



*Figura 9. Efecto de “respiración” dependiendo de la molécula huésped en la estructura metal-orgánica MIL-53 (Al). a) MIL-53 (Al) as (como se sintetizó, as) con moléculas de ácido tereftálico como molécula huésped, b) MIL-53 (Al) ht (calcinada/activada, ht), c) MIL-53 (Al) lt (temperatura ambiente, lt) con moléculas de H<sub>2</sub>O del ambiente como moléculas huésped. Octaedros grises- AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, esferas negras-C y esferas grises-O [27].*

Otras características importantes de la MIL-53 (Al) es su estabilidad térmica, su estabilidad en presencia de agua y la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S entre otros gases y/o vapores. Se ha probado que esta estructura metal-orgánica puede soportar temperaturas cercanas a 500 °C [27]. En la Figura 10 se muestra la curva termogravimétrica de la MIL-53 (Al) lt.

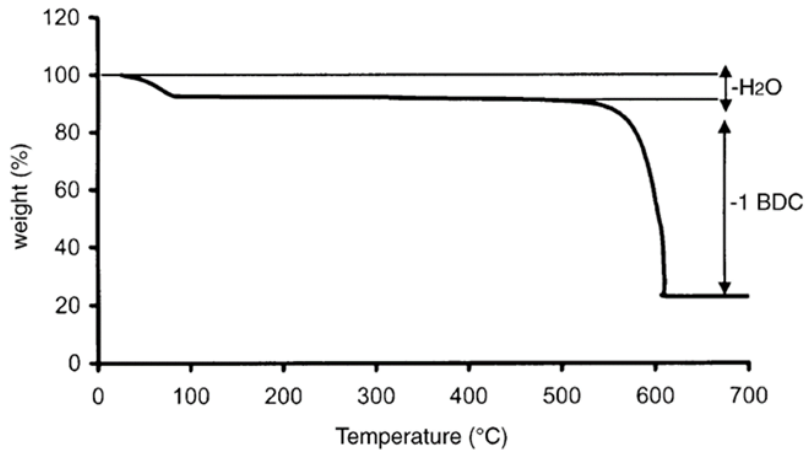


Figura 10. Curva termogravimétrica de la MIL-53 (Al) lt. BDC corresponde al ligante orgánico tereftalato [27].

La estabilidad a la presencia de agua en un material poroso se define como la capacidad del material de mantener su porosidad al estar expuesto a un ambiente húmedo [31] depende del tipo de aplicación en la que se desee emplear el material poroso. En la separación de gases se requiere que el material pueda regresar a su forma original después de cada ciclo [31]. La MIL-53 (Al) sí presenta una buena estabilidad en presencia de agua pues conserva una alta cristalinidad en un ambiente húmedo ya que en su estructura no presenta centros metálicos expuestos como sitios coordinativamente insaturados [31].

La MIL-53 (Al) muestra un comportamiento interesante respecto a la adsorción de los gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . En la Figura 11 se muestran isotermas de adsorción de metano a diferentes temperaturas; estas son esencialmente del tipo I de acuerdo con la clasificación de la UIPAC. Según A. Boutin et al., el fenómeno de histéresis que se observa solamente a las temperaturas de 196 K y 213 K se relaciona con el cambio en el tamaño del poro del material [32]. Debido a que la adsorción es un fenómeno exotérmico, se favorece a baja temperatura y resulta en una mayor interacción entre los sitios de adsorción y la molécula de metano. Otra característica interesante es que la adsorción de metano a temperatura ambiente (298 K) es baja incluso a altas presiones.

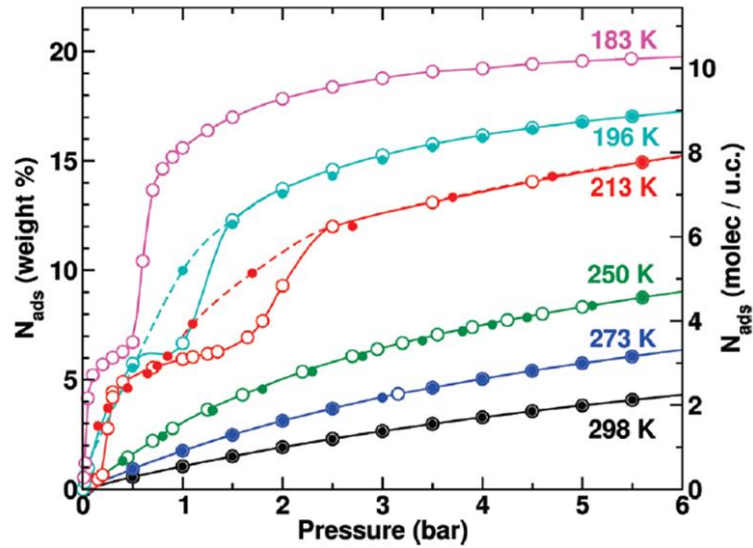


Figura 11. Isothermas de adsorción y desorción del CH<sub>4</sub> en MIL-53 (Al) en el intervalo de 0 – 6 bar para temperaturas entre 183 K y 298 K. Círculos sin relleno corresponden a la adsorción y círculos con relleno corresponden a la desorción [32].

En el mismo trabajo, por otro lado, la adsorción de CO<sub>2</sub>, cuyas isothermas se presentan en la Figura 12, presenta un efecto de “respiración” en el rango de temperaturas de 204 K a 320 K por la presencia de histéresis [32]. En comparación con lo que se reportó respecto a la adsorción de metano, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> es mayor que la de CH<sub>4</sub> a temperatura ambiente (298.15 K), lo cual indica que el CO<sub>2</sub> tiene una mayor interacción con la red, específicamente en sitio de adsorción μ<sub>2</sub>-OH [33].

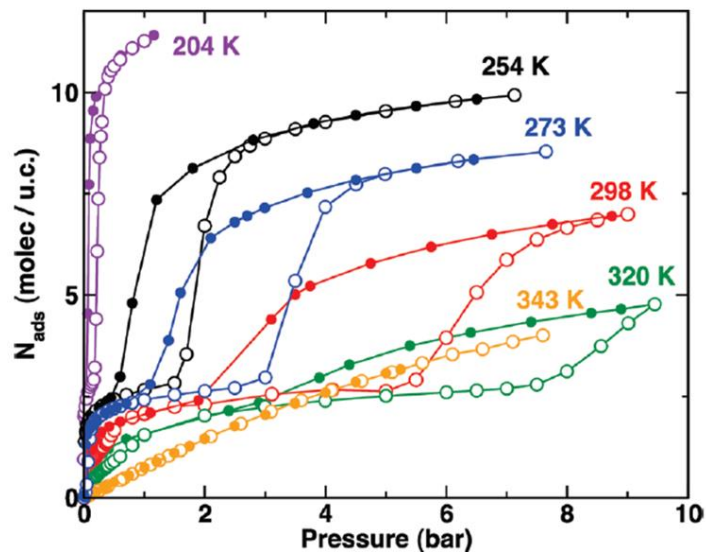


Figura 12. Isothermas de adsorción y desorción del  $\text{CO}_2$  en MIL-53 (Al) en el rango de 0 – 10 bar para temperaturas entre 204 K y 343 K, círculos sin relleno corresponde a la adsorción y círculos con relleno corresponden a la desorción [32].

Finalmente, L. Hamon et al. reportaron la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  utilizando diferentes estructuras metal-orgánicas MIL-53 (Al, Cr y Fe), en la Figura 13 se muestran las isothermas que comparan a los diferentes materiales. La adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$  usando este tipo de estructuras muestra que la MIL-53 (Al y Cr) son materiales resistentes al  $\text{H}_2\text{S}$ , mientras tanto la estructura MIL-53 (Fe) es destruida en presencia de este gas [23, 34].

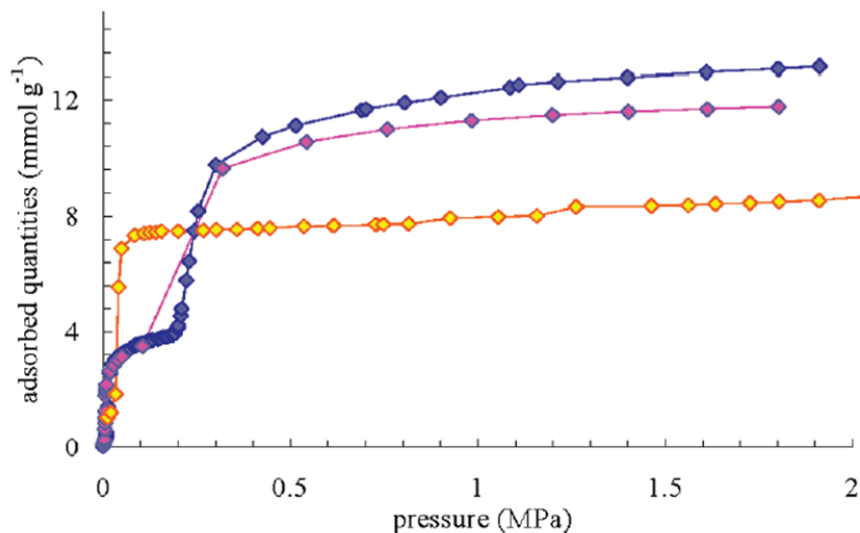


Figura 13. Isothermas de adsorción del  $\text{H}_2\text{S}$  en MIL-53 (Al, Cr y Fe) en el rango de 0 – 2 MPa a 303 K. Azul-MIL-53 (Al), rosa-MIL-53 (Cr) y amarillo-MIL-53 (Fe) [34].

Con base a la información expuesta sobre algunas de las propiedades de la MIL-53 (Al) y su comportamiento en la adsorción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S podemos concluir que es una opción adecuada para ser empleada en el mejoramiento de biogás ya que presenta resistencia en presencia de vapor de H<sub>2</sub>O y puede mejorar su capacidad de adsorción en presencia de ésta [19], su estructura se mantiene íntegra en presencia de H<sub>2</sub>S, presenta una estructura flexible y su capacidad de adsorción de CH<sub>4</sub> a temperatura ambiente es mucho menor que en el caso del CO<sub>2</sub>.

## 2.3 Efecto del catión Li<sup>+</sup> en la adsorción de gases

En la literatura se ha reportado que la incorporación de cationes metálicos como Li<sup>+</sup> tiene un efecto positivo experimentalmente, respecto a la adsorción de gases en estructuras metal-orgánicas para los gases H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> [35, 36].

Para explicar el buen comportamiento de los MOF dopados, Q. Xu et al. [37] reportan estudios teóricos sobre la introducción de cationes metálicos ajenos a la estructura de la red y proponen que esto puede mejorar significativamente la selectividad y capacidad de adsorción debido a un aumento en el potencial electrostático del material. Dependiendo del lugar en donde se encuentre el catión en la red, puede cambiar los sitios de adsorción.

Debido a la presencia de cationes metálicos, las interacciones con las moléculas presentes en el biogás son ion-cuadrupolo, ion-dipolo inducido y ion-dipolo. Las interacciones ion-cuadrupolo se dan con moléculas como el CO<sub>2</sub>, cuya interacción entre el campo eléctrico producido por el catión y el cuadrupolo está dada por la ecuación [38]:

$$U_{Ev} = - \frac{\alpha \nu z e (3 \cos^2 \theta - 1)}{4 r^3 (4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r)} \quad 1$$

Dónde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula,  $\nu$  es el momento cuadripolar,  $z$  es la valencia del catión,  $e$  es la carga del electrón,  $r$  es la distancia entre el catión y la molécula adsorbida,  $\epsilon_0$  es la constante de permisibilidad del vacío,  $\epsilon_r$  es la



permisibilidad relativa del medio y  $\theta$  es el ángulo entre la dirección de  $r$  y los ejes de simetría del cuadrupolo [38].

Por otra parte, las interacciones ion-dipolo inducido se dan con moléculas no cargadas como es el caso del  $\text{CH}_4$ , cuya interacción está dada por la siguiente ecuación [39]:

$$U_{\text{Ind}} = -\frac{\alpha (z e)^2}{2 r^4 (4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r)^2} \quad 2$$

En el caso de moléculas como el  $\text{H}_2\text{S}$  que presentan momentos dipolares la interacción está dada por [39]:

$$U_{\text{Eu}} = -\frac{\alpha \mathbf{u} z e \cos \theta}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad 3$$

Donde  $\mathbf{u}$  es el momento dipolar de la molécula.

En la literatura ya se tiene reportado el efecto de agregar cationes  $\text{Li}^+$  en la estructura de la MIL-53 (Al) en la adsorción de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) [35], en donde se logró mejorar la capacidad de adsorción de dicho gas, sin embargo, hay poca información experimental en el efecto del dopaje de la MIL-53 (Al) con cationes  $\text{Li}^+$  para mejorar la adsorción de otros gases como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , por lo que la aportación principal del presente trabajo es proporcionar evidencia e información experimental del efecto de dicho dopaje.

## 2.4 Hipótesis

Al modificar el potencial electrostático de la MIL-53 (Al) por medio de la adición de cationes  $\text{Li}^+$ , aumenta la capacidad de adsorción del material para los gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CH}_4$ .

## 2.5 Objetivos

General:

Analizar la capacidad de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y CH<sub>4</sub> presente en corrientes de biogás utilizando la MOF MIL-53 (Al) comercial (Basolite® A100) dopada con cationes Li<sup>+</sup>.

Particulares:

- Síntesis del adsorbente Li-MIL-53 (Al)
  - Demostrar que la estructura de la MIL-53 (Al) se conserva después del proceso de impregnación.
  - Determinar la cantidad de Li presente en la muestra.
  - Mostrar el efecto que tiene el Li en el área específica del material.
- Adsorción de gases
  - Evaluar la capacidad de adsorción de los materiales con y sin dopaje para CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y CH<sub>4</sub>.
  - Resolver las ecuaciones de continuidad que modelen el sistema de adsorción y representen los datos experimentales para determinar los valores del coeficiente de difusión molecular y las constantes de la isoterma de Langmuir.
- Sitios de adsorción
  - Determinar que sitios presentan una mayor interacción con las moléculas adsorbidas.
  - Estimar (este verbo en más parecido a valorar) la posición del catión de Li en la estructura de la MOF.

### 3 Procedimiento experimental y modelamiento

En esta sección se describirán los procedimientos empleados para la síntesis de la Li-MIL-53 (Al), la operación del sistema de adsorción, las caracterizaciones fisicoquímicas y las bases teóricas que permitan modelar los fenómenos físicos y químicos que se presentan en el proceso de adsorción. A partir de esta sección en adelante a la Basolite® A100 se le denominará MIL-53 (Al) y al material dopado Li-MIL-53 (Al).

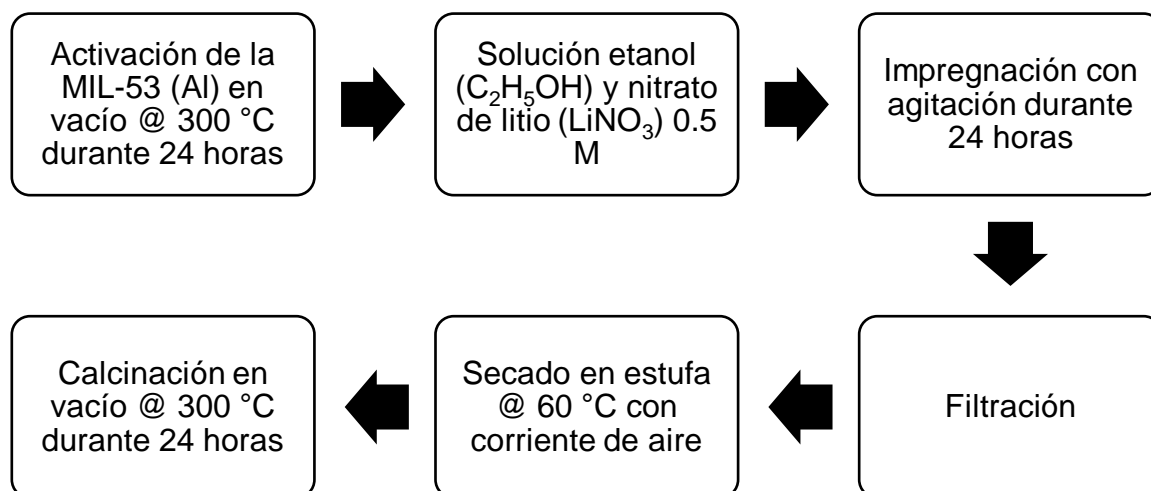
Glosario de términos de esta sección.

P	Presión, bar.
R	Constante de gas ideal, bar m <sup>3</sup> / kgmol K.
T	Temperatura, K.
V	Volumen molar, m <sup>3</sup> / kgmol.
a	Parámetro de fuerzas de atracción, bar m <sup>6</sup> / kgmol <sup>2</sup>
b	Parámetro de propiedades estructurales, m <sup>3</sup> / kgmol.
u	Primer parámetro de la ecuación de estado cúbica.
w	Segundo parámetro de la ecuación de estado cúbica.
q <sub>eq,i</sub>	Cantidad adsorbida al equilibrio del componente i, kgmol de adsorbato / kg de adsorbente.
Q <sub>L,i</sub>	Capacidad máxima correspondiente a la monocapa del componente i, kgmol de adsorbato / kg de adsorbente.
K <sub>eq,i</sub>	Constante de equilibrio de adsorción del componente i, m <sup>3</sup> / kgmol.
C <sub>i</sub>	Concentración en la fase gas del componente i, kgmol por m <sup>3</sup> .
t	Tiempo, s.
v <sub>z</sub>	Velocidad en dirección z, m / s.
z	Longitud, m.
D <sub>L,i</sub>	Coficiente de dispersión axial correspondiente al componente i, m <sup>2</sup> / s.
ρ <sub>b</sub>	Densidad del material, en kg / m <sup>3</sup> .
ε	Fracción de espacio vacío del lecho.

$q_i$	Cantidad adsorbida, kgmol de adsorbato / kg de adsorbente.
$r_p$	Radio de partícula, m.
$k_{m_i}$	Coefficiente de transferencia de masa del componente i, m / s.
$D_{m_i}$	Coefficiente de difusión molecular del componente i, $m^2 / s$ .
$d_p$	Diámetro de partícula, m.
$\nu$	Coefficiente de transferencia de momentum (viscosidad cinemática), $m^2 / s$
L	Longitud total de lecho, m.

### 3.1 Síntesis de la estructura metal-orgánica Li-MIL-53 (Al)

La síntesis de la MOF MIL-53 (Al) modificada con Li se llevó a cabo implementando el procedimiento reportado por M. Kubo et al. [35] utilizando las instalaciones de la UNICAT como se describe a continuación:



La activación y la calcificación se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics VacPrep 061 Simple Degas System.

Los reactivos utilizados fueron adquiridos de la marca Sigma-Aldrich en el caso del etanol anhidro con un 95% de pureza y de la MIL-53 (Al). El nitrato de litio fue adquirido de la marca J. T. Baker con un 97.2% de pureza.

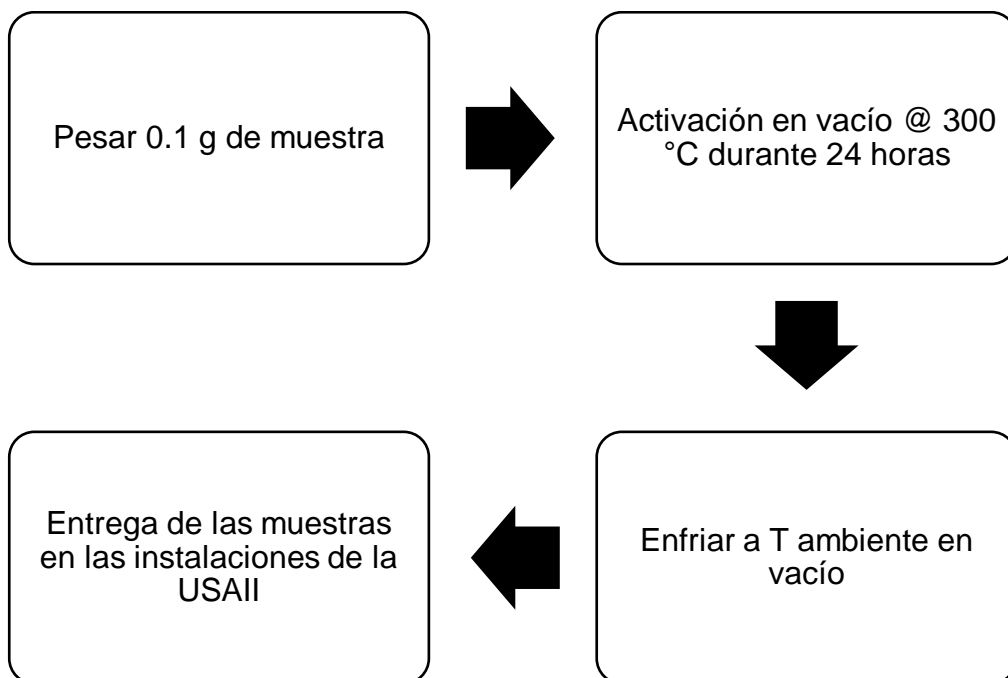
### **3.2 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)**

La espectroscopía de absorción atómica se llevó a cabo en las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII), las muestras caracterizadas por esta técnica fueron la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al), con el objetivo de calcular la cantidad de Li que se impregnó en la Li-MIL-53 (Al). Las muestras no siguieron ningún tipo de pretratamiento, simplemente se pesaron 0.1 g de las muestras sólidas.

A todas las muestras se les analizó la cantidad de Al y de Li que presentan. El equipo utilizado para el análisis es un espectrofotómetro de absorción atómica SpectraAA 220 Marca Varian.

### **3.3 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)**

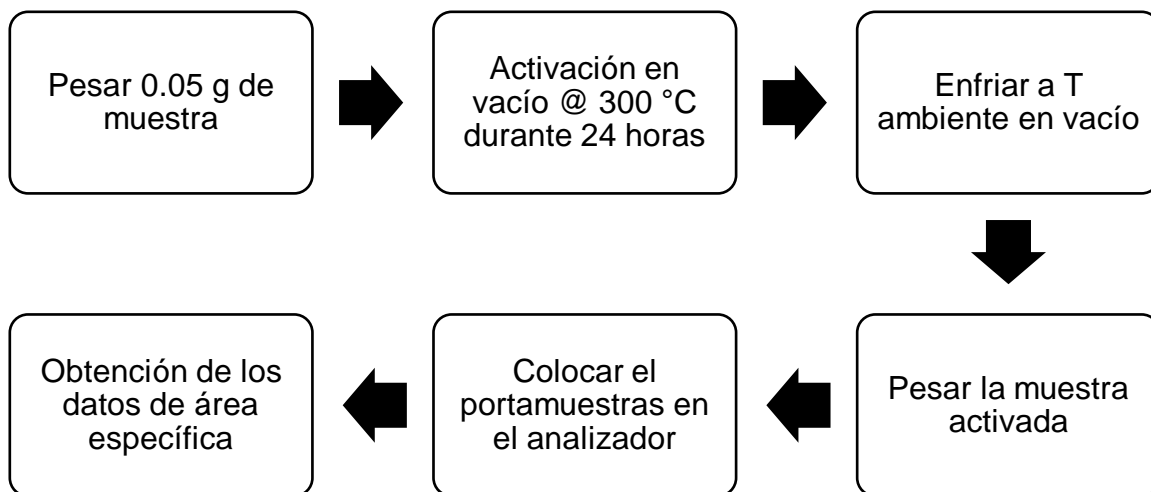
La difracción de rayos X se llevó a cabo en las instalaciones de la USAII, las muestras caracterizadas por esta técnica fueron la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) antes de cualquier tipo de adsorción con el fin de obtener información sobre su cristalinidad y estructura. La muestra fue pretratada de acuerdo con el siguiente procedimiento:



Todas las muestras fueron analizadas en intervalo de  $5^\circ$  a  $40^\circ$  del ángulo de refracción con una velocidad de  $0.583^\circ$  por minuto ( $35^\circ$  por hora). La radiación utilizada corresponde a la de Cu ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). El equipo utilizado es un difractómetro de rayos X modelo D8 Advance Davinvi.

### 3.4 Fisisorción de nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ )

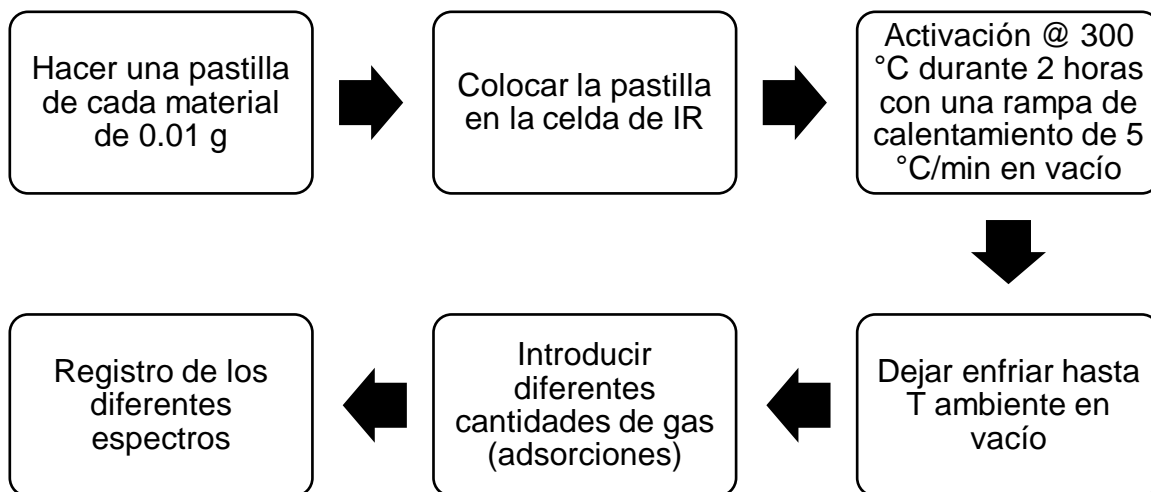
La fisisorción de  $\text{N}_2$  se realizó en las instalaciones de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), las muestras caracterizadas por esta técnica fueron la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) a temperatura de nitrógeno líquido ( $77 \text{ K}$ ) y posteriormente se le suministró diferentes cantidades de  $\text{N}_2$  con el objetivo de obtener información sobre el área superficial de la MIL-53 (Al) y el efecto del Li sobre esta propiedad. La muestra fue pretratada de acuerdo con el siguiente procedimiento:



La activación de las muestras se realizó en un equipo Micromeritics Vac Prep 061 Simple Degas System, y el análisis de fisisorción de nitrógeno en un analizador automático Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer.

### **3.5 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se realizó en las instalaciones de la UNICAT, las muestras caracterizadas por esta técnica fueron la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) a temperatura ambiente. Se llevaron a cabo adsorciones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S con el fin de identificar el sitio de adsorción de estos gases en la MIL-53 (Al) y el efecto del Li sobre la adsorción de estos gases. El procedimiento que se realizó es el siguiente:



El equipo utilizado es un espectrómetro de FTIR Nicolet 6700 de la marca Thermo Scientific.

### 3.6 Espectroscopía de resonancia magnética (NMR)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) se llevó a cabo en las instalaciones de la USAII, las muestras caracterizadas por esta técnica fueron la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al), con el objetivo de estimar la posición del catión de Li en la estructura de la Li-MIL-53 (Al).

El equipo empleado es un espectrómetro de RMN de 9.4 T marca Varian modelo VNMRS con una sonda Brad Band para RMN de sólidos (4mm) de dos canales de radiofrecuencia (1H/19F) (31P/15N).

### 3.7 Adsorción de gases en un proceso continuo

La adsorción de gases se llevó a cabo en un sistema en continuo construido en la UNICAT, en la Figura 14 se presenta un diagrama de flujo de proceso (DFP) simplificado del sistema.



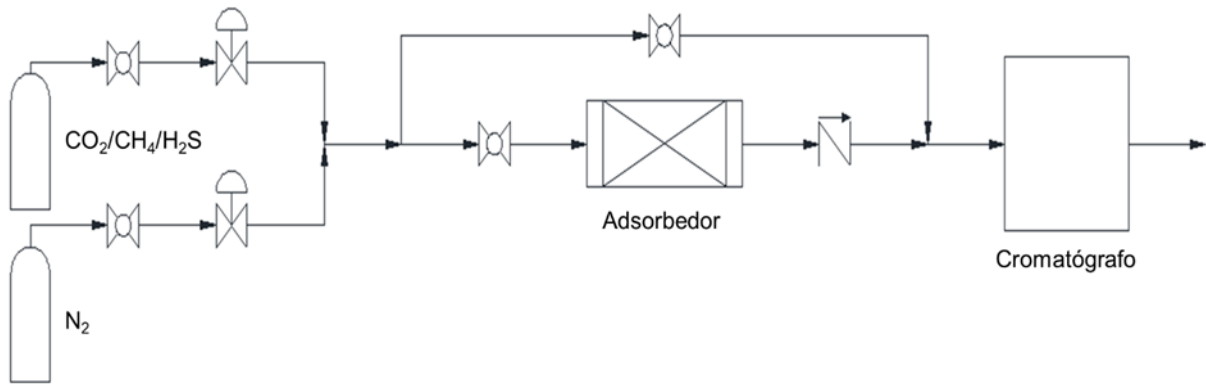
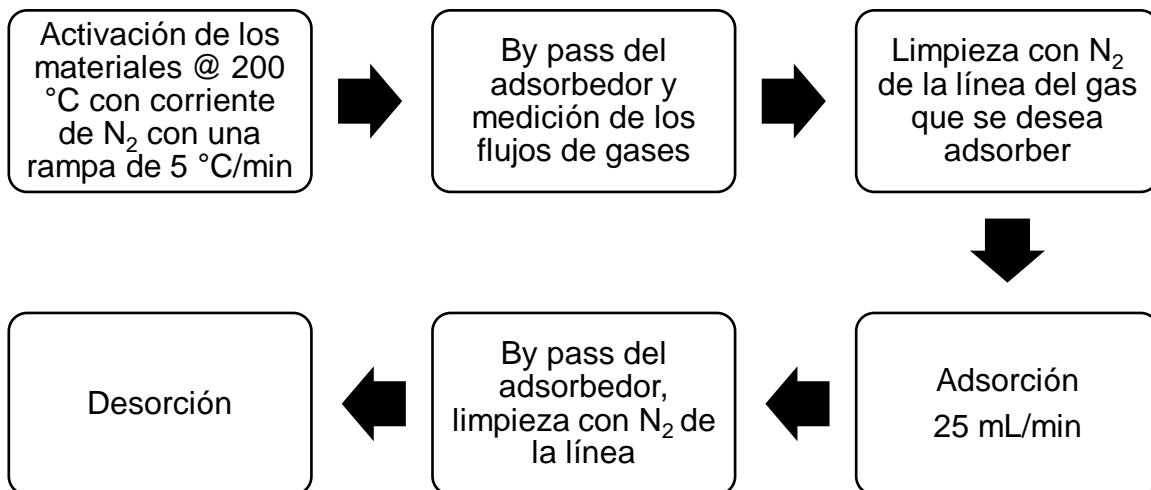


Figura 14. DFP simplificado del sistema de adsorción.

El procedimiento para la realización de la adsorción de gases a diferentes concentraciones se menciona a continuación:



Para poder realizar una cuantificación adecuada de las cantidades adsorbidas de los diferentes gases utilizados, se requiere realizar un modelo que considere los fenómenos físicos y químicos que se presentan en el proceso de adsorción. Para lograr una representación lo más cercana posible a los datos experimentales se considera la no idealidad de la fase fluida y los balances de masa de las fases fluida y sólida.

### 3.8 Ecuación de estado Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)

Una ecuación de estado (equation of state, EOS) es una relación algebraica entre la presión, la temperatura y el volumen molar [40]. Entre las EOS más utilizadas para la predicción de propiedades de las fases líquida y vapor son las ecuaciones cúbicas, las cuales tienen la característica que pueden predecir de forma cualitativa el comportamiento de un gas y un líquido por medio de una expresión relativamente sencilla [41]. La forma general de las EOS cúbicas es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + u b V + w b^2} \quad 4$$

Dónde P es la presión en bar, R es la constante de gas ideal en bar m<sup>3</sup> por kgmol K, T es la temperatura en K, V es el volumen molar en m<sup>3</sup> por kgmol, a es un parámetro de la ecuación cúbica que relaciona las fuerzas de atracción en bar m<sup>6</sup> por kgmol<sup>2</sup>, b es el segundo parámetro de la EOS que se relaciona con las propiedades estructurales de la molécula, en otras palabras, es el volumen excluido de un mol de partículas el cual se relaciona con el tamaño de la molécula en m<sup>3</sup> por kgmol [42, 43]. Los parámetros u y w son independientes de la molécula y dependen de la EOS que se desea utilizar y son adimensionales [40, 41].

Entre las diversas EOS cúbicas que se encuentran en la literatura, una de las más utilizadas es la ecuación Peng-Robinson-Stryjek-Vera (EOS PRSV), donde [43, 44]:

$$u = 2$$

$$w = -1$$

Lo que la ecuación 4 queda como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad 5$$

### 3.9 Isotherma de Langmuir

Al igual que en el caso de las EOS, existe una gran variedad de modelos que describen el fenómeno de adsorción. De acuerdo con la literatura [32] la adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> usando como adsorbente la MIL-53 (Al) se puede describir adecuadamente por medio del modelo de Langmuir. Para el modelo de Langmuir se tienen ciertas consideraciones importantes [45]:

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

El modelo de Langmuir es representado como [45, 46]:

$$q_{eq_i} = \frac{Q_{L_i} K_{eq_i} C_i}{1 + K_{eq_i} C_i} \quad 6$$

Donde  $q_{eq_i}$  es la cantidad adsorbida al equilibrio en kgmol de adsorbato por kg de adsorbente,  $Q_{L_i}$  es la capacidad máxima correspondiente a la monocapa en kgmol de adsorbato por kg de adsorbente,  $K_{eq_i}$  es la constante de equilibrio de adsorción en m<sup>3</sup> por kgmol y  $C_i$  es la concentración en la fase gas del componente i en kgmol por m<sup>3</sup>. La ecuación 6 representa el modelo de Langmuir correspondiente a la adsorción de un componente puro.

### 3.10 Ecuación de continuidad

Para un interés industrial de cualquier material con el objetivo de separar una mezcla de gases, se tiene que describir adecuadamente un sistema en continuo. Para cualquier tipo de proceso se tienen que cumplir las ecuaciones conservativas, es decir, el balance de momentum, energía y masa. Para el modelamiento del adsorbedor se plantearon las siguientes suposiciones:

- Propiedades constantes (densidad ( $\rho$ ), viscosidad ( $\mu$ ) y coeficientes moleculares ( $D_m$ )).
- Proceso isotérmico, esto implica que no se considera la ecuación de energía debido a que la temperatura se considera constante.
- Velocidad del fluido constante, lo que conlleva que todos los términos relacionados con una derivada del vector de velocidad son iguales a cero en el balance de momentum.
- Dado que la longitud de la cama de adsorbente es corta, la caída de presión se considera despreciable, con esto y la tercera se puede ignorar el balance de momentum.
- La transferencia de masa se puede describir por medio de la ley de Fick.
- Proceso unidireccional.
- Partículas de sólido con geometría esférica.
- La adsorción se puede describir por el modelo de Langmuir.

Debido a que el balance de momentum y energía no se consideran debido a las consideraciones postuladas, la única ecuación de conservación que describirá el comportamiento del adsorbedor es la ecuación de continuidad.

El balance de masa para la fase fluida es el siguiente [47, 48, 49, 50]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{L_i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_b \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad 7$$

Dónde:  $\varepsilon$  es la fracción de espacio vacío del lecho,  $v_z$  es la velocidad en dirección  $z$  en m por s,  $C_i$  es la concentración del componente  $i$  en la fase fluida en kgmol por  $m^3$ ,  $t$  es el tiempo,  $z$  es la longitud,  $D_{L_i}$  es el coeficiente de dispersión axial correspondiente al componente  $i$  en  $m^2$  por s,  $\rho_b$  es la densidad del material en kg por  $m^3$  y  $q_i$  es la cantidad adsorbida en kgmol de adsorbato por kg de adsorbente. El término dinámico correspondiente a la cantidad adsorbida se puede aproximar a una fuerza motriz lineal, lo cual se representa como [48, 50]:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3}{r_p} k_{m_i} (q_{eq_i} - q_i) \quad 8$$

Dónde  $r_p$  es el radio de partícula en m,  $k_{m_i}$  es el coeficiente de transferencia de masa en m por s y  $q_{eq_i}$  es la cantidad adsorbida al equilibrio en kgmol de adsorbato por kg de adsorbente, es decir, este término es igual al modelo seleccionado que represente la adsorción, en este caso el modelo de Langmuir, por lo que la ecuación obtiene la siguiente forma:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3}{r_p} k_{m_i} \left( \frac{Q_{L_i} K_{eq_i} C_i}{1 + K_{eq_i} C_i} - q_i \right) \quad 9$$

Para determinar el coeficiente de dispersión axial y el coeficiente de transferencia de masa se utilizaron las siguientes correlaciones [47, 48, 51, 52]:

$$D_{L_i} = 0.73 D_{m_i} + \frac{0.5 v_z d_p}{1 + 9.49 \frac{D_{m_i}}{v_z d_p}} \quad 10$$

$$k_{m_i} = 1.17 v_z \left( \frac{d_p v_z}{\nu} \right)^{-0.42} \left( \frac{D_{m_i}}{\nu} \right)^{\frac{2}{3}} \quad 11$$

Dónde  $D_{m_i}$  es el coeficiente de difusión molecular en  $m^2$  por s,  $d_p$  es el diámetro de partícula en m y  $\nu$  es el coeficiente de transferencia de momentum en  $m^2$  por s (viscosidad cinemática).

### 3.11 Condiciones de frontera

Las ecuaciones 7 y 9 son un sistema de ecuaciones diferenciales parciales que para su resolución se requieren dos condiciones iniciales y dos condiciones de frontera.

Como condiciones iniciales tenemos [48, 49, 50]:

$$t = 0; \quad 0 \leq z \leq L; \quad C_i = 0 \quad 12$$

$$t = 0; \quad 0 \leq z \leq L; \quad q_i = 0 \quad 13$$

La primera condición de frontera es [49, 50, 53]:

$$z = 0; \quad t > 0; \quad C_i = C_{i0} + \varepsilon \frac{D_{Li}}{v_z} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad 14$$

La segunda condición de frontera es [48, 49, 50]:

$$z = L; \quad t > 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad 15$$

## 4 Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones y de las adsorciones realizadas para la MIL-53 (Al) y la Li-MIL-53 (Al). Primero se exponen los resultados correspondientes a la caracterización de difracción de rayos X con el objetivo de determinar si el proceso de dopaje afecta la estructura cristalina de la MIL-53 (Al); posteriormente se presentan los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción atómica para cuantificar la cantidad de Li que se encuentra en el material dopado. Una vez determinada la cantidad de Li, se presentan los resultados de la adsorción de  $N_2$  con el fin de observar si existe algún cambio significativo en el área superficial aparente. Consecuentemente, se presentan los resultados de la caracterización de la superficie del material, determinación del (de los) sitio(s) de adsorción de  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2S$ , y el análisis de estabilidad de la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) por medio de la caracterización de espectroscopía de infrarrojo; una vez ya probado el efecto de los cationes  $Li^+$  por medio de la última caracterización mencionada, se trata de determinar la ubicación del catión  $Li^+$  en la estructura utilizando resonancia magnética nuclear. Finalmente, caracterizados ambos materiales, se cuantificó la cantidad adsorbida de los diferentes gases empleados en un adsorbedor empacado por medio del modelamiento del sistema y el ajuste del modelo matemático a datos experimentales, obteniendo como resultados adicionales los parámetros de la isoterma de Langmuir y del coeficiente de difusión molecular para cada una de las condiciones de operación.

### Glosario de términos

$q_{eq_i}$	Cantidad adsorbida al equilibrio del componente $i$ , kgmol de adsorbato / kg de adsorbente.
$Q_{L_i}$	Capacidad máxima correspondiente a la monocapa del componente $i$ , kgmol de adsorbato / kg de adsorbente.
$K_{eq_i}$	Constante de equilibrio de adsorción del componente $i$ , $m^3$ / kgmol.
$C_i$	Concentración en la fase gas del componente $i$ , kgmol por $m^3$ .

$t$	Tiempo, s.
$v_z$	Velocidad en dirección z, m / s.
$z$	Longitud, m.
$D_{L_i}$	Coeficiente de dispersión axial correspondiente al componente i, m <sup>2</sup> / s.
$\rho_b$	Densidad del material, en kg / m <sup>3</sup> .
$\varepsilon$	Fracción de espacio vacío del lecho.
$q_i$	Cantidad adsorbida, kgmol de adsorbato / kg de adsorbente.
$r_p$	Radio de partícula, m.
$k_{m_i}$	Coeficiente de transferencia de masa del componente i, m / s.
$x_i$	Concentración adimensional del componente i.
$\tau$	Tiempo adimensional.
$\lambda$	Longitud adimensional.
$\alpha^*$	Coeficiente del término difusivo adimensional.
$\beta^*$	Coeficiente del término fuente adimensional.
$y_i^*$	Cantidad adsorbida adimensional del componente i.
$\gamma^*$	Coeficiente relacionado con la transferencia de masa adimensional.
$\delta^*$	Primer coeficiente de adsorción adimensional.
$\zeta^*$	Segundo coeficiente de adsorción adimensional.

*\*Vea más detalles en la sección de “Adimensionalización de las ecuaciones de continuidad y de las condiciones iniciales y de frontera”.*

## 4.1 Estructura cristalina

Una de las características importantes de los MOF es su alta cristalinidad, por lo que ésta no debe verse comprometida al someter el material a alguna modificación post síntesis o en su uso para alguna aplicación. En la Figura 15 se muestra la comparación de los difractogramas experimental en diferentes fases, donde se denomina *MIL-53 (Al)*as a la estructura obtenida directamente de la síntesis, *MIL-53 (Al)ht* a la estructura después de ser activada y *MIL-53 (Al)lt* a la estructura



hidratada, es decir, con H<sub>2</sub>O adsorbida a temperatura ambiente; y todos ellos contra el teórico de la MIL-53 (Al) [30].

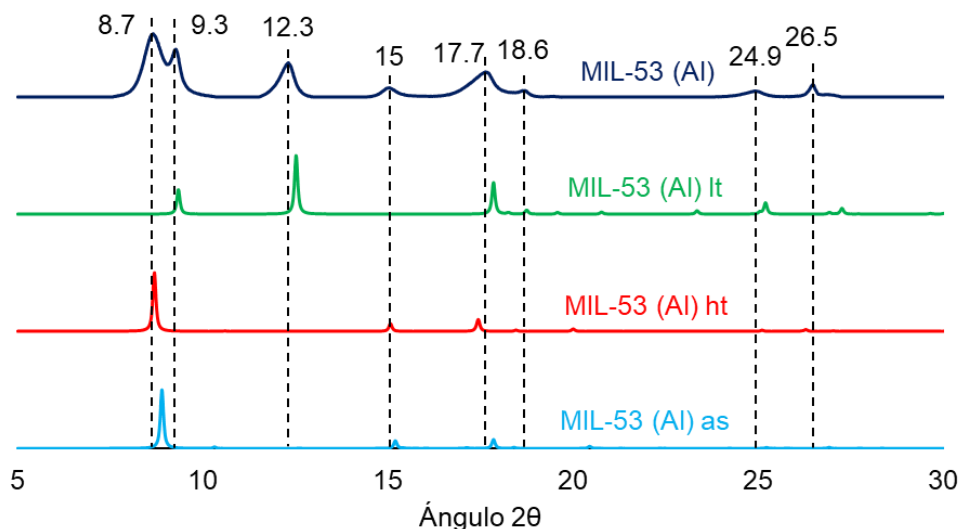


Figura 15. Difractogramas experimentales y de la información cristalográfica (simulación) (CIF).

Como podemos observar en el resultado experimental, la muestra comercial MIL-53 (Al) está compuesta por dos fases, una correspondiente a la MIL-53 (Al)ht y otra a la MIL-53 (Al)It. La MIL-53 (Al)ht está conformada por un sistema cristalino ortorrómbico, mientras que la MIL-53 (Al)It por uno monoclinico [27]. Se consideran como señales principales las que se presentan en el intervalo de 2θ de 5° a 30°. En la Tabla 4 se muestran los planos correspondientes a cada una de las señales observadas en la MIL-53 (Al).

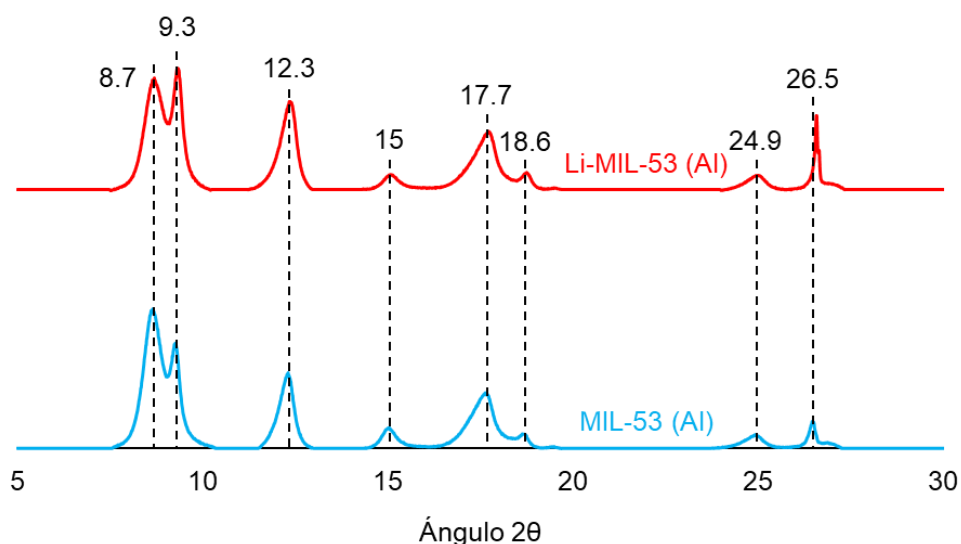
Tabla 4. Planos correspondientes a los diferentes ángulos de difracción para MIL-53 (Al).

Ángulo de difracción (2θ)	Sistema cristalino	Plano (h, k, l)
8.7	Ortorrómbica	(0, 1, 1)
9.3	Monoclínica	(2, 0, 0)
12.3	Monoclínica	(1, 1, 0)
15	Ortorrómbica	(1, 0, 1)
17.7	Ortorrómbica	(0, 2, 2)

17.7	Monoclínica	$(1, 1, \bar{1})$
18.6	Monoclínica	$(2, 0, 1)$
24.9	Monoclínica	$(3, 1, 1)$
26.5	Monoclínica	$(5, 1, 0)$

La existencia de ambas fases MIL-53 (Al)ht y MIL-53 (Al)lt sugiere que a pesar de haber sido pretratada la muestra antes de realizar la caracterización, ésta se logró continúa hidratada.

En la Figura 16 se presentan los difractogramas de la MIL-53 (Al) con y sin litio (Li-MIL-53 (Al)). Se observa que en todos los casos las señales se encuentran en el mismo ángulo de difracción, por lo que podemos concluir que el proceso de dopaje no destruye a la MIL-53 (Al). Sin embargo, sí se observan diferencias en la intensidad y pequeños desplazamientos en algunos picos.



*Figura 16. Difractogramas experimentales de MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al).*

La Li-MIL-53 (Al) presenta cambios de intensidad como también desplazamiento en algunas de las señales obtenidas. Esto se atribuye a que posiblemente al incorporar Li por lo que las bandas se van acercando más a la posición de las señales

correspondientes a la fase MIL-53 (Al)It, es decir contiene una mayor cantidad de agua.

## **4.2 Cantidad de Li presente en Li-MIL-53 (Al)**

Una vez ya demostrado que el proceso de impregnación utilizado no modifica la estructura del material se tiene que determinar la cantidad de litio que se impregnó realmente en el material.

Por medio de la técnica de espectroscopía de absorción atómica se determinó que la relación molar que se obtuvo de la impregnación es 0.1 gmol de Li por gmol de Al (0.21% m/m).

## **4.3 Área específica superficial aparente**

Debido a que las estructuras metal-orgánicas son materiales que tienen altas áreas superficiales, el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) solo nos da una aproximación del área superficial, por lo que a las áreas determinadas por este método se les denomina área superficial aparente. Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno molecular se determinaron las áreas superficiales aparentes de los materiales e identificar el efecto sobre esta propiedad por el dopaje con litio. En la Figura 17 se muestra la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> para ambos materiales.

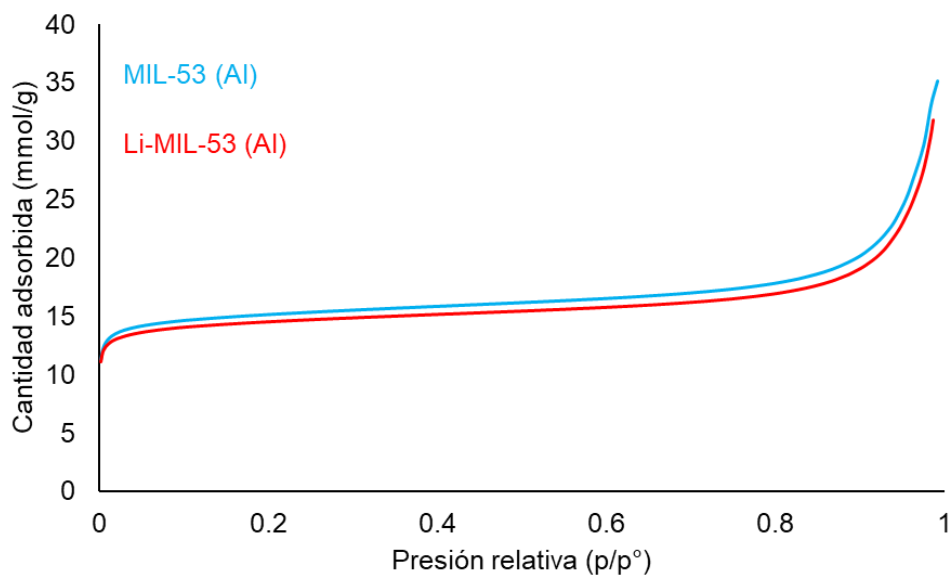


Figura 17. Isotermas de adsorción de  $N_2$  de MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) @  $T = 77$  K.

En la Figura 17, se aprecia de acuerdo con la forma de las isotermas, que ambos materiales presentan un comportamiento típico de un sistema microporoso. Las áreas superficiales aparentes obtenidas con el método BET del material sin modificar y dopado con Li son  $1070 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $1036 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente, disminuyendo sólo un 3.2%, lo que indica que la adición de litio prácticamente no modifica esta propiedad.

#### 4.4 Identificación del sitio de adsorción y el efecto de los cationes $\text{Li}^+$ en el sitio de adsorción

Una vez demostrado que el proceso de dopaje con litio no afecta la estructura de la MIL-53 (Al) y que el área superficial aparente prácticamente no se modifica, se buscará identificar el(los) sitio(s) de adsorción para  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  presente(s) en la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al).

La Figura 18 muestra, en la zona de interés ( $2700 \text{ cm}^{-1} - 3800 \text{ cm}^{-1}$ ), los espectros IR de MIL-53 (Al) con y sin litio después del proceso de activación. La banda en  $3707 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento O-H asociado a grupos

hidroxilo cuando el poro se encuentra cerrado o estrecho [54, 55], específicamente al sitio  $\mu_2$ -OH, el cual se ha reportado es el sitio de adsorción para  $\text{CO}_2$  [33, 54]; también se aprecia un hombro pequeño en  $3710\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde a los sitios  $\mu_2$ -OH pero en donde el poro se encuentra abierto [54, 55]. La banda en  $3070\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de estiramiento C-H del anillo aromático presente en el ligante orgánico.

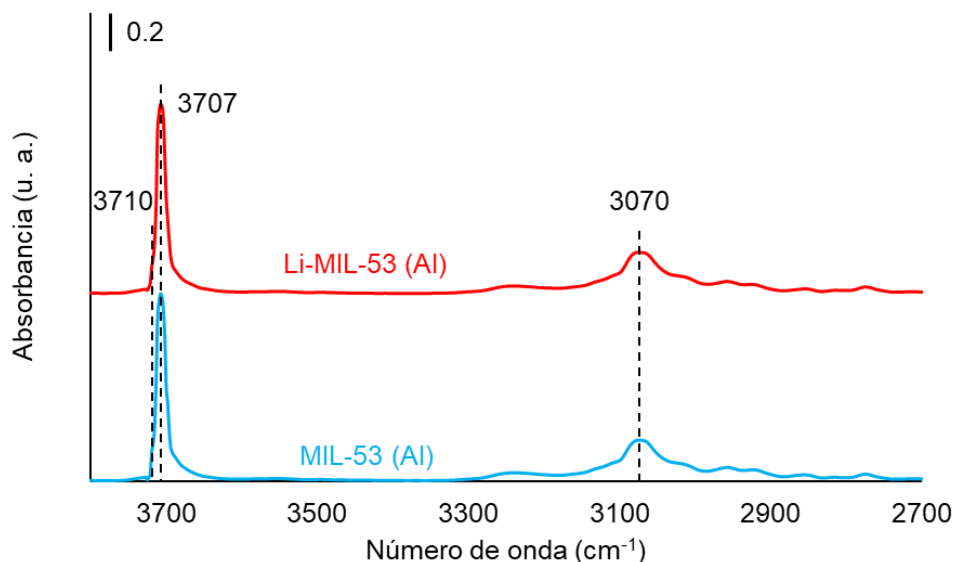


Figura 18. Espectros IR después de activación de MIL-53 y Li-MIL-53 @  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h en vacío.

Con el fin de tratar de identificar el sitio responsable de adsorción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  se introdujeron concentraciones crecientes de cada molécula a temperatura ambiente. Es importante mencionar que en las secciones siguientes solamente se presentarán espectros resta con el fin de poder analizar el efecto del catión  $\text{Li}^+$  en la adsorción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### 4.4.1 Adsorción de $\text{CO}_2$

La adsorción de  $\text{CO}_2$  se da en sitios básicos y ácidos por lo que se le considera como un compuesto anfotérico. Los sitios de adsorción superficiales pueden ser grupos hidroxilo, oxígeno y cationes coordinativamente insaturados.

En la Figura 19 se presentan los espectros resta (espectro IR con CO<sub>2</sub> adsorbido menos espectro IR después de activación) en la región correspondiente a las vibraciones de estiramiento O-H y C=O obtenidos durante la adsorción de CO<sub>2</sub> en MIL-53.

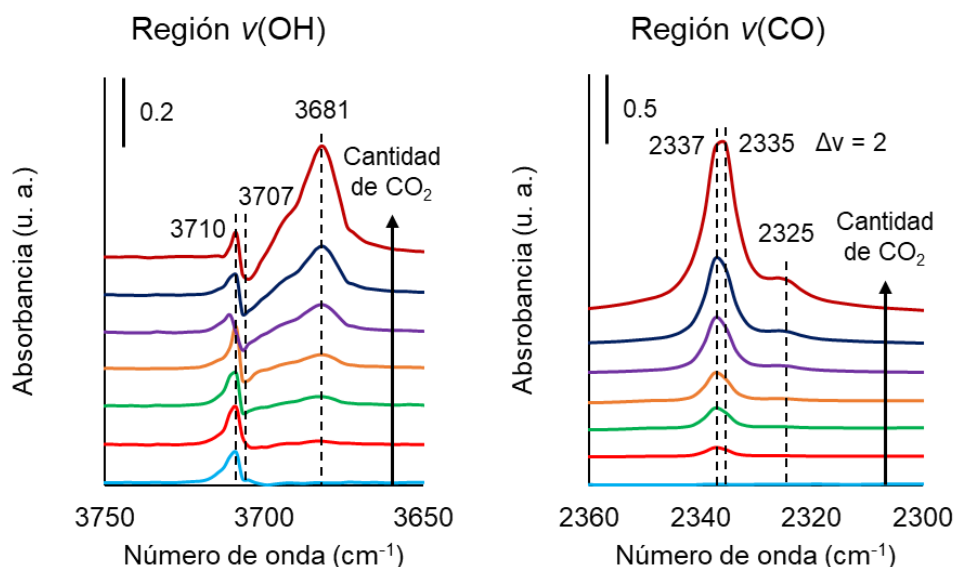


Figura 19. Espectros IR resta con CO<sub>2</sub> adsorbido en MIL-53 (AI). Activación @ T = 300 °C durante 2 horas en vacío. De 0.266 a 13.4 torr de CO<sub>2</sub>.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la adsorción de CO<sub>2</sub> en la región donde aparece la vibración de estiramiento C=O, Figura 19, se observa cómo va creciendo la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de estiramiento C=O (2337 cm<sup>-1</sup>) con las dosis de gas introducidas en la celda, lo que indica que se tiene CO<sub>2</sub> adsorbido en la muestra MIL-53 (AI). También con el aumento de la concentración del gas se tiene un ligero desplazamiento del máximo de la banda IR (2 cm<sup>-1</sup>) y simultáneamente comienza a aparecer una banda adicional en 2325 cm<sup>-1</sup>, indicando que a altas concentraciones de gas se tienen interacciones entre moléculas de CO<sub>2</sub> o generación de dímeros [56, 57].

En la región de alta frecuencia (3650 cm<sup>-1</sup> - 3750 cm<sup>-1</sup>) observamos que la interacción del sitio μ<sub>2</sub>-OH con la molécula de CO<sub>2</sub> es débil, ya que, a pesar de haber aumentado la concentración del gas, la banda correspondiente al grupo hidroxilo (3707 cm<sup>-1</sup>) no disminuye proporcionalmente con el aumento de la banda en 3681

$\text{cm}^{-1}$ . Esta banda no se puede asignar solamente a la perturbación que sufren los grupos hidroxilo debido a la adsorción de  $\text{CO}_2$ , si no que de acuerdo con la literatura [58], también tiene una contribución del traslape del primer sobretono de la vibración fundamental  $\nu_2$  ( $\sim 1334 \text{ cm}^{-1}$ ) y la vibración fundamental  $\nu_1$  ( $\sim 2349 \text{ cm}^{-1}$ ), por lo tanto, es posible que su aumento de intensidad se deba al incremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  y a la interacción de éste con el sitio  $\mu_2\text{-OH}$ .

Los resultados obtenidos después de la adsorción de  $\text{CO}_2$  en MIL-53 (Al) concuerdan con lo reportado [16, 19, 32, 33, 54 - 57], ya que la banda asociada al grupo  $\mu_2\text{-OH}$  es la única que presentó un cambio significativo.

Para las muestras con litio, Figura 20, se observa que hay una mayor cantidad de moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorbidas ya que la intensidad de la banda asociada a la vibración de estiramiento  $\text{C}=\text{O}$  ( $2337 \text{ cm}^{-1}$ ) a una concentración similar a la introducida en la muestra sin litio ahora es más intensa, lo que se corrobora al analizar la región de estiramiento  $\text{O}-\text{H}$  ya que es evidente que la interacción con los sitios  $\mu_2\text{-OH}$  es mayor (intensidad de banda negativa con mínimo en  $3706 \text{ cm}^{-1}$ ). Este comportamiento es indicativo que la adición de cationes  $\text{Li}^+$  contribuye a la apertura de los poros del material lo que permite tener un mayor número de sitios de adsorción disponibles para la molécula de  $\text{CO}_2$ ; también, el cambio en el potencial electroestático de la red por la introducción de cationes  $\text{Li}^+$ , ocasiona que los sitios  $\mu_2\text{-OH}$  tengan una mayor densidad electrónica por lo que la interacción de estos sitios con la molécula del  $\text{CO}_2$  es mayor debido a un efecto de retrodonación de electrones del sitio de adsorción hacia la molécula de  $\text{CO}_2$  [37].

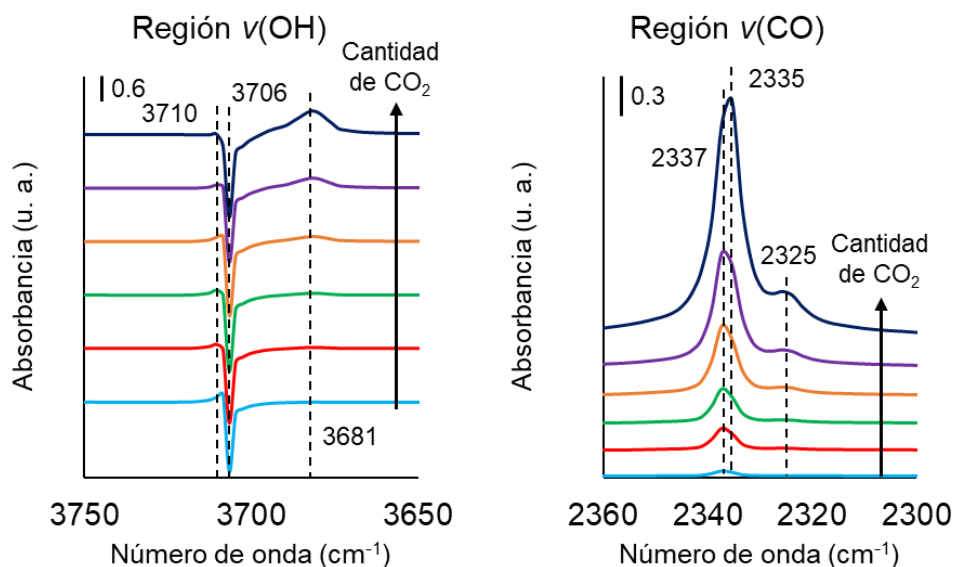


Figura 20. Espectros IR resta con  $\text{CO}_2$  adsorbido en Li-MIL-53 (Al). Activación @  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas en vacío. De 0.266 a 13.4 torr de  $\text{CO}_2$ .

Al igual que en el caso de la MIL-53 (Al) la banda en  $3685\text{ cm}^{-1}$  se define mejor a medida que aumenta la concentración de  $\text{CO}_2$ , sin embargo, para Li-MIL-53 (Al) disminuye de manera simultánea la banda correspondiente al grupo hidroxilo ( $3706\text{ cm}^{-1}$ ), esto permite corroborar la interacción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  con los grupos  $\mu_2\text{-OH}$  de la MOF. Cabe señalar que el desplazamiento obtenido por la perturbación de los OH's es el mismo en ambas muestras lo que indica que la presencia de  $\text{Li}^+$  aparentemente modifica la fuerza del sitio de adsorción y también facilita su disponibilidad.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la adsorción de  $\text{CO}_2$ , es evidente que los cationes  $\text{Li}^+$  aumentan la capacidad de adsorción de la MIL-53 (Al) lo cual concuerda con resultados ya reportados para otros gases o materiales dopados con cationes metálicos [35, 59].

#### 4.4.2 Adsorción de $\text{CH}_4$

En el caso de la adsorción de  $\text{CH}_4$ , de acuerdo con la literatura la MIL-53 (Al) no presenta ningún sitio de adsorción selectivo al  $\text{CH}_4$  por lo que su adsorción es resultado de una débil interacción con la estructura sin que ésta sufra algún cambio



[17, 36]. En la Figura 21 se muestran los espectros resta obtenidos después de la adsorción de  $\text{CH}_4$  para MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) en la región  $\nu(\text{O-H})$ .

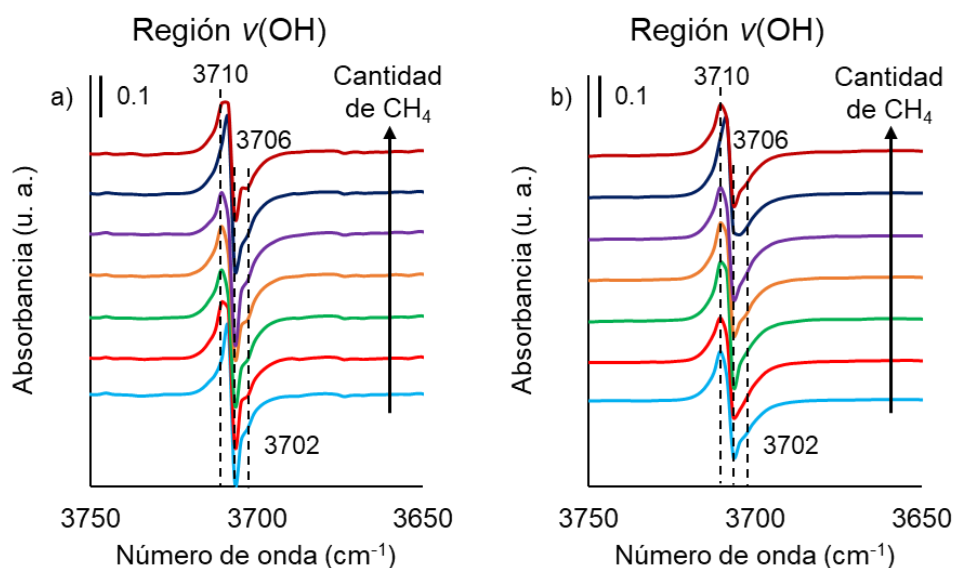


Figura 21. Espectros IR resta en la región de estiramiento O-H después de la adsorción de  $\text{CH}_4$  en MIL-53 (Al) (a) y Li-MIL-53 (Al) (b).

Como se puede observar, la banda IR asociada al sitio  $\mu_2\text{-OH}$  ( $3706\text{ cm}^{-1}$ ) presenta un pequeño cambio en su intensidad al incrementar la concentración de metano en la muestra y al mismo tiempo aparece una señal (hombro) en  $3702\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a la perturbación de los grupos  $\mu_2\text{-OH}$  por el metano. Como el desplazamiento de la banda sólo es de  $4\text{ cm}^{-1}$ , se infiere que la interacción de la molécula de metano con el sitio  $\mu_2\text{-OH}$  es muy débil. La incorporación de cationes de litio a la MOF MIL53(Al) no incrementa la interacción del material con las moléculas de metano; por lo que el cambio en el potencial electrostático de la red no es lo suficientemente fuerte para poder polarizar estas moléculas y así mejorar la capacidad de adsorción del material para este gas. Para los fines de aplicación de la presente investigación, este resultado es favorecedor ya que en la limpieza del biogás se busca no adsorber metano; solamente  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$ .

### 4.4.3 Adsorción de H<sub>2</sub>S

Un estudio previo sobre la adsorción de este gas realizado por L. Hamon et al. [34] demostró que la MOF MIL-53 (Fe) es destruida en presencia de H<sub>2</sub>S, por otra parte, en el caso de las MOF MIL-53 (Cr) y MIL-53 (Al) conservan íntegra su estructura siendo esta última la que presenta una mejor capacidad de adsorción. En la Figura 22 se presentan los espectros resta obtenidos en las regiones correspondientes a los modos de estiramiento O-H y S-H después de la adsorción de H<sub>2</sub>S usando como adsorbente el material MIL-53 (Al).

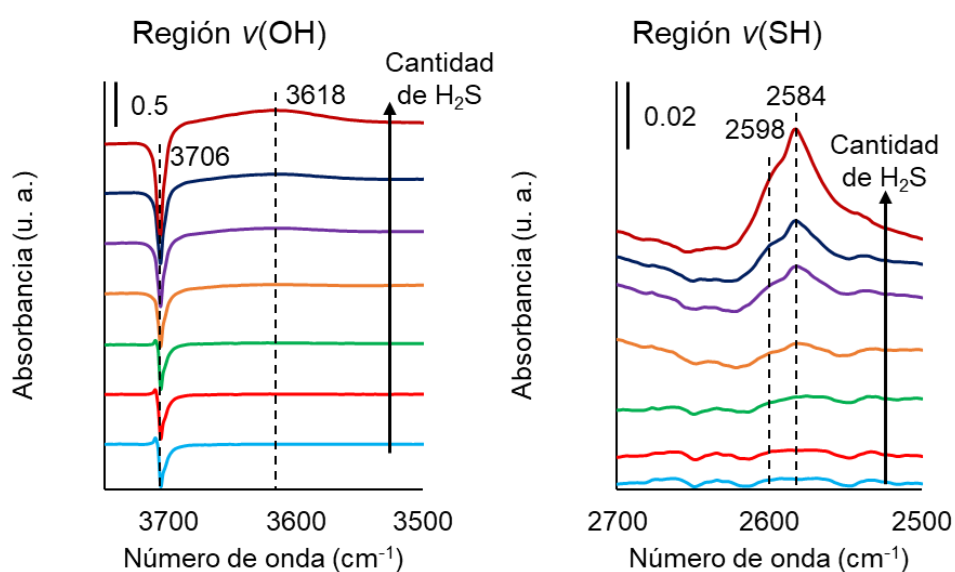


Figura 22. Espectros IR resta después de la adsorción de diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>S en MIL-53 (Al).

En la Figura 22, es evidente la fuerte interacción del H<sub>2</sub>S con los grupos hidroxilo obteniendo un  $\Delta\nu = 88 \text{ cm}^{-1}$  contra  $21 \text{ cm}^{-1}$  para el caso de CO<sub>2</sub>. Este comportamiento indica, por lo tanto, que la MIL-53 (Al) presenta una mayor selectividad hacia la adsorción de H<sub>2</sub>S.

En la región de estiramiento S-H la intensidad de la banda es muy débil debido al bajo coeficiente de extinción molar de la molécula de H<sub>2</sub>S. Sin embargo, al hacer una ampliación del espectro en esta zona es posible observar que a medida que se incrementa la concentración de H<sub>2</sub>S; se tiene la aparición de una banda y un hombro en  $2584 \text{ cm}^{-1}$  y  $2598 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. De acuerdo con lo reportado en la

literatura estas bandas se pueden asignar a la adsorción molecular del H<sub>2</sub>S en el sitio  $\mu_2$ -OH (2584 cm<sup>-1</sup>) y a la interacción entre moléculas de H<sub>2</sub>S (2598 cm<sup>-1</sup>) [34], 60].

En la Figura 23 se muestran los espectros resta en las regiones correspondientes al sitio  $\mu_2$ -OH y la vibración S-H de Li-MIL-53 (Al).

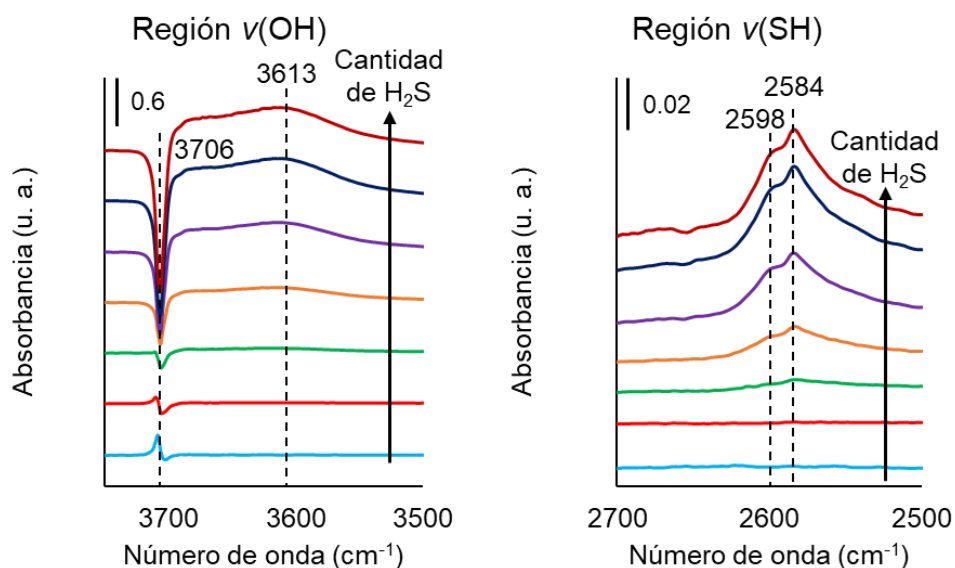


Figura 23. Espectros IR resta después de la adsorción de diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>S en Li-MIL-53 (Al).

Comparando los resultados de la adsorción de H<sub>2</sub>S en Li-MIL-53 (Al) y MIL-53 (Al), podemos observar que no hay diferencias significativas, desde el punto de vista cualitativo, en la interacción del H<sub>2</sub>S con la MOF con litio. La diferencia más importante es que a cantidades similares de H<sub>2</sub>S, las bandas correspondientes a la vibración S-H son más intensas, lo que implica una mayor cantidad de moléculas de H<sub>2</sub>S adsorbido; por otra parte, en el caso de la Li-MIL-53 (Al) se obtuvo un  $\Delta\nu = 93$  cm<sup>-1</sup>, lo que indica que la fuerza de adsorción del sitio  $\mu_2$ -OH aumenta con la adición de cationes Li<sup>+</sup>.

Los resultados obtenidos de la adsorción de H<sub>2</sub>S muestran que la MIL-53 (Al) es más selectiva hacia este gas respecto al CO<sub>2</sub> y al CH<sub>4</sub>. Por lo tanto, el efecto de los cationes Li<sup>+</sup> en la MIL-53 (Al) aumenta su capacidad de adsorción al cambiar el

potencial electroestático de la red, haciendo al sitio  $\mu_2$ -OH más fuerte para la adsorción de  $H_2S$ .

#### 4.4.4 Análisis de regeneración

Una de las características que debe tener un material para ser considerado para una aplicación a escala industrial es su facilidad de regeneración, por lo tanto, se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo la activación de la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) después de la adsorción de los diferentes gases para obtener información acerca de la estabilidad del material. En la Figura 24 se muestran los espectros correspondientes a las diferentes activaciones realizadas de la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al).

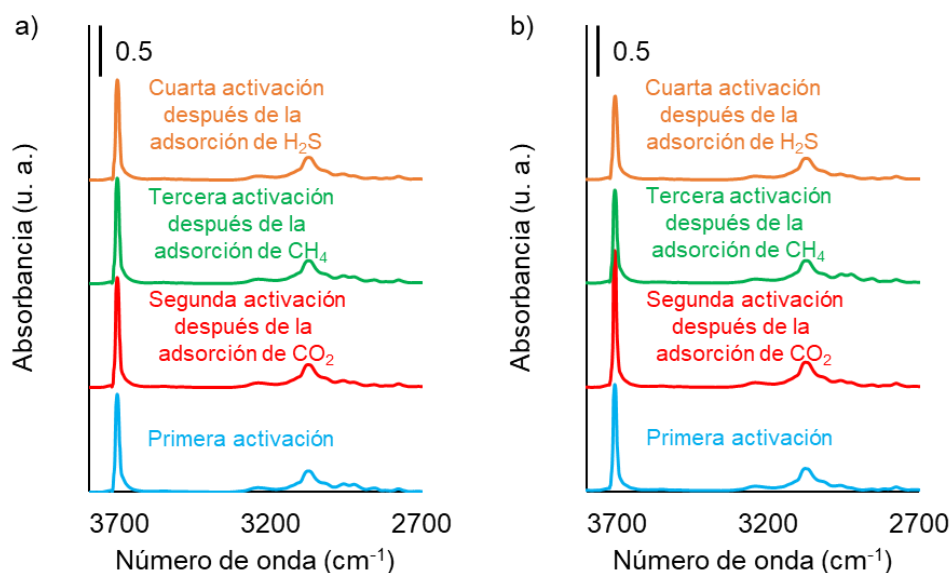


Figura 24. Espectros FTIR de MIL-53 (Al) (a) y Li-MIL-53 (Al) (b) después de activación @  $T = 300$  °C durante 2 horas en vacío.

Como se aprecia en la Figura 24, el análisis de los espectros FTIR para ambos materiales después del proceso de activación muestra que estos materiales permanecen básicamente con las mismas bandas que el material que no había sido utilizado en la adsorción de algún gas (espectro IR color azul en la figura 24).

## 4.5 Estimación de la ubicación del catión $\text{Li}^+$ en la red de la MIL-53 (Al)

Una vez ya determinado el sitio de adsorción para los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , y el efecto que tiene la adición de cationes  $\text{Li}^+$ , podemos estimar por medio de la técnica de resonancia magnética nuclear (NMR) la posición en la que se encuentra el catión  $\text{Li}^+$  en la red.

En la Figura 25 se muestran los espectros de resonancia de  $^{13}\text{C}$  para la MIL53 (Al) y Li-MIL-53 (Al); también se muestra el espectro resta.

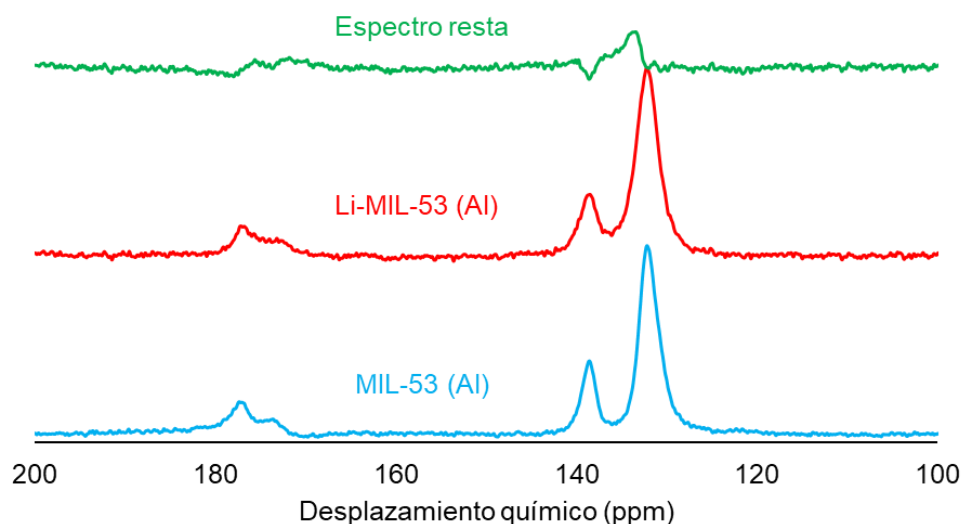


Figura 25. Espectros NMR de  $^{13}\text{C}$  para los materiales MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al).

En la Figura 25 se aprecian en ambos espectros las posiciones correspondientes típicas de un anillo aromático (139 ppm y 132 ppm) y de carbonos enlazados con oxígeno (177 ppm). En el espectro resta se observan ligeras diferencias en el desplazamiento hacia bajas frecuencias, lo que indica que prácticamente el ligante orgánico no presenta alguna modificación en su ambiente electrónico; por lo que es poco probable que el catión  $\text{Li}^+$  se encuentre coordinado con el ligante orgánico.

Por otra parte, en la Figura 26 se muestran los espectros de resonancia de  $^{27}\text{Al}$  para ambos materiales como también la diferencia de los espectros.

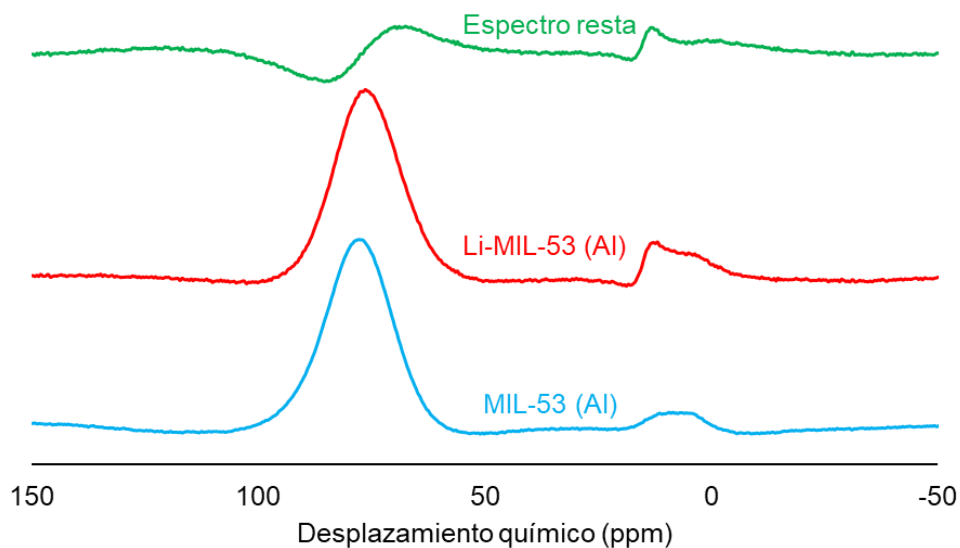


Figura 26. Espectros NMR de  $^{27}\text{Al}$  para los materiales MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al).

A diferencia del caso del espectro de  $^{13}\text{C}$ ; se aprecia que para  $^{27}\text{Al}$  éste sí presenta un cambio en su estado electrónico más intenso. Por lo que posiblemente el catión  $\text{Li}^+$ , de acuerdo con la literatura [35, 37], está coordinado al O del sitio  $\mu_2\text{-OH}$ , cambiando de este modo el potencial electrostático de la red y alterando la distribución de densidad electrónica [37], lo cual concuerda con los resultados de espectroscopia de IR.

Finalmente, en la Figura 27 se muestra el espectro de resonancia de  $^7\text{Li}$ .

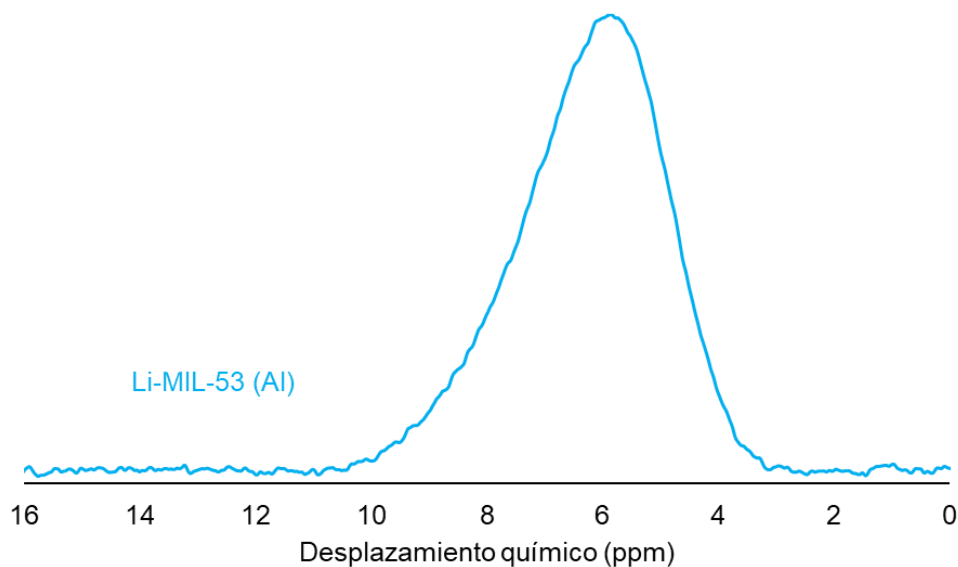


Figura 27. Espectro NMR de  ${}^7\text{Li}$ .

Lamentablemente, el espectro correspondiente a  ${}^7\text{Li}$  no nos puede proporcionar información acerca de su estado electrónico por si solo; sin embargo, la presencia de una señal en la Li-MIL-53 (Al) concuerda con el resultado obtenido de la espectroscopía de absorción atómica.

## 4.6 Adsorción dinámica

Una vez ya caracterizado la MIL-53 (Al) y la Li-MIL-53 (Al) se requiere determinar cuantitativamente la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . Para calcular la cantidad adsorbida, a diferencia de otros trabajos anteriores [61], 62, 63], se resolvió un modelo mediante el ajuste de parámetros que represente los datos experimentales (curvas de rompimiento experimental), utilizando las ecuaciones 7 y 9 en su forma adimensional (ecuaciones 69 y 72 respectivamente); los detalles de la adimensionalización de las ecuaciones 7 y 9 se encuentra en el apéndice “Adimensionalización de las ecuaciones de continuidad y de las condiciones iniciales y de frontera”.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{Li} \frac{\partial C_i^2}{\partial z^2} - \rho_b \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad 16$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3}{r_p} k_{m_i} \left( \frac{Q_{L_i} K_{eq_i} C_i}{1 + K_{eq_i} C_i} - q_i \right) \quad 17$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = \alpha \frac{\partial x_i^2}{\partial \lambda^2} - \beta \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \quad 18$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \gamma \left( \delta \frac{x_i}{1 + \zeta x_i} - y_i \right) \quad 19$$

El ajuste del modelo a los datos experimentales se realizó por medio de la variación de los parámetros  $D_{m_i}$ ,  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  que corresponden al coeficiente de difusión molecular, a la capacidad máxima de la monocapa y a la constante de equilibrio respectivamente. Es importante recordar que los experimentos de adsorción se llevaron a cabo a temperatura y presión constante (298.15 K y 0.78 bar).

En las Figuras 28, 29 y 30 se muestran las curvas de rompimiento experimentales y el ajuste del modelo para diferentes composiciones de la mezcla del gas a adsorber ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$ )/ $\text{N}_2$



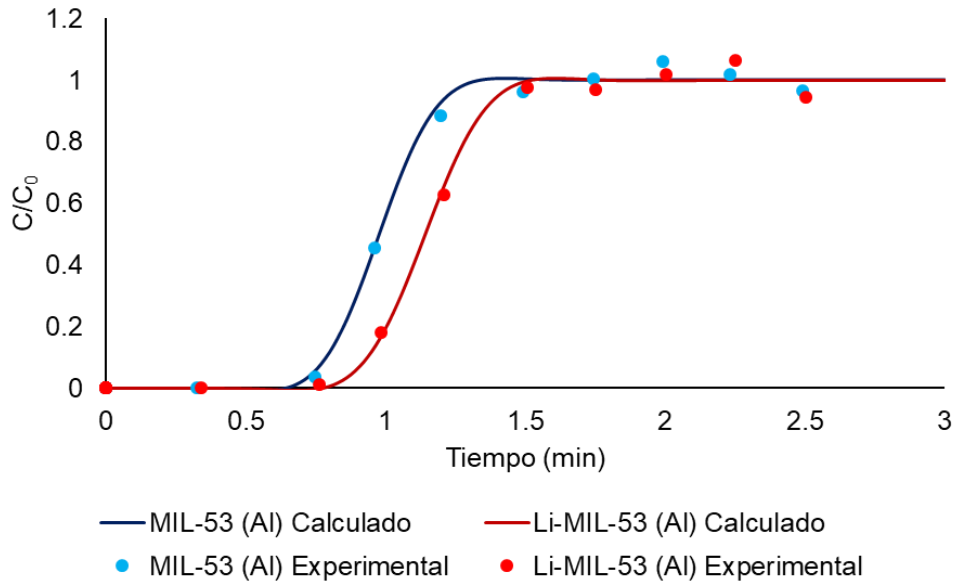


Figura 28. Curvas de rompimiento de  $CO_2$  al 50% molar @ 298.15 K y 0.78 bar.

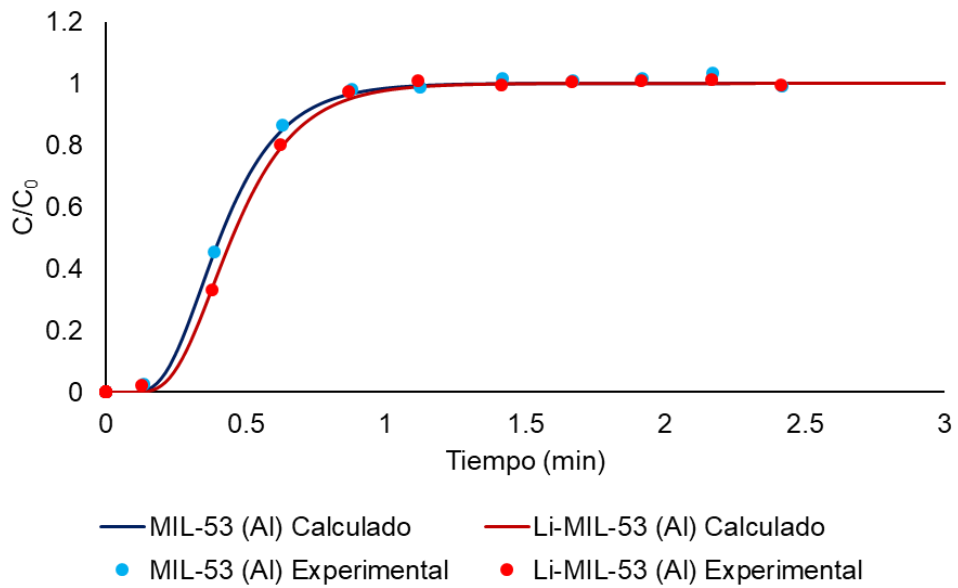


Figura 29. Curvas de rompimiento de  $CH_4$  al 50% molar @ 298.15 K y 0.78 bar.

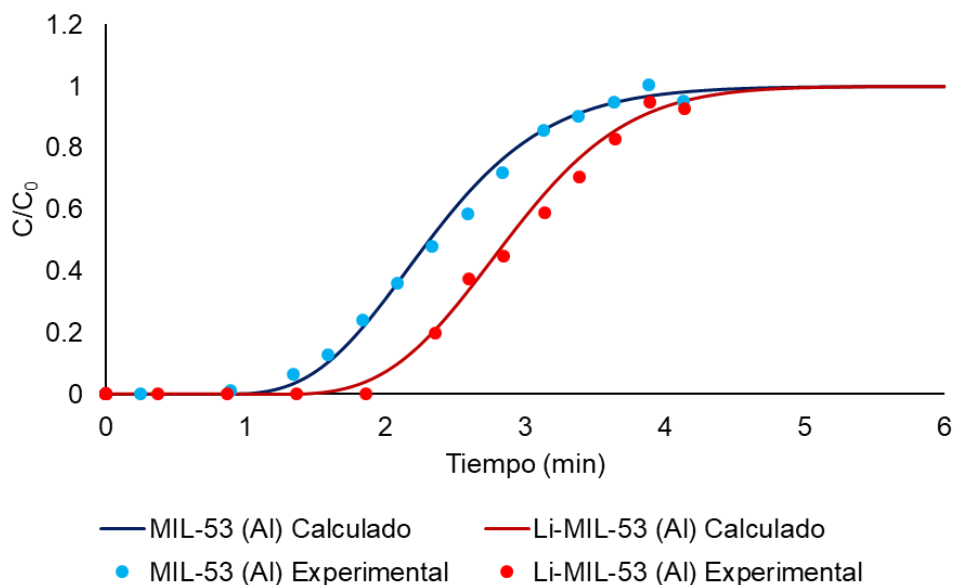


Figura 30. Curvas de rompimiento de H<sub>2</sub>S al 15% molar @ 298.15 K y 0.78 bar.

Como se puede apreciar, los resultados experimentales de adsorción muestran que el material dopado tiene una mejor capacidad de adsorción debido a que el tiempo de rompimiento a un 10% de saturación aumentó; sin embargo, el tiempo de rompimiento no es un parámetro con el cuál sea posible realizar un diseño óptimo de un adsorbedor, simplemente podemos discernir qué material es mejor para esta operación a condiciones iguales. En la Tabla 5 se muestran los valores de los tiempos de rompimiento correspondientes a las diferentes concentraciones de cada gas utilizado.

Tabla 5. Tiempos de rompimiento al 10% ( $t_{10\%}$ ) de saturación en la adsorción dinámica de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S @ 298.15 K y 0.78 bar.

Adsorción dinámica de CO <sub>2</sub>			
Fracción molar	$t_{10\%}$ (min) MIL-53 (Al)	$t_{10\%}$ (min) Li-MIL-53 (Al)	Incremento (%)
0.30	0.704	0.858	21.80
0.35	0.732	0.883	20.63
0.40	0.764	0.926	21.16
0.45	0.778	0.918	18.09
0.50	0.785	0.933	18.92

<b>Adsorción dinámica de CH<sub>4</sub></b>			
Fracción molar	t <sub>10%</sub> (min) MIL-53 (AI)	t <sub>10%</sub> (min) Li-MIL-53 (AI)	Incremento (%)
0.30	0.187	0.229	22.48
0.35	0.204	0.245	19.80
0.40	0.227	0.279	22.88
0.45	0.234	0.265	13.37
0.50	0.234	0.266	13.36

<b>Adsorción dinámica de H<sub>2</sub>S</b>			
Fracción molar	t <sub>10%</sub> (min) MIL-53 (AI)	t <sub>10%</sub> (min) Li-MIL-53 (AI)	Incremento (%)
0.03	1.463	1.953	33.49
0.05	1.600	2.089	30.58
0.08	1.458	1.957	34.20
0.1	1.568	2.070	31.98
0.15	1.575	2.089	32.62

Para el diseño y optimización de un proceso de adsorción se obtuvieron los valores de los parámetros  $D_{m_i}$ ,  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$ , los cuales son importantes para poder identificar problemas de transferencia de masa y obtener información sobre la termodinámica que rige la operación de adsorción. Como podemos observar en las Figuras 28-30, el ajuste del balance de materia a los datos experimentales es muy bueno. Las Figuras 31-33 muestran las gráficas de paridad de los datos experimentales contra los datos calculados de todas las adsorciones realizadas corroborando el buen ajuste obtenido.

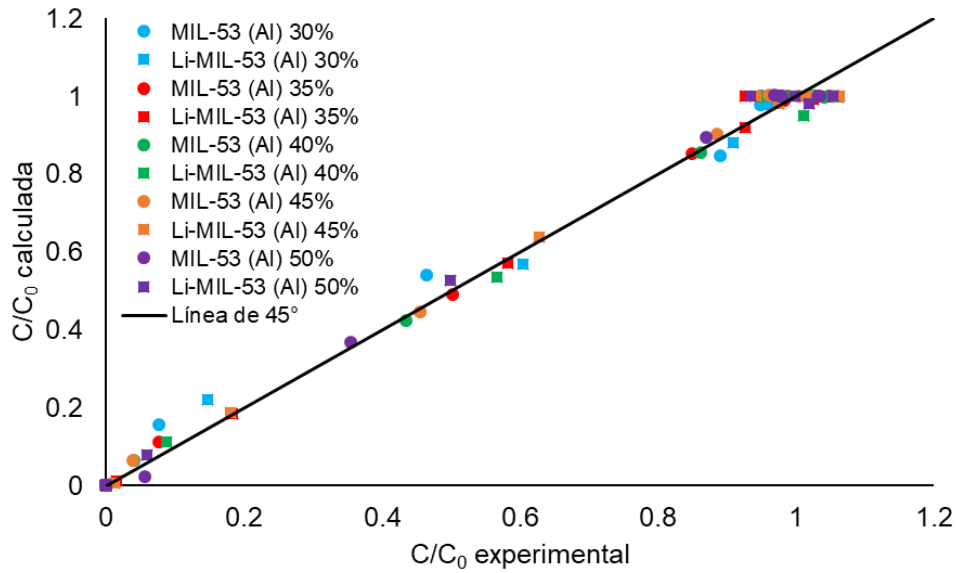


Figura 31. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio del modelo propuesto en la adsorción dinámica de  $CO_2$ .

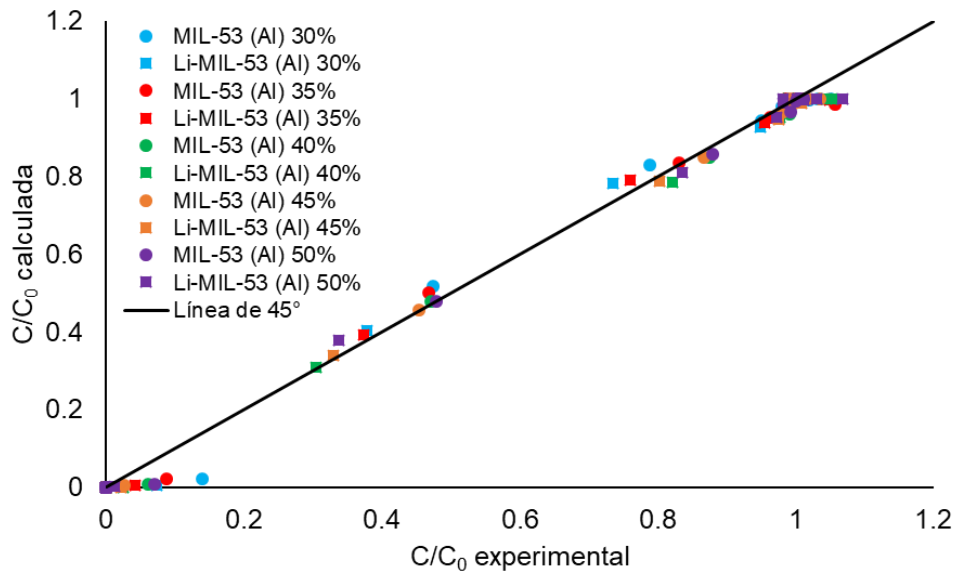


Figura 32. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio del modelo propuesto en la adsorción dinámica de  $CH_4$ .

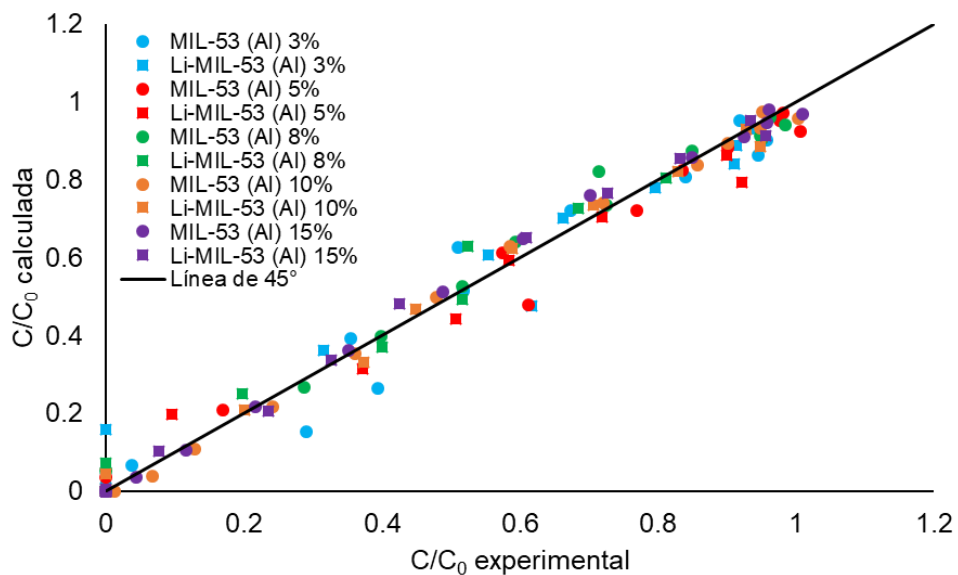


Figura 33. Gráfica de paridad de los datos experimentales y los calculados por medio del modelo propuesto en la adsorción dinámica de  $H_2S$ .

A continuación, se analizará el efecto de la adición del catión de  $Li^+$  en los parámetros termodinámicos, de transporte y de la capacidad de adsorción del material de las ecuaciones de modelamiento y se hará una comparación con datos ya reportados en la literatura sólo para parámetros termodinámicos.

En las Tablas 6 se muestran los valores de los parámetros  $Q_{Li}$  y  $K_{eq_i}$  obtenidos del ajuste de los datos experimentales en cada uno de los experimentos de adsorción para la MIL-53 (Al) y la Li-MIL-53 (Al).

Tabla 6. Valores de  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  de la adsorción dinámica de  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2S$  @ 298.15 K y 0.78 bar.

<b>Adsorción dinámica de <math>CO_2</math></b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	$Q_{L_i}$ (kgmol/kg) $\times 10^2$	$K_{eq_i}$ ( $m^3/kgmol$ )	$Q_{L_i}$ (kgmol/kg) $\times 10^2$	$K_{eq_i}$ ( $m^3/kgmol$ )
0.30	2.75	9.36	2.75	11.1
0.35	2.75	9.34	2.74	11.1
0.40	2.75	9.25	2.74	11.1
0.45	2.74	9.32	2.74	11.2
0.50	2.75	9.38	2.74	11.2
<b>Adsorción dinámica de <math>CH_4</math></b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	$Q_{L_i}$ (kgmol/kg) $\times 10^2$	$K_{eq_i}$ ( $m^3/kgmol$ )	$Q_{L_i}$ (kgmol/kg) $\times 10^2$	$K_{eq_i}$ ( $m^3/kgmol$ )
0.30	4.14	2.97	4.06	3.30
0.35	4.13	2.85	4.06	3.16
0.40	4.13	2.74	4.06	3.02
0.45	4.13	2.65	4.06	3.05
0.50	4.13	2.68	4.06	3.05
<b>Adsorción dinámica de <math>H_2S</math></b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	$Q_{L_i}$ (kgmol/kg) $\times 10^2$	$K_{eq_i}$ ( $m^3/kgmol$ )	$Q_{L_i}$ (kgmol/kg) $\times 10^2$	$K_{eq_i}$ ( $m^3/kgmol$ )
0.03	5.00	12.2	5.00	15.1
0.05	5.00	12.2	5.00	14.6
0.08	5.00	12.5	5.00	15.1
0.10	5.00	12.3	5.00	14.8
0.15	5.04	12.3	5.00	15.2

En todos los casos se muestra un aumento en la constante de equilibrio ( $K_{eq_i}$ ) cuando se introduce el catión de  $Li^+$  para cada uno de los gases. En lo referente a la cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa del modelo de Langmuir ( $Q_{L_i}$ ) ésta presenta una mínima disminución en su valor por lo que se considera prácticamente despreciable, estos resultados están de acuerdo con lo observado en los experimentos realizados por FTIR en donde se pudo observar que aparentemente en ninguno de los casos se generaron nuevos sitios de adsorción; por lo que la adición del catión  $Li^+$  hace que los sitios  $\mu_2$ -OH aumenten su fuerza de adsorción con el adsorbato posiblemente debido a un cambio en el potencial electrostático de la red. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que se haya producido un intercambio catiónico entre el hidrógeno del grupo OH y el catión de  $Li^+$  originando sitios con un mayor potencial electrostático que el de los grupos  $\mu_2$ -OH. Desafortunadamente no se tiene evidencia experimental con las caracterizaciones realizadas para probar esta hipótesis.

En la Tabla 7 se muestran los valores promedio de ambos parámetros ( $K_{eq_i}$  y  $Q_{L_i}$ ), los cuales se considerarán como los valores reales de la cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa del modelo de Langmuir y de la constante de equilibrio.

*Tabla 7. Parámetros del modelo de Langmuir @ 298.15 K y 0.78 bar.*

<b>Gas</b>	<b>MIL-53 (Al)</b>		<b>Li- MIL-53 (Al)</b>	
	$Q_{L_i}$ (kgmol/kg) $\times 10^{-2}$	$K_{eq_i}$ ( $m^3/kgmol$ )	$Q_{L_i}$ (kgmol/kg) $\times 10^{-2}$	$K_{eq_i}$ ( $m^3/kgmol$ )
CO <sub>2</sub>	2.75	9.33	2.74	11.1
CH <sub>4</sub>	4.13	2.80	4.06	3.13
H <sub>2</sub> S	5.01	12.3	5.00	14.9

En las Figuras 34 y 35 se presentan las comparaciones de las isothermas a 298.15 K de los valores obtenidos de este trabajo para la MIL-53 (Al) y Li-MIL-53 (Al) con los valores reportados para la MIL-53 (Al) obtenidos por medio de una adsorción

estática de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por A. Boutin et al. [32]; lamentablemente no hay información en la literatura de los valores de los parámetros del modelo de Langmuir para la adsorción de H<sub>2</sub>S, por lo que sólo se presenta la comparación de los valores obtenidos en este trabajo en la Figura 36

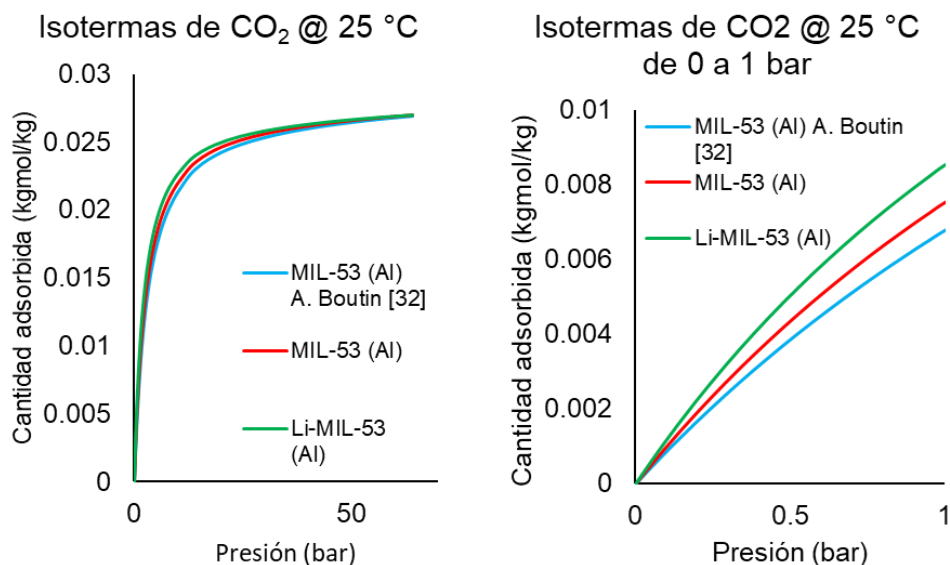


Figura 34. Comparación de isothermas obtenidas de la adsorción dinámica con una isoterma obtenida de la adsorción estática de CO<sub>2</sub>.

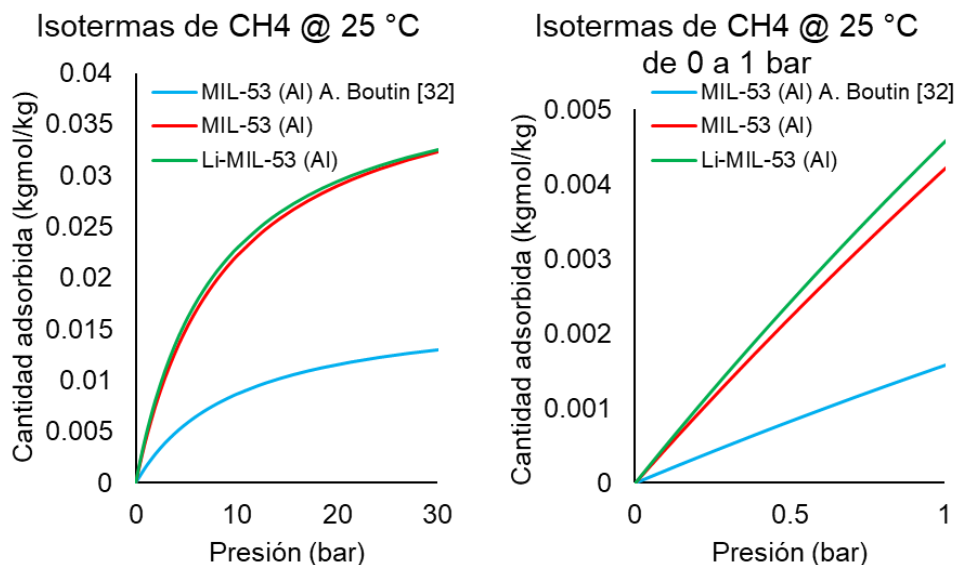
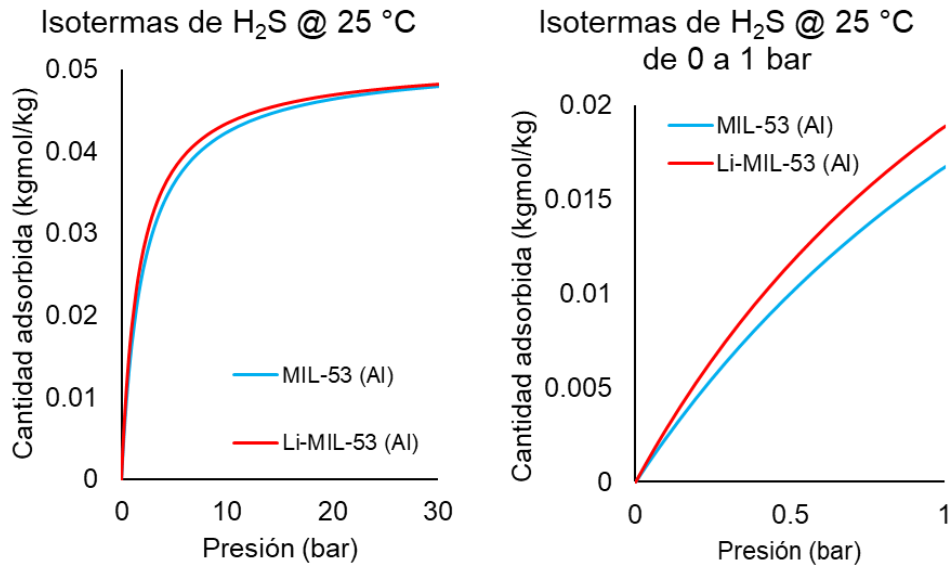


Figura 35. Comparación de isothermas obtenidas de la adsorción dinámica con una isoterma obtenida de la adsorción estática de CH<sub>4</sub>.





*Figura 36. Comparación de isothermas obtenidas de la adsorción dinámica de H<sub>2</sub>S.*

Como podemos observar en el caso de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, las isothermas obtenidas de la adsorción dinámica no se ajustan perfectamente a la adsorción estática de ambos gases ya reportados [32]; esto puede deberse a efectos de difusión y convección que existen en el caso de la adsorción dinámica; por otro lado, podemos observar que el mejor desempeño de la MOF MIL-53 (Al) por la adición de los cationes Li<sup>+</sup> es importante a bajas presiones, en el caso de todos los gases; lo que resulta conveniente debido a que se busca operar a temperatura ambiente y presión atmosférica para reducir costos de operación.

Una vez analizados los parámetros del modelo de Langmuir pasamos al efecto del catión de Li<sup>+</sup> en el coeficiente de difusión molecular. De acuerdo con la literatura [64, 65], el coeficiente de difusión es dependiente de la concentración, lo que concuerda con los resultados obtenidos de los coeficientes de difusión que se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Coeficientes de difusión obtenidos de la adsorción dinámica de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S @ 298 K y 0.78 bar.

<b>Adsorción dinámica de CO<sub>2</sub></b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>6</sup>	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>6</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>6</sup>	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>6</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio
0.30	5.05	4.94	4.18	4.16
0.35	3.83	3.79	3.26	3.27
0.40	2.38	2.63	1.72	2.00
0.45	2.03	2.09	1.89	1.89
0.50	1.93	1.75	1.73	1.44
<b>Adsorción dinámica de CH<sub>4</sub></b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>5</sup>	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>5</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>5</sup>	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>5</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio
0.30	3.76	3.19	3.01	2.42
0.35	2.73	2.54	2.10	2.01
0.40	1.72	1.92	1.14	1.37
0.45	1.40	1.77	1.42	1.60
0.50	1.43	1.75	1.40	1.58
<b>Adsorción dinámica de H<sub>2</sub>S</b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>6</sup>	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>6</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>6</sup>	D <sub>m<sub>i</sub></sub> (m <sup>2</sup> /s) x 10 <sup>6</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio
0.03	9.88	10.3	7.53	6.94
0.05	6.22	7.20	4.30	4.96
0.08	10.8	10.1	7.00	6.61
0.10	7.65	7.59	4.95	4.95
0.15	7.47	7.22	5.06	4.47

Como podemos observar los coeficientes de difusión cambian del valor de los parámetros  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  utilizados; por lo que implica una relación no solamente con la concentración de gas en la fase fluida, sino también con las propiedades fisicoquímicas de los materiales. En las Figuras 37-39 se muestra de forma gráfica la dependencia del coeficiente de difusión molecular para cada uno de los gases respecto a la concentración de la fase fluida utilizada.

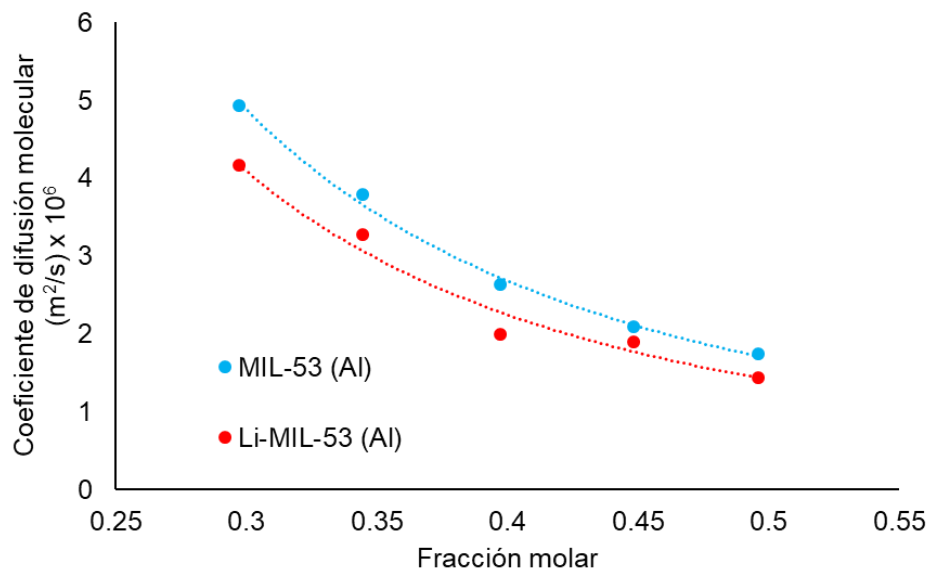


Figura 37. Dependencia del coeficiente de difusión  $D_{m_i}$  de  $CO_2$  con la fracción molar @  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  promedio @ 298.15 K y 0.78 bar.

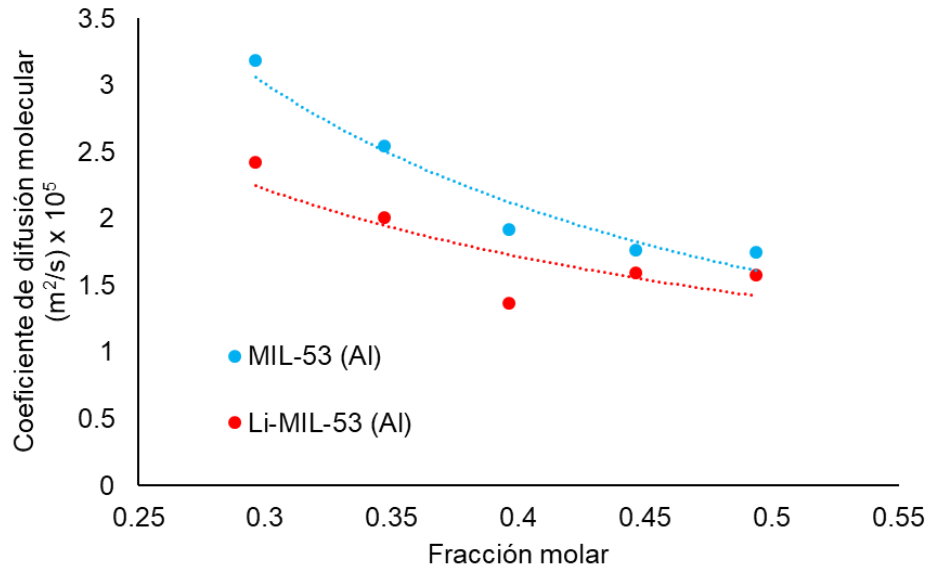


Figura 38. Dependencia del coeficiente de difusión  $D_{m_i}$  de  $\text{CH}_4$  con la fracción molar @  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  promedio @ 298.15 K y 0.78 bar.

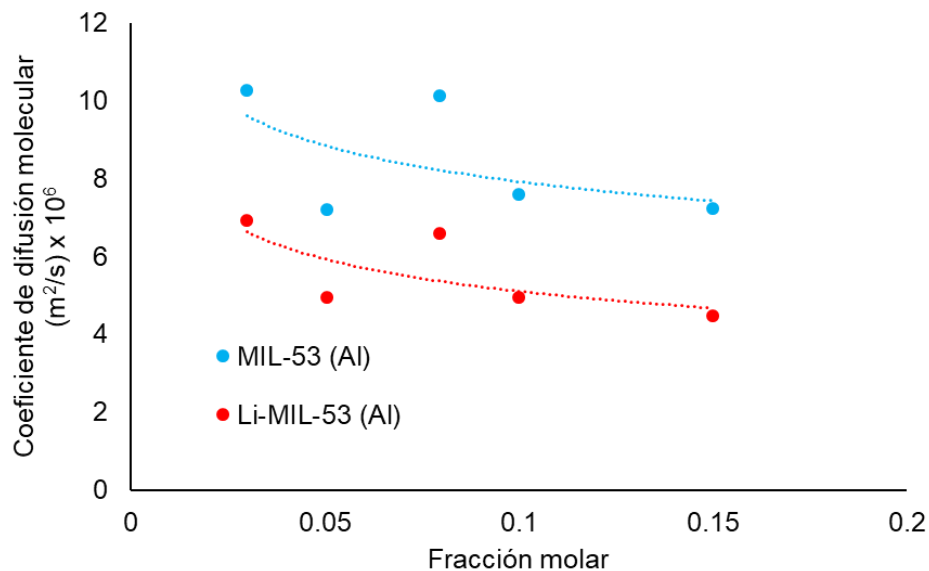


Figura 39. Dependencia del coeficiente de difusión  $D_{m_i}$  de  $\text{H}_2\text{S}$  con la fracción molar @  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  promedio @ 298.15 K y 0.78 bar.

Como se puede observar de los resultados obtenidos de la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de gas en la fase fluida inicial, en el caso del  $\text{CO}_2$  y del  $\text{CH}_4$  tienden a disminuir a medida que va aumentando la concentración de ambos gases; sin embargo a “altas” concentraciones los

coeficientes de difusión correspondientes a la MIL-53 (Al) y a la Li-MIL-53 (Al) tienden a ser el mismo; esto podría deberse a que a altas concentraciones la capacidad de adsorción de ambos materiales tiende a ser la misma como ya se demostró en los resultados expuestos. Esta tendencia puede ser el resultado de que a altas concentraciones el catión de  $\text{Li}^+$  no altera suficientemente el potencial electrostático de la red para poder polarizar a las moléculas cuando se tiene una alta concentración del gas en la fase fluida; por lo que la capacidad de adsorción tiende a ser la misma y por ende el coeficiente de difusión.

En el caso de la adsorción a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$  se nota un comportamiento diferente debido a que sus coeficientes de difusión no tienden a ser el mismo a las más altas concentraciones (10 y 15% mol  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ ), probablemente porque la concentración de gas no es lo suficientemente grande para llegar a ese punto; sin embargo, también puede deberse a que las interacciones ion-dipolo son más fáciles de inducir que las de ion-cuadrupolo y ion-dipolo inducido [38], 39].

Finalmente; una vez analizados los diferentes parámetros para el ajuste de los datos experimentales podemos determinar la cantidad adsorbida en cada adsorción. En la Tabla 9 se muestran las cantidades adsorbidas de cada gas para las diferentes concentraciones.

Tabla 9. Cantidad máxima adsorbida de la adsorción dinámica de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S @ 298.15 K y 0.78 bar.

<b>Adsorción dinámica de CO<sub>2</sub></b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup>	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup>	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio
0.30	2.22	2.21	2.60	2.60
0.35	2.53	2.53	2.96	2.96
0.40	2.85	2.88	3.34	3.36
0.45	3.20	3.20	3.74	3.74
0.50	3.52	3.50	4.11	4.08

<b>Adsorción dinámica de CH<sub>4</sub></b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup>	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup>	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio
0.30	1.10	1.05	1.22	1.16
0.35	1.25	1.23	1.36	1.35
0.40	1.37	1.40	1.48	1.53
0.45	1.49	1.57	1.67	1.72
0.50	1.66	1.73	1.84	1.89

<b>Adsorción dinámica de H<sub>2</sub>S</b>				
Fracción molar	MIL-53 (Al)		Li-MIL-53 (Al)	
	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup>	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup>	Q <sub>max</sub> (kgmol/kg) x 10 <sup>3</sup> @ Q <sub>L<sub>i</sub></sub> y K <sub>eq<sub>i</sub></sub> promedio
0.03	0.569	0.574	0.698	0.690
0.05	0.943	0.966	1.14	1.16
0.08	1.52	1.50	1.82	1.80
0.10	1.50	1.87	1.79	2.25
0.15	2.78	2.76	3.35	3.30

Como se puede observar, también la cantidad máxima adsorbida cambia dependiendo de las condiciones de operación, de la geometría de las partículas y

de la del sistema y las propiedades fisicoquímicas del sorbente, por lo que un cálculo más riguroso de la capacidad de sorción de diversos materiales es preciso para poder optimizar tanto el material como también las condiciones de operación. En las Figuras 40-42 se muestran las isothermas de cada uno de los gases y materiales y los puntos representan las cantidades adsorbidas.

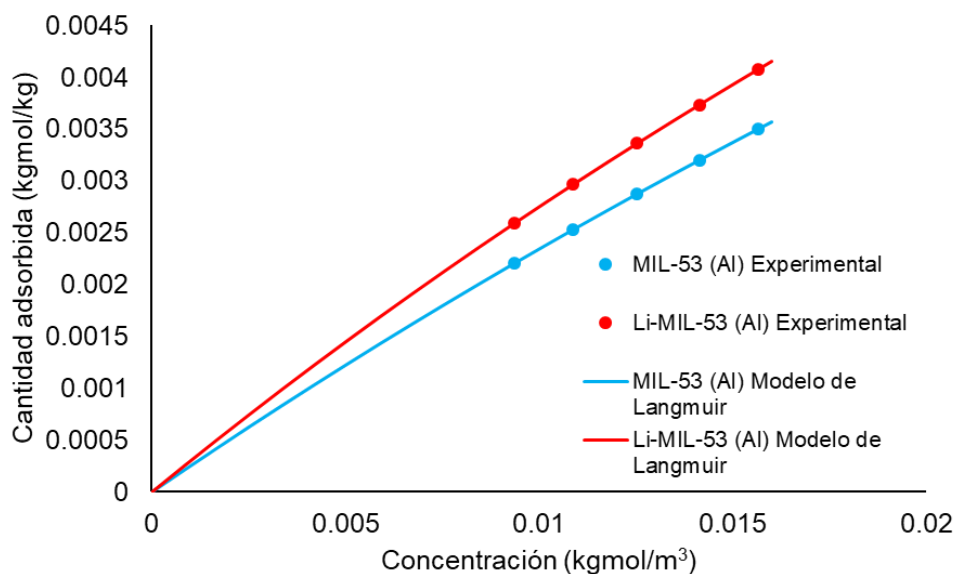


Figura 40. Isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> @ 298.15 K, 0.78 bar y  $D_{m_i}$  @  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  promedio para MIL-53 (Al) y Li- MIL-53 (Al).

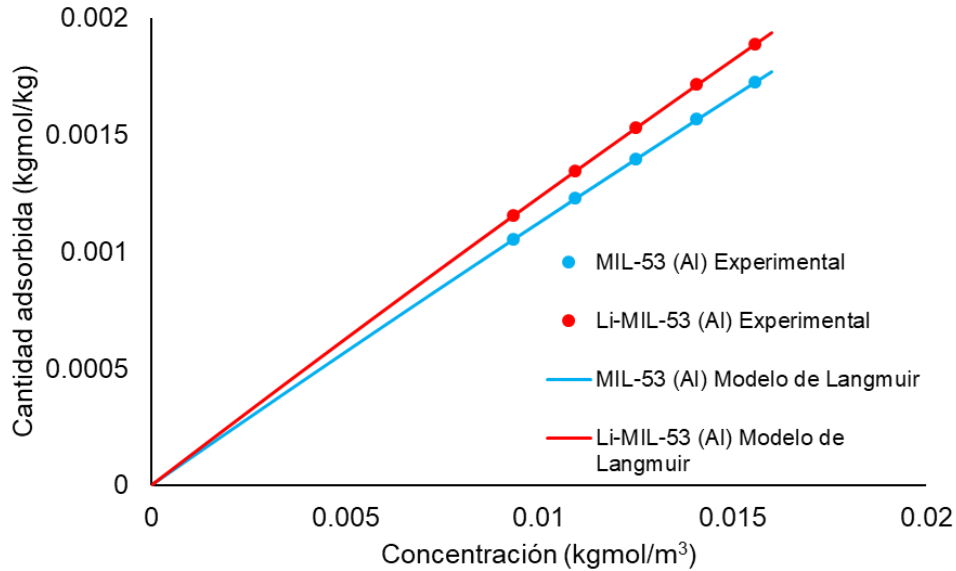


Figura 41. Isotermas de adsorción de  $CH_4$  @ 298.15 K, 0.78 bar y  $D_{m_i}$  @  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  promedio para MIL-53 (Al) y Li- MIL-53 (Al).

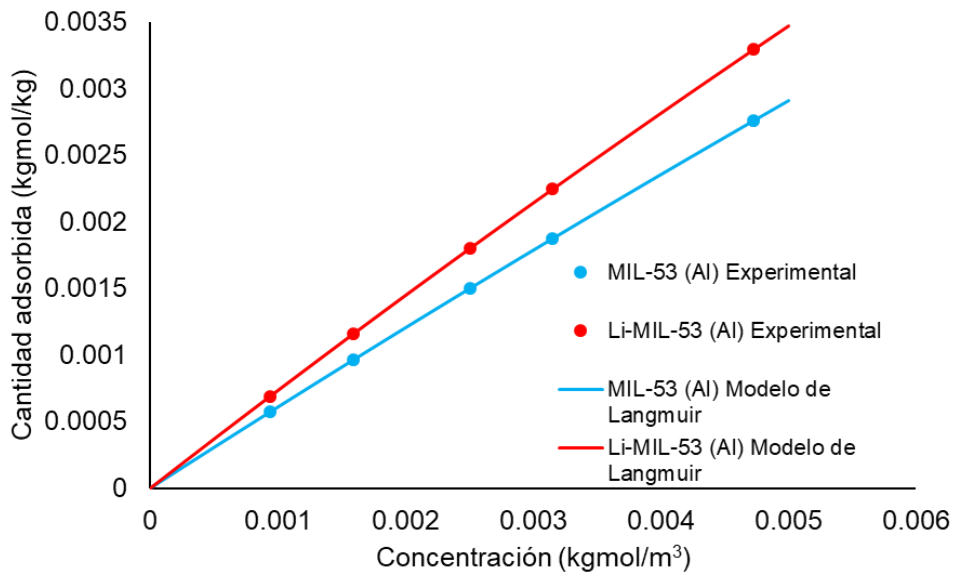


Figura 42. Isotermas de adsorción de  $H_2S$  @ 298.15 K, 0.78 bar y  $D_{m_i}$  @  $Q_{L_i}$  y  $K_{eq_i}$  promedio para MIL-53 (Al) y Li- MIL-53 (Al).

En todos los casos los resultados experimentales se encuentran en la zona del modelo de Langmuir que cumple la ley de Henry; es decir, en la zona de linealidad.

En resumen, la adición del catión de  $Li^+$  aumenta la capacidad de adsorción de la MIL-53 (Al) en un 17%, 10% y 21% para el  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $H_2S$  respectivamente; por lo



que se puede inferir que la adición de cationes  $\text{Li}^+$  no afecta la selectividad del material. La selectividad de la MIL-53 (Al) y de la Li-MIL-53 (Al) presenta el siguiente orden  $\text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2 > \text{CH}_4$ .

## 5 Conclusiones

- La estructura cristalina y el área superficial aparente no se ven comprometidas ni por la adición de cationes  $\text{Li}^+$ , ni por el proceso de dopaje empleado.
- Los sitios de adsorción preferentes a los gases  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  son los sitios  $\mu_2\text{-OH}$ ; mientras que no se identificó un sitio específico para el  $\text{CH}_4$ .
- La adición de cationes de  $\text{Li}^+$  no genera nuevos sitios de adsorción como centros metálicos; sin embargo, cambian el potencial electrostático de la red provocando que los sitios  $\mu_2\text{-OH}$  mejoren su fuerza de adsorción para el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ .
- El catión  $\text{Li}^+$  es probable que se ubique coordinado con algunos átomos de oxígeno correspondientes al grupo  $\mu_2\text{-OH}$ .
- La adición 0.21% w/w de cationes  $\text{Li}^+$  aumenta la capacidad de adsorción en un 17 %, 10 % y 21 % para el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  respectivamente.
- La mejora de la capacidad de adsorción aparentemente es significativa a bajas concentraciones de gas (0 – 3 bar).
- El modelo propuesto para la representación de las curvas de rompimiento experimentales es adecuado como una aproximación más precisa para cuantificar las cantidades adsorbidas del adsorbente utilizado.
- La MIL-53 (Al) y la Li-MIL-53 (Al) son fáciles de regenerar y no se ve comprometida tampoco su estructura.

## 6 Referencias

- [1] Amanda McMillan, "Global Warming 101 - Definition, Facts, Causes and Effects of Global Warming | NRDC.org," *March 11*, 2018. [Online]. Available: <https://www.nrdc.org/stories/global-warming-101#warming>. [Accessed: 09-Jul-2018].
- [2] Australian Government Department of the Environment and Energy, "International activities | Department of the Environment and Energy," 2017. [Online]. Available: <http://www.environment.gov.au/climate-change/climate-science-data/climate-science/greenhouse-effect>. [Accessed: 09-Jul-2018].
- [3] EPA, "Overview of Greenhouse Gases - Nitrous Oxide," *US EPA*, 2013. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>. [Accessed: 02-Mar-2019].
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, "Greenhouse Gas Equivalencies Calculator: Calculations and References," 2014. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/energy/greenhouse-gas-equivalencies-calculator>. [Accessed: 02-Mar-2019].
- [5] Carbon Dioxide Information Analysis Center, "Global Fossil-Fuel CO2 Emissions." [Online]. Available: [https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/emis/tre\\_glob\\_2014.html](https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/emis/tre_glob_2014.html). [Accessed: 10-Jul-2018].
- [6] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, "Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero | Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático | Gobierno | gov.mx," *Primer Informe Bienal de Actualización ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*, 2015. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>. [Accessed: 11-Jul-2018].
- [7] T. Thamsiriroj and J. D. Murphy, *Fundamental science and engineering of the*

*anaerobic digestion process for biogas production*. Woodhead Publishing, 2013.

- [8] J. C. Rafael Luque, Carol Sze Ki Lin, Karen Wilson, *Handbook of Biofuels Production Processes and Technologies*. Woodhead Publishing, 2016.
- [9] V. Uusitalo *et al.*, “Carbon footprint of selected biomass to biogas production chains and GHG reduction potential in transportation use,” *Renew. Energy*, vol. 66, pp. 90–98, 2014.
- [10] J. C. Solarte-Toro, Y. Chacón-Pérez, and C. A. Cardona-Alzate, “Evaluation of biogas and syngas as energy vectors for heat and power generation using lignocellulosic biomass as raw material,” *Electron. J. Biotechnol.*, vol. 33, pp. 52–62, 2018.
- [11] K. Zhou, S. Chaemchuen, and F. Verpoort, “Alternative materials in technologies for Biogas upgrading via CO<sub>2</sub> capture,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. May, pp. 1414–1441, 2017.
- [12] K. P. Shen and M. H. Li, “Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyldiethanolamine,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 37, no. 1, pp. 96–100, 1992.
- [13] P. A. S. Moura, D. P. Bezerra, E. Vilarrasa-Garcia, M. Bastos-Neto, and D. C. S. Azevedo, “Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in cation-exchanged zeolites 13X,” *Adsorption*, vol. 22, no. 1, pp. 71–80, 2016.
- [14] M. Sevilla and A. B. Fuertes, “CO<sub>2</sub> adsorption by activated templated carbons,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 366, no. 1, pp. 147–154, 2012.
- [15] N. P. Wickramaratne and M. Jaroniec, “Activated Carbon Spheres for CO<sub>2</sub> Adsorption,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 5, pp. 1849–1855, 2013.
- [16] L. Ma, L. Alaerts, G. V. Baron, D. E. De Vos, J. F. M. Denayer, and V. Finsy, “Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures with the MIL-53(Al) metal–organic framework,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 120, no. 3, pp. 221–227, 2008.

- [17] F. K. Sarah Couck, Joeri F. M. Denayer, Gino V. Baron, Tom Rémy, Jorge Gascon, "An Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework with Large Separation Power for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 18, pp. 6326–6327, 2009.
- [18] F. Brandani and D. M. Ruthven, "The Effect of Water on the Adsorption of CO<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> on Type X Zeolites," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 26, pp. 8339–8344, 2004.
- [19] I. A. I. Mayra Sánchez-Serratos, Peter A. Bayliss, Ricardo A. Peralta, Eduardo González-Zamora, Enrique Limaa, "CO<sub>2</sub> capture in the presence of water vapour in MIL-53(Al)," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 68–72, 2015.
- [20] R. E. Morris and P. S. Wheatley, "Gas storage in nanoporous materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 27, pp. 4966–4981, 2008.
- [21] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks: A new class of porous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 3–14, 2004.
- [22] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003.
- [23] J. J. Du *et al.*, "New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye," *J. Hazard. Mater.*, vol. 190, no. 1–3, pp. 945–951, 2011.
- [24] B. Jha and D. N. Singh, *Fly Ash Zeolites: Innovations, applications and directions*, vol. 78. Springer Nature, 2016.
- [25] S. Kaskel, *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks*, vol. 1, no. 4. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [26] C. Janiak and J. K. Vieth, "MOFs, MILs and more: Concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)," *New J. Chem.*, vol. 34, no. 11, pp. 2366–2388, 2010.

- [27] T. Loiseau *et al.*, "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 10, no. 6, pp. 1373–1382, 2004.
- [28] B. Moulton and M. J. Zaworotko, "From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 6, pp. 1629–1658, Jun. 2001.
- [29] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and G. Férey, "Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 39, pp. 13519–13521, Oct. 2005.
- [30] S. Gražulis, A. Merkys, and A. Vaitkus, "Crystallography Open Database (COD)," *Handbook of Materials Modeling*, 2018. [Online]. Available: [http://qiserver.ugr.es/cod/result.php?CODSESSION=6ge4araemj2maqcmclpvcu2nancddqp&page=15&count=20&order\\_by=vol&order=asc](http://qiserver.ugr.es/cod/result.php?CODSESSION=6ge4araemj2maqcmclpvcu2nancddqp&page=15&count=20&order_by=vol&order=asc). [Accessed: 03-Oct-2018].
- [31] N. C. Burtch, H. Jasuja, and K. S. Walton, "Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 20, pp. 10575–10612, Oct. 2014.
- [32] A. Boutin, F.-X. Coudert, M.-A. Springuel-Huet, A. V. Neimark, G. Férey, and A. H. Fuchs, "The Behavior of Flexible MIL-53(Al) upon CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> Adsorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 50, pp. 22237–22244, Dec. 2010.
- [33] N. A. Ramsahye *et al.*, "Probing the Adsorption Sites for CO<sub>2</sub> in Metal Organic Frameworks Materials MIL-53 (Al, Cr) and MIL-47 (V) by Density Functional Theory," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 2, pp. 514–520, Jan. 2008.
- [34] L. Hamon *et al.*, "Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal–Organic Frameworks at Room Temperature," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 25, pp. 8775–8777, Jul. 2009.

- [35] M. Kubo, A. Shimojima, and T. Okubo, "Effect of Lithium Doping into MIL-53(Al) through Thermal Decomposition of Anion Species on Hydrogen Adsorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 18, pp. 10260–10265, May 2012.
- [36] Y.-S. Bae, B. G. Hauser, O. K. Farha, J. T. Hupp, and R. Q. Snurr, "Enhancement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity in metal-organic frameworks containing lithium cations," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 141, no. 1–3, pp. 231–235, May 2011.
- [37] Q. Xu, D. Liu, Q. Yang, C. Zhong, and J. Mi, "Li-modified metal–organic frameworks for CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> separation: a route to achieving high adsorption selectivity," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 706–714, 2010.
- [38] K. Hasegawa and A. Matsumoto, "Role of cation in target adsorption of carbon dioxide from CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixture by low silica X zeolites," in *AIP Conference Proceedings*, 2017, vol. 1865, p. 020002.
- [39] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Third Edit. Santa Barbara, California: Elsevier Inc., 2011.
- [40] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*. McGRAW-HILL, 2001.
- [41] J. M. Smith, M. M. Abbott, and B. I. Bhatt, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. Mc Graw-Hill, 2001.
- [42] O. Redlich and J. N. S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.," *Chem. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 233–244, Feb. 1949.
- [43] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, no. 1, pp. 59–64, Feb. 1976.
- [44] R. Stryjek and J. H. Vera, "PRSV: An improved peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, no. 2, pp. 323–333, Apr. 1986.

- [45] K. Y. Foo and B. H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*, vol. 156, no. 1. 2010.
- [46] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*. Academic Press, 2012.
- [47] D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons Ltd, 1984.
- [48] R. Sabouni, H. Kazemian, and S. Rohani, "Mathematical Modeling and Experimental Breakthrough Curves of Carbon Dioxide Adsorption on Metal Organic Framework CPM-5," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 16, pp. 9372–9380, Aug. 2013.
- [49] C. A. V. Burkert, G. N. O. Barbosa, M. A. Mazutti, and F. Maugeri, "Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in a fixed-bed column," *Process Biochem.*, vol. 46, no. 6, pp. 1270–1277, Jun. 2011.
- [50] J. Zhou *et al.*, "Modeling of breakthrough curves of single and quaternary mixtures of ethanol, glucose, glycerol and acetic acid adsorption onto a microporous hyper-cross-linked resin," *Bioresour. Technol.*, vol. 143, pp. 360–368, Sep. 2013.
- [51] L. M. Sun, P. Le Queré, and M. D. Levan, "Numerical simulation of diffusion-limited PSA process models by finite difference methods," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 24, pp. 5341–5352, Dec. 1996.
- [52] E. L. Cussler, *Diffusion. Mass transfer in fluid systems*, Third. Cambridge University Press, 2007.
- [53] P. V. Danckwerts, "Continuous flow systems. Distribution of residence times," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–13, Feb. 1953.
- [54] M. Mihaylov *et al.*, "An advanced approach for measuring acidity of hydroxyls in confined space: a FTIR study of low-temperature CO and <sup>15</sup>N<sub>2</sub> adsorption



on MOF samples from the MIL-53(Al) series,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 37, pp. 24304–24314, 2015.

- [55] S. Andonova, E. Ivanova, J. Yang, and K. Hadjiivanov, “Adsorption Forms of CO<sub>2</sub> on MIL-53(Al) and MIL-53(Al)-OH x As Revealed by FTIR Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 34, pp. 18665–18673, Aug. 2017.
- [56] E. Stavitski *et al.*, “Complexity behind CO<sub>2</sub> Capture on NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al),” *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 3970–3976, Apr. 2011.
- [57] M. Mihaylov *et al.*, “Adsorption of CO<sub>2</sub> on MIL-53(Al): FTIR evidence of the formation of dimeric CO<sub>2</sub> species,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 7, pp. 1494–1497, 2016.
- [58] P. D. C. Dietzel *et al.*, “Adsorption properties and structure of CO<sub>2</sub> adsorbed on open coordination sites of metal–organic framework Ni<sub>2</sub>(dhtp) from gas adsorption, IR spectroscopy and X-ray diffraction,” *Chem. Commun.*, vol. 2, no. 41, p. 5125, 2008.
- [59] J. A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez, and M. G. Orcajo, “Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties,” *Langmuir*, vol. 26, no. 8, pp. 5300–5303, Apr. 2010.
- [60] A. Davydov, *Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces*. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [61] J. A. Zárate *et al.*, “Outstanding reversible H<sub>2</sub>S capture by an Al(III)-based MOF,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 21, pp. 3049–3052, 2019.
- [62] A. Villarreal Medina, “Análisis de la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S presente en biogás sobre Na- K- Ca- Mordenita,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [63] A. Morales Herrera, “Análisis de la adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S presente en biogás sobre mordenita-Na intercambiada con Li,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.

- [64] R. Chanajaree, T. Chokbunpiam, J. Kärger, S. Hannongbua, and S. Fritzsche, "Investigating adsorption- and diffusion selectivity of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from air on zeolitic imidazolate Framework-78 using molecular simulations," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 274, no. July 2018, pp. 266–276, 2019.
- [65] V. Heijningen, "by R. J. J. VAN HEIJNINGEN," *Physica*, vol. 38, 1968.
- [66] B. Welz and M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [67] C. Baerlocher *et al.*, *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press, 2015.
- [68] P. L. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, vol. 9, no. 10. Elsevier, 2011.
- [69] D. A. Skoog, F. J. Goller, and S. R. Crauch, *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning, 2016.

## 7 Anexos

En esta sección se exponen los fundamentos de las diversas técnicas de caracterización.

Glosario de términos de esta sección.

$a$	Distancia entre átomos en el eje x.
$\alpha_d$	Ángulo de incidencia.
$\alpha_0$	Ángulo de difracción.
$\lambda$	Longitud de onda.
$d_{hkl}$	Espacio entre planos.
$\theta$	Ángulo de incidencia.
$n_{ad}$	Cantidad adsorbida.
$P^o$	Presión de vapor.
$P$	Presión.
$C_{BET}$	Constante de BET.
$n_m$	Cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa.

### 7.1 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La espectroscopía de absorción atómica (absorption atomic spectroscopy, AAS) es utilizada para determinar la cantidad de un elemento en una muestra.

Esta técnica se fundamenta en el principio que cualquier elemento absorbe y emite energía en una cierta longitud de onda. Esto ocurre cuando un átomo de cualquier elemento en su estado fundamental pasa a un estado excitado debido a la absorción de energía y en el momento que regresa a su estado fundamental éste emite fotones en forma de luz [66].

La forma con la que se determina la cantidad de un elemento en una muestra por medio de la espectroscopía de absorción atómica es haciendo pasar la muestra diluida en un atomizador (por ejemplo, una flama) para posteriormente con la ayuda

de una lámpara de cátodo hueca (LCH), que tiene la función de emitir fotones en forma de luz calentando un filamento que debe ser del mismo material que el elemento que se busca determinar, incide la luz emitida en la flama, en donde solamente se absorberá una longitud de onda por la muestra atomizada. Posteriormente la luz emitida pasa por un monocromador y finalmente un detector con el cual podemos obtener el porcentaje de la radiación emitida por la LCH que fue absorbida, lo que es proporcional a la cantidad del elemento que se busca determinar en la muestra [66].

## 7.2 Difracción de rayos X de polvos (PXRD)

El objetivo de la difracción de rayos X es obtener información cristalográfica del material. La difracción se da cuando se incide un haz de rayos X de una determinada longitud de onda a una estructura cristalina y al chocar con un átomo el haz es difractado. Se puede relacionar el ángulo de difracción con parámetros estructurales utilizando de las ecuaciones de Laue [67]. La primera ecuación de Laue es:

$$a (\cos \alpha_d - \cos \alpha_0) = n_x \lambda \quad 20$$

La ecuación anterior relaciona la distancia entre átomos en el eje x ( $a$ ), el ángulo de incidencia ( $\alpha_0$ ) y difractado ( $\alpha_d$ ) y la longitud de onda ( $\lambda$ ). El término  $n_x$  es un número entero el cual proviene de la condición que debe haber interferencia constructiva entre diferentes haces de rayos X que recorren diferentes distancias en un mismo ángulo de incidencia, pero esta diferencia tiene que ser un múltiplo de la longitud de onda de la radiación incidida, esto quiere decir que los haces difractados deben estar en fase [67].

Una ecuación muy utilizada para el estudio cristalográfico de materiales es la ecuación de Bragg.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad 21$$

Como se puede apreciar, la ecuación de Bragg relaciona el ángulo de incidencia ( $\theta$ ) con el espacio entre planos ( $d_{hkl}$ ) y la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda$ ). Los subíndices  $h$ ,  $k$  y  $l$  corresponden a los índices de Miller que definen a un plano de la celda unitaria del material. Es importante mencionar que el ángulo de incidencia del haz de rayos X es igual al ángulo de difracción [67].

### **7.3 Fisorción de nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>)**

La adsorción se da por la interacción de las moléculas que se encuentran en una fase fluida con un sólido. Existen dos tipos de adsorción: fisorción y quimisorción. En el caso de la fisorción la interacción con el sólido es débil y la identidad de la molécula se mantiene, es decir, no forma ningún nuevo compuesto o no existe la formación de ningún tipo de enlace. La fisorción es exotérmica por lo que se ve favorecida a bajas temperaturas y llega relativamente rápido al equilibrio [46].

En la literatura existen diferentes isotermas que nos dan información acerca de los diferentes sistemas gas – sólido, en la Figura 43 se muestran las diferentes isotermas, cada una nos dan información acerca del material, por ejemplo, si el material es micro-, meso- y/o macroporoso.

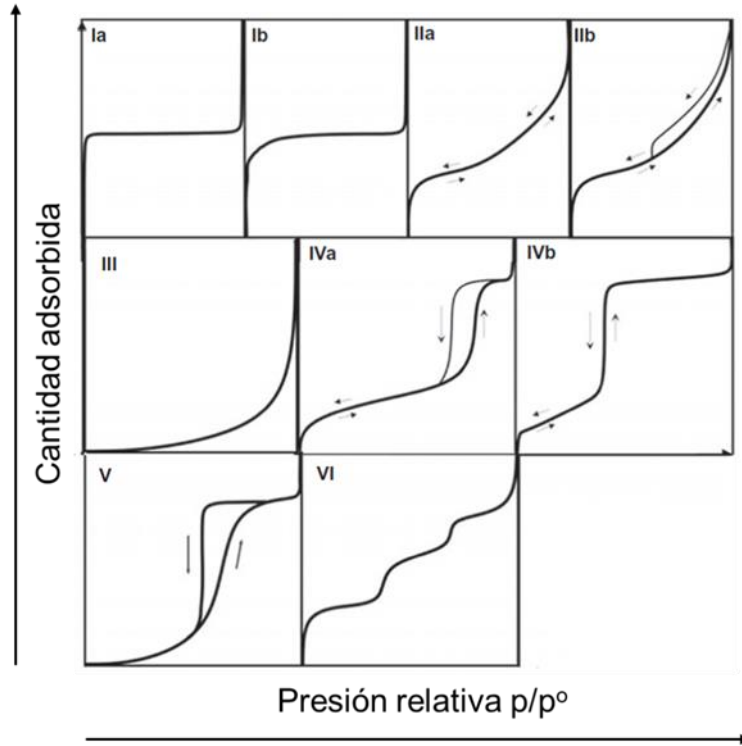


Figura 43. Clasificación de isothermas propuestas por la IUPAC [46].

Uno de los métodos más usados para la determinación del área superficial específica es el método BET (Brunauer – Emmett – Teller) por medio de la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, el cual se basa en la ecuación de BET (18).

$$\frac{1}{n_{ad} \left( \frac{P^0}{P} - 1 \right)} = \frac{C_{BET} - 1}{n_m C_{BET}} \frac{P^0}{P} + \frac{1}{n_m C_{BET}} \quad 22$$

Dónde P es la presión a la que se encuentra el sistema, la cual debe ser menor o igual a la presión de vapor del gas (P<sup>0</sup>), C<sub>BET</sub> es la constante de BET y la cantidad adsorbida y la cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa de gas es n<sub>ad</sub> y n<sub>m</sub> respectivamente. La ecuación anterior comprende las siguientes consideraciones [46]:

- La adsorción se da en sitios específicos (sitios de adsorción).
- Los sitios de adsorción son energéticamente idénticos.
- No existen interacciones laterales con moléculas ya adsorbidas.

## **7.4 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica que, generalmente, se usa para la identificación de grupos funcionales que presente alguna molécula o material; al utilizar lo que se conoce como molécula sonda, uno puede analizar la interacción de ésta con los grupos funcionales presentes en el material, y por medio del efecto de esas interacciones se pueden determinar algunas propiedades como la acidez, basicidad o simplemente los sitios de interacción preferentes que tenga el material.

Debido a que en las moléculas sólo existen estados de energía cuantizados, la energía de vibración de éstas también tiene valores discretos, por lo que, a ciertas condiciones, las moléculas pueden pasar de un estado vibracional a otro al absorber radiación infrarroja [68]. La absorción de radiación infrarroja a longitudes de onda particulares de cada molécula causa un cambio en la vibración de la molécula dando como resultado un cambio en su momento dipolar (primera regla de selección), lo que hace que la vibración sea activa en el infrarrojo (IR) [68]. Si el cambio en el momento dipolar de la molécula no es linealmente proporcional resulta en una oscilación no armónica; lo cual significa que no solamente las transiciones fundamentales están permitidas, sino que también pueden resultar sobretonos y bandas de combinación, siendo estas últimas mucho menos intensas que las transiciones fundamentales [68].

Otra característica importante de las moléculas es su simetría. Las moléculas que tienen un centro de simetría presentan ciertas vibraciones que son activas en IR [68], debido a que si las vibraciones mantienen los centros de simetría son inactivos en IR, ya que este tipo de vibraciones sólo cambian la polaridad de la molécula, pero no provoca un cambio en el momento dipolar; por otra parte, las vibraciones que no retienen el centro de simetría pueden ser activas en IR ya que pueden provocar un cambio en el momento dipolar [68].

## 7.5 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR)

La resonancia magnética nuclear es una de las técnicas más utilizadas y poderosas que se conocen para la determinación de estructuras de moléculas y es de las pocas técnicas que es aplicable tanto para gases, líquidos y sólidos [69].

Esta espectroscopía se basa en la absorción de radiación electromagnética, y a diferencia de otras técnicas como el IR, los involucrados en el proceso de absorción son los núcleos de los átomos que componen la molécula. Para obtener los estados de energía necesarios para que se lleve a cabo la absorción, es necesario someter a la muestra en un campo magnético intenso [69].

La propiedad atómica importante para esta técnica es el spin del átomo [68], ya que debido a esta propiedad podemos pensar que el átomo se comporta como un imán. En el momento en que el átomo es sometido a un campo magnético intenso, los átomos tenderán a alinearse al campo (estado de menor energía, estado de spin  $\alpha$ ); sin embargo, existen otros efectos conocidos como efectos del ambiente, en donde un átomo puede presentar protección diamagnética, lo cual quiere decir que es un átomo que presenta una alta densidad de electrones, provocando que al inducir radiación de radio frecuencia (4 – 400 GHz) la energía necesaria para que el átomo se alinee con orientación contraria al campo magnético (estado de mayor energía, estado de spin  $\beta$ ) sea menor [69]. Se le conoce como resonancia a la alineación del átomo en sentido opuesto al campo magnético inducido [69]. Las variaciones de la frecuencia de absorción reciben el nombre de desplazamiento químico en unidades de ppm.



## 8 Apéndices

En esta sección se detallan los cálculos realizados a partir de los resultados experimentales de algunas caracterizaciones y del modelo empleado para la representación de las curvas de rompimiento experimentales y se presenta el ajuste de datos.

### 8.1 Determinación de los planos cristalinos

Glosario de términos de esta subsección.

$d_{hkl}$	Espacio entre planos.
$h$	Primer índice de Miller.
$k$	Segundo índice de Miller.
$l$	Tercer índice de Miller.
$a$	Primer parámetro de celda correspondiente al índice $k$ .
$b$	Segundo parámetro de celda correspondiente al índice $h$ .
$c$	Tercer parámetro de celda correspondiente al índice $l$ .
$\beta$	Ángulo correspondiente al sistema cristalino monoclinico.

En el caso de la MIL-53 (Al) se ha reportado para diferentes fases de ésta sus parámetros y geometría de su celda [27]. En la Tabla 10 se muestran los parámetros de celda para diferentes fases de la MIL-53 (Al).

*Tabla 10. Parámetros de celda de la MIL-53 (Al).*

Fase	MIL-53 (Al) <sub>as</sub>	MIL-53 (Al) <sub>ht</sub>	MIL-53 (Al) <sub>lt</sub>
<b>Sistema cristalino</b>	Ortorrómbica	Ortorrómbica	Monoclínica
<b>a (Å)</b>	17.129	6.6085	19.513
<b>b (Å)</b>	6.6284	16.675	7.612
<b>c (Å)</b>	12.1816	12.813	6.576
<b><math>\beta</math> (°)</b>	-	-	104.24

Para determinar los índices de Miller para las diferentes señales que se obtuvieron experimentalmente en la difracción de rayos X se utilizaron las siguientes ecuaciones de espacio – espaciamento que provienen de la geometría del sistema cristalino [67].

Ortorrónica

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 23$$

Monoclínica

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 h l \cos \beta}{a c} \right) \quad 24$$

Ejemplo de cálculo:

1. Extraer el ángulo de difracción ( $2\theta$ ) de los datos experimentales.

$$2\theta = 8.6638^\circ$$

2. Calcular el  $\theta$ .

$$\theta = \frac{8.6638^\circ}{2} = 4.3319^\circ$$

3. Calcular el espacio entre planos por medio de la ecuación de Bragg, se considera  $n = 1$ .

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Ya que se utilizó la radiación Cu  $K_{\alpha 1}$  por lo que  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ .

$$d_{hkl} = \frac{1.5406 \text{ \AA}}{2 \sin 4.3319^\circ} = 10.1981 \text{ \AA}$$

4. Calcular el inverso al cuadrado de la distancia entre planos.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{(10.1981 \text{ \AA})^2} = 0.009615 \text{ \AA}^{-2}$$

5. Calcular el inverso del cuadrado de la distancia entre planos por medio de la ecuación espacio – espaciamento correspondiente. En este caso se utilizará geometría ortorrómbica (ecuación 19). Para proceder con el cálculo se deben de estimar los índices de Milller.

$$h = 0$$

$$k = 1$$

$$l = 1$$

De la Tabla 10 se obtiene la información de los parámetros de celda. Se utilizarán los parámetros correspondientes a la MIL-53 (Al)ht.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{0^2}{6.6085^2} + \frac{1^2}{16.675^2} + \frac{1^2}{12.813^2} = 0.009687 \text{ \AA}^{-2}$$

6. Comparar los resultados obtenidos de la ecuación de Bragg y de la ecuación espacio – espaciamento.

$$\text{Comparación} = \frac{\frac{1}{d_{hkl}^2 \text{ Bragg}}}{\frac{1}{d_{hkl}^2 \text{ Espacio-espaciamento}}} = \frac{0.009615 \text{ \AA}^{-2}}{0.009687 \text{ \AA}^{-2}} = 0.9925 \approx 1$$

Por lo que se concluye que la señal correspondiente al ángulo de difracción  $8.6638^\circ$  corresponde al plano (0, 1, 1).

## 8.2 Cuantificación de la cantidad de Li presente en Li-MIL-53 (Al)

La cantidad de Li que se tiene en el material Li-MIL-53 (Al) se calculó utilizando los resultados obtenidos por medio del uso de la espectroscopía de absorción atómica. En la Tabla 11 se presentan los resultados reportados por la USAII.

Tabla 11. Resultados de AAS obtenidos y reportados por la USAII.

MIL-53 (Al)	Li-MIL-53 (Al)	
Cantidad de Al ( $\mu\text{g}$ de Al/g de sólido)	Cantidad de Li ( $\mu\text{g}$ de Li/g de sólido)	Cantidad de Al ( $\mu\text{g}$ de Al/g de sólido)
78671.21	2142.67	85623.57

Hay una diferencia en la cantidad de Al presente en los materiales, por lo que se utilizó el promedio de ambos datos para el cálculo de la cantidad de Li.

$$\text{Cantidad de Al} = \frac{78671.21 \frac{\mu\text{g Al}}{\text{g sólido}} + 85623.57 \frac{\mu\text{g Al}}{\text{g sólido}}}{2} = 82147.39 \frac{\mu\text{g Al}}{\text{g sólido}}$$

Ahora para poder obtener la relación molar se deben de considerar los pesos molares del Li y Al que son 6.94 y 26.98 g/gmol respectivamente. El cálculo para la obtención de la relación molar se muestra a continuación:

$$2142.67 \frac{\mu\text{g Li}}{\text{g sólido}} * \frac{1 \text{ g Li}}{10^6 \mu\text{g Li}} * \frac{1 \text{ gmol Li}}{6.94 \text{ g Li}} = 3.09 * 10^{-4} \frac{\text{gmol Li}}{\text{g sólido}}$$

$$82147.39 \frac{\mu\text{g Al}}{\text{g sólido}} * \frac{1 \text{ g Al}}{10^6 \mu\text{g Al}} * \frac{1 \text{ gmol Al}}{26.98 \text{ g Al}} = 3.04 * 10^{-3} \frac{\text{gmol Al}}{\text{g sólido}}$$

$$\text{Relación molar} = \frac{3.09 * 10^{-4} \frac{\text{gmol Li}}{\text{g sólido}}}{3.04 * 10^{-3} \frac{\text{gmol Al}}{\text{g sólido}}} = 1.01 * 10^{-1} \frac{\text{gmol Li}}{\text{gmol Al}}$$

Para obtener el porcentaje masa que corresponde a la cantidad de Li presente en la MIL-53 (Al) se realizó el siguiente cálculo:

$$\text{Li}\% \frac{\text{m}}{\text{m}} = \frac{2142.67 \mu\text{g Li} * 10^{-6} \frac{\text{g Li}}{\mu\text{g Li}}}{1 \text{ g sólido}} * 100 = 0.21\%$$

## 8.3 Ajuste del parámetro $q$ para la ecuación de estado Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV)

Glosario de términos de esta subsección.

$P$	Presión, bar.
$P_C$	Presión crítica, bar.
$\omega$	Factor acéntrico.
$T$	Temperatura, K.
$T_C$	Temperatura crítica, K.
$R$	Constante de gas ideal, $\text{m}^3 \text{ bar} / \text{kgmol K}$
$V$	Volumen molar, $\text{m}^3 / \text{kgmol}$
$a$	Parámetro de fuerzas de atracción, $\text{bar m}^6 / \text{kgmol}^2$
$b$	Parámetro de propiedades estructurales, $\text{m}^3 / \text{kgmol}$ .
$\Omega_a$	Constante del parámetro $a$ de la EOS.
$\alpha$	Factor adimensional dependiente de la temperatura.
$\Omega_b$	Constante del parámetro $b$ de la EOS.
$m$	Función dependiente del factor acéntrico.
$q$	Parámetro que ajusta a la presión de vapor para un componente puro.
$c$	Función dependiente de $m$ y $q$ .
$z$	Factor de compresibilidad.
$A$	Parámetro de fuerzas de atracción adimensional.
$B$	Parámetro de propiedades estructurales adimensional.
$\phi$	Coeficiente de fugacidad.
$L$	Función dependiente de la EOS y de $B$ .
FE	Función error.
ARE	Error promedio relativo.

Para poder realizar un modelamiento adecuado de cualquier tipo de proceso, es esencial poder calcular y/o predecir las propiedades de los compuestos que se alimentan y se obtienen de éste; por lo que el cálculo de propiedades es el primer paso para poder realizar una buena simulación.

La mejora realizada por Stryjek y Vera [44] a la ecuación de estado PR consiste en la inclusión de un parámetro denominado "q" que represente adecuadamente la presión de vapor del componente puro.

Para poder realizar el ajuste se realiza el cálculo a diferentes temperaturas y la presión se inicializa por medio de la ecuación de Wilson (ecuación 21).

$$P = P_C e^{5.37(1+\omega)\left(1-\frac{T}{T_C}\right)} \quad 25$$

Donde P es la presión estimada,  $P_C$  es la presión crítica de la sustancia,  $\omega$  es el factor acéntrico, T es la temperatura y  $T_C$  es la temperatura crítica de la sustancia. Ya teniendo la temperatura T e inicializada la presión P, se prosigue al ajuste de la presión de vapor usando la ecuación de estado PRSV. La ecuación de estado PRSV (ecuación 5) se presenta a continuación:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad 26$$

Debido a que en este momento se trata con un componente puro; los parámetros de interacción (a) y volumen excluido (b) están dados por [42, 43]:

$$a = \frac{\Omega_a (R T_C)^2 \alpha}{P_C} \quad 27$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_C}{P_C} \quad 28$$

Donde  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  son constantes que dependen de la ecuación de estado cúbica que se utilice. En el caso de la ecuación PRSV tienen un valor de 0.45723553 y 0.077796074 respectivamente; y  $\alpha$  es un factor adimensional dependiente de la temperatura, con el que podemos calcular la presión de vapor a cierta temperatura [42]. El factor  $\alpha$  está definido como:

- Si  $T \leq T_c$ , entonces

$$\alpha = \left( 1 + m \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) - q \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \left( 0.7 - \frac{T}{T_c} \right) \right)^2 \quad 29$$

- Si  $T > T_c$ , entonces

$$\alpha = e^{\frac{2(c-1)}{c} \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^c \right)} \quad 30$$

Donde  $m$  es una función que sólo depende de  $\omega$ ,  $c$  es una función que depende tanto de  $m$  y  $q$ , y  $q$  es el parámetro que se ajusta para que la ecuación de estado represente la presión de vapor. Las funciones  $m$  y  $c$  están dadas por:

$$m = r_1 + r_2 \omega + r_3 \omega^2 + r_4 \omega^3 \quad 31$$

$$c = 1 + 0.5 m + 0.3 q \quad 32$$

Donde  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  y  $r_4$  son constantes que dependen de la ecuación de estado que se utilice, en el caso de la ecuación de estado PRSV son 0.378893, 1.4897153, -0.17131848 y 0.0196554 respectivamente [44]:

Ahora el siguiente paso es resolver la ecuación de estado PRSV, usando como ecuación auxiliar la ecuación de gas real:

$$P V = z R T \quad 33$$

Donde  $z$  es el factor de compresibilidad. La ecuación resultante para el caso particular de la ecuación de estado PRSV es:

$$z^3 - (1 - B) z^2 + (A - 3 B^2 - 2 B) z - (A B - B^2 - B^3) = 0 \quad 34$$

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

$$A = \frac{a P}{(R T)^2} \quad 35$$

$$B = \frac{b P}{R T} \quad 36$$

Se resuelve la ecuación cúbica (ecuación 29), y con los valores obtenidos de  $z$  para las fases vapor y líquido se calcula el coeficiente de fugacidad que para un componente puro este dado por:

$$\phi^{\text{fase}} = e^{-\ln(z-B) + (z-1) - \frac{AL}{B}} \quad 37$$

Donde  $\phi$  es el coeficiente de fugacidad y  $L$  es una función que depende de la ecuación de estado, en el caso particular de la ecuación de estado PRSV la función  $L$  esta dada por:

$$L = \frac{\ln\left(\frac{z + B(1 + \sqrt{2})}{z + B(1 - \sqrt{2})}\right)}{2\sqrt{2}} \quad 38$$

Una vez que se haya calculado  $\phi$  para ambas fases se calcula la siguiente función error, y con ella se corrige el valor de presión que se estimó. Las funciones error y corrección de presión se definen como:



$$FE = \frac{\phi^{\text{Líquido}}}{\phi^{\text{Vapor}}} \quad 39$$

$$P = P^{\circ} * FE \quad 40$$

El ajuste se llevó a cabo minimizando el error relativo promedio, el cual se define como:

$$ARE = \frac{\left( \frac{P^{\circ}_{\text{exp}} - P}{P^{\circ}_{\text{exp}}} \right)^2}{\text{Número de datos}} \quad 41$$

Donde  $P^{\circ}_{\text{exp}}$  es la presión de vapor experimental u obtenida de alguna ecuación tipo Antoine. En la Tabla 12 se muestran los resultados de q y ARE para los diferentes gases utilizados en esta investigación y en la Figura 44 se muestra el ajuste obtenido en el caso del CO<sub>2</sub>.

*Tabla 12. Resultados del ajuste de la presión de vapor usando la ecuación de estado PRSV.*

<b>Componente</b>	<b>q</b>	<b>ARE</b>
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	-0.011522	6.233 x 10 <sup>-5</sup>
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	-0.040495	3.808 x 10 <sup>-6</sup>
Metano (CH <sub>4</sub> )	0.0057	4.818 x 10 <sup>-5</sup>
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	-0.119618	8.984 x 10 <sup>-6</sup>

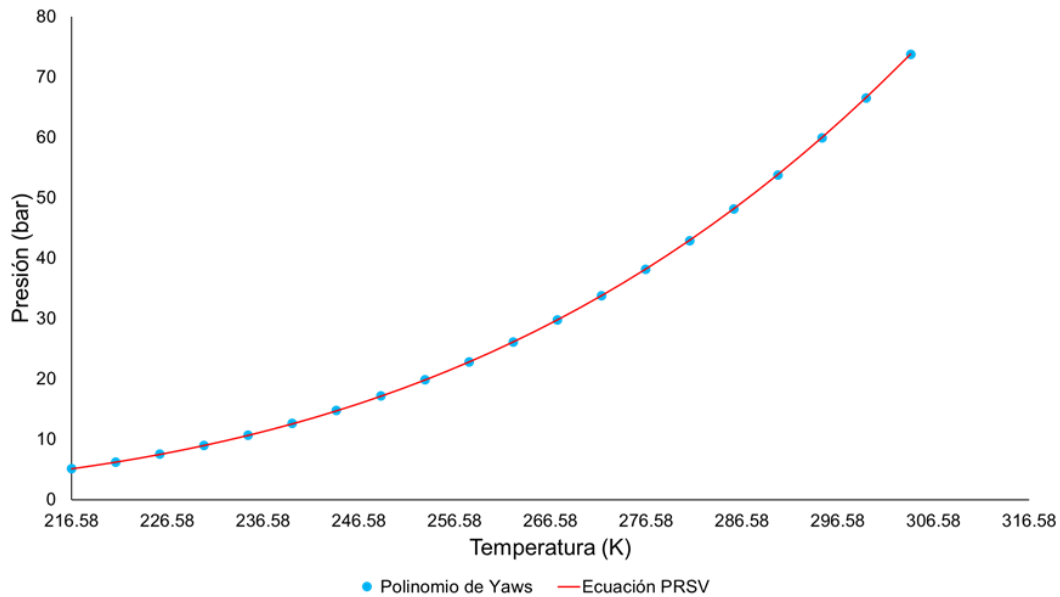


Figura 44. Ajuste de la presión de vapor del CO<sub>2</sub> usando la EOS PRSV.

## 8.4 Determinación de los parámetros de interacción binarios

Glosario de términos de esta subsección.

- $k_{ij}$  Parámetro de interacción binario.
- $a_i$  Parámetro de fuerzas de atracción del componente  $i$ , bar m<sup>6</sup> / kgmol<sup>2</sup>.
- $b_i$  Parámetro de propiedades estructurales del componente  $i$ , m<sup>3</sup> / kgmol.
- $\Omega_a$  Constante del parámetro  $a$  de la EOS.
- $\Omega_b$  Constante del parámetro  $b$  de la EOS.
- $R$  Constante de gas ideal, m<sup>3</sup> bar / kgmol K.
- $T_{Ci}$  Temperatura crítica del componente  $i$ , K.
- $P_{Ci}$  Presión crítica del componente  $i$ , bar.
- $\alpha_i$  Factor adimensional dependiente de la temperatura del componente  $i$ .

$\omega_i$	Factor acéntrico del componente i.
$m_i$	Función dependiente del factor acéntrico del componente i.
$q_i$	Parámetro que ajusta a la presión de vapor para un componente puro para el componente i.
$c_i$	Función dependiente de $m_i$ y $q_i$ del componente i.
$A_i$	Parámetro de fuerzas de atracción adimensional del componente i.
$B_i$	Parámetro de propiedades estructurales adimensional del componente i.
$x_i$	Fracción molar de la fase líquida del componente i.
$A$	Parámetro de la suma de fuerzas de atracción adimensional.
$A_{ij}$	Parámetro binario de fuerzas de atracción adimensional.
$B$	Parámetro de la suma de propiedades estructurales adimensional.
$z$	Factor de compresibilidad.
$L$	Función dependiente de la EOS y de $B$ .
$\widehat{\phi}_i^{\text{fase}}$	Coeficiente de fugacidad del componente i.
$\overline{A}_i$	Variación del parámetro de la suma de fuerzas de atracción adimensional respecto al número de moles del componente i.
$K_i$	Constante de equilibrio físico.
$P$	Presión de burbuja, bar.
$P_i$	Presión parcial del componente i, bar.
$y_i$	Fracción molar de la fase vapor.
$\Delta P$	Avance de la presión de burbuja.
$P_1$	Presión de burbuja recalculada
$F$	Función objetivo evaluada en $P$ .
$\Delta F$	Función objetivo evaluada en $P_1$ .
$y_{ni}$	Fracciones molares normalizadas recalculadas.
$s_y$	Suma de las fracciones molares recalculadas.
$y_{mi}$	Fracciones molares de la fase vapor normalizadas.
$s$	Función de convergencia.

Una vez ya determinado el parámetro  $q$  para representar adecuadamente la presión de vapor de cada uno de los gases puros, pasamos a representar por medio de la EOS PRSV la presión de burbuja de las mezclas binarias que se utilizaron. Para poder representar estos datos experimentales se emplearon las reglas de mezclado de un parámetro de Van der Waals; el ajuste de la ecuación con los datos experimentales se realiza por medio de los parámetros de interacción binaria  $k_{ij}$ , los cuales de acuerdo con las reglas de mezclado empleadas cumplen las siguientes condiciones:

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

$$k_{ii} = 0$$

Los índices  $i$  y  $j$  indican al componente de la mezcla. El ajuste se inicia con el cálculo de los coeficientes de fugacidad como se expuso en la sección “Ajuste del parámetro  $q$  para la ecuación de estado PRSV”; sin embargo, algunas ecuaciones cambian debido a que se tiene ahora una mezcla binaria. A continuación, solamente se exponen las ecuaciones considerando una mezcla de  $n$  componentes.

Parámetro de interacción:

$$a_i = \frac{\Omega_a (R T_{Ci})^2 \alpha_i}{P_{Ci}} \quad 42$$

Parámetro de volumen excluido:

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{Ci}}{P_{Ci}} \quad 43$$

Factor  $\alpha_i$ :

- Si  $T \leq T_C$ , entonces

$$\alpha_i = \left( 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{Ci}}} \right) - q_i \left( 1 - \frac{T}{T_{Ci}} \right) \left( 0.7 - \frac{T}{T_{Ci}} \right) \right)^2 \quad 44$$

- Si  $T > T_C$ , entonces

$$\alpha_i = e^{\frac{2(c_i-1)}{c_i} \left( 1 - \left( \frac{T}{T_{Ci}} \right)^{c_i} \right)} \quad 45$$

Funciones  $m_i$  y  $c_i$

$$m_i = r_1 + r_2 \omega_i + r_3 \omega_i^2 + r_4 \omega_i^3 \quad 46$$

$$c_i = 1 + 0.5 m_i + 0.3 q_i \quad 47$$

Para resolver la ecuación 28 para el cálculo de los coeficientes de fugacidad se requieren las reglas de mezclado, en este caso las de Van der Waals, las cuales se muestran a continuación.

Parámetros de interacción y de volumen excluido adimensionales:

$$A_i = \frac{a_i P}{(R T)^2} \quad 48$$

$$B_i = \frac{b_i P}{R T} \quad 49$$

Regla de mezclado para el parámetro de interacción:

$$A = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j A_{ij} \quad 50$$

Donde la función  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  y la función  $A_{ij}$  se define como:

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j (1 - k_{ij})} \quad 51$$

Regla de mezclado para el parámetro de volumen excluido:

$$B = \sum_{i=1}^n x_i B_i \quad 52$$

Con las ecuaciones expuestas se puede resolver la EOS cúbica (ecuación 29) para obtener el factor de compresibilidad de la mezcla binaria para la fase líquida como también de vapor. Una vez ya obtenidos los factores de compresibilidad de ambas fases, pasamos al cálculo del coeficiente de fugacidad de cada fase. El coeficiente de fugacidad se puede calcular por medio de la ecuación 48.

$$\widehat{\phi}_i^{\text{fase}} = e^{-\ln(z-B) + (z-1) \frac{B_i + A}{B} \left( \frac{B_i}{B} - \frac{\bar{A}_1}{A} \right) L} \quad 53$$

Donde la función  $\bar{A}_1$  se define como:

$$\bar{A}_1 = \frac{1}{N} \frac{\partial A N^2}{\partial N_1} = 2 \sum_{j=1}^n x_j A_{ij} \quad 54$$

Una vez ya calculado el coeficiente de fugacidad de cada componente en cada fase calculamos la constante de equilibrio físico, la cual tiene la misma forma que la ecuación de la función error usada en la sección "Ajuste del parámetro  $q$  para la ecuación de estado PRSV"; por lo que la ecuación queda como:

$$K_i = \frac{\widehat{\phi}_1^{\text{Líquido}}}{\widehat{\phi}_1^{\text{Vapor}}} \quad 55$$

Finalmente se calcula la presión de burbuja de la mezcla; para ello se debe inicializar la presión del componente puro por medio de la ecuación de Wilson (ecuación 21), posteriormente se debe calcular la presión correspondiente a la mezcla por medio de la ecuación 51.

$$P = \sum_{i=1}^n x_i P_i \quad 56$$

Se inicializan los valores de fracción molar de la fase vapor por medio de la ecuación 52.

$$y_i = \frac{x_i P_i}{P} \quad 57$$

Ya inicializadas las variables que se van a ajustar a los datos experimentales, se utilizan las siguientes funciones para corregir la presión y la fracción molar del vapor:

Ecuación de avance de presión:

$$P_1 = P + \Delta P \quad 58$$

Donde se utilizó un  $\Delta P$  igual a 0.001.

Función objetivo:

$$F = \ln \left( \sum_{i=1}^n x_i K_i(T, P, i, x_i, y_i, k_{ij}) \right) \quad 59$$

$$\Delta F = \ln \left( \sum_{i=1}^n x_i K_i(T, P_1, i, x_i, y_i, k_{ij}) \right) \quad 60$$

Se recalcula la fracción molar de la fase vapor utilizando la ecuación 56.

$$y_{ni} = x_i K_i(T, P, i, x_i, y_i, k_{ij}) \quad 61$$

Normalización de las fracciones molares de la fase vapor:

$$s_y = \sum_{i=1}^n y_i \quad 62$$

$$y_{mi} = \frac{y_{ni}}{s_y} \quad 63$$

Ecuación de corrección de presión:

$$P = \frac{P - F}{F - \Delta F} * (P - P_1) \quad 64$$

Función de convergencia:

$$s = \sum_{i=1}^n \left| x_i \phi_i^{\widehat{\text{Líquido}}} - y_i \phi_i^{\widehat{\text{Vapor}}} \right| \quad 65$$

El ajuste a los datos experimentales por medio de los parámetros de interacción binarios fue realizado por medio de la minimización del error relativo promedio (ecuación 36).

En las Tablas 13-15 se muestran los resultados de  $k_{ij}$  y ARE para diferentes temperaturas y mezclas de gases utilizadas en esta investigación.



Tabla 13. *Parámetros de interacción binarios y error relativo promedio para la mezcla N<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub>.*

Temperatura (K)	k <sub>ij</sub>	ARE
218.15	-0.0599	1.666 x 10 <sup>-2</sup>
223.15	-0.0785	1.304 x 10 <sup>-2</sup>
232.85	-0.0804	9.739 x 10 <sup>-3</sup>
250	-0.0939	2.046 x 10 <sup>-3</sup>
270	-0.0796	7.643 x 10 <sup>-5</sup>
273.15	-0.0886	9.954 x 10 <sup>-5</sup>

Tabla 14. *Parámetros de interacción binarios y error relativo promedio para la mezcla N<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub>.*

Temperatura (K)	k <sub>ij</sub>	ARE
112	0.0334	9.890 x 10 <sup>-5</sup>
120	0.0324	1.395 x 10 <sup>-4</sup>
130	0.0307	1.275 x 10 <sup>-4</sup>
140	0.0267	8.337 x 10 <sup>-5</sup>
150	0.0259	2.422 x 10 <sup>-5</sup>
160	0.0281	7.396 x 10 <sup>-5</sup>
170	0.04	1.016 x 10 <sup>-4</sup>
180	0.0549	1.110 x 10 <sup>-4</sup>

Tabla 15. *Parámetros de interacción binarios y error relativo promedio para la mezcla N<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>S.*

Temperatura (K)	k <sub>ij</sub>	ARE
200.15	0.1311	1.603 x 10 <sup>-1</sup>
227.98	0.1591	8.478 x 10 <sup>-3</sup>
256.43	0.1419	4.369 x 10 <sup>-3</sup>
277.65	0.0949	1.802 x 10 <sup>-3</sup>
300.04	0.0739	4.735 x 10 <sup>-3</sup>
321.87	0.0407	2.370 x 10 <sup>-3</sup>
344.26	0.0292	9.922 x 10 <sup>-4</sup>

Para los cálculos posteriores se consideraron los  $k_{ij}$  constantes y se utilizaron los promedios correspondientes a cada mezcla de gases. En la Tabla 16 se exponen los valores de  $k_{ij}$  utilizados.

Tabla 16. Parámetros de interacción binarios para las mezclas utilizadas.

Mezcla	$k_{ij}$
N <sub>2</sub> – CO <sub>2</sub>	-0.0802
N <sub>2</sub> – CH <sub>4</sub>	0.0340
N <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> S	0.0958

En las Figuras 45 y 46 se muestran las comparaciones de valores experimentales y calculados respecto a la presión de burbuja y la composición de la fase vapor para la mezcla N<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub> con el valor promedio  $k_{ij}$ .

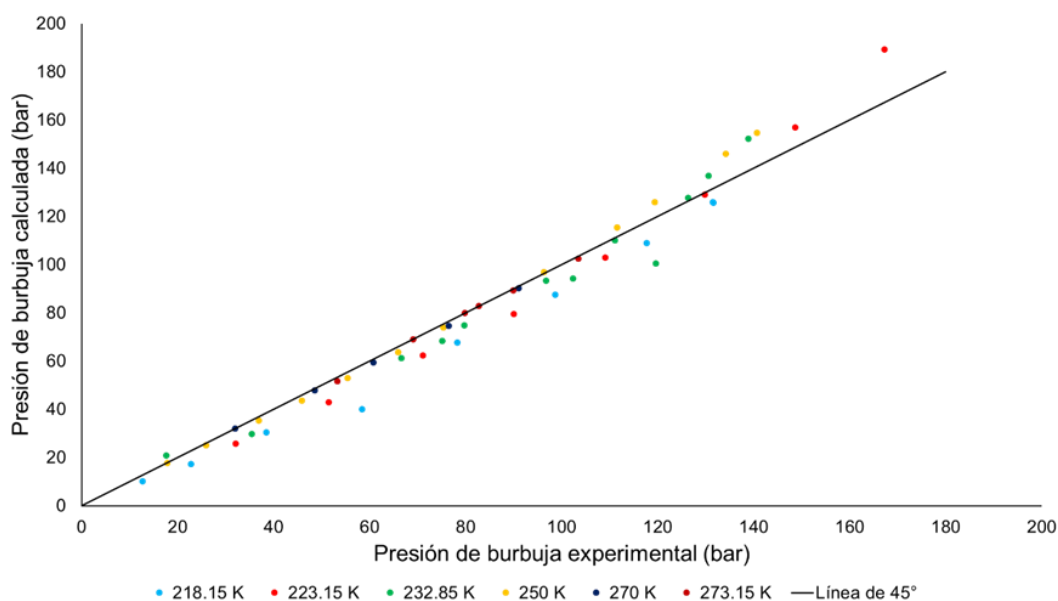


Figura 45. Comparación de la presión de burbuja experimental y calculada para la mezcla N<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub> con  $k_{ij}$  igual a -0.0802.

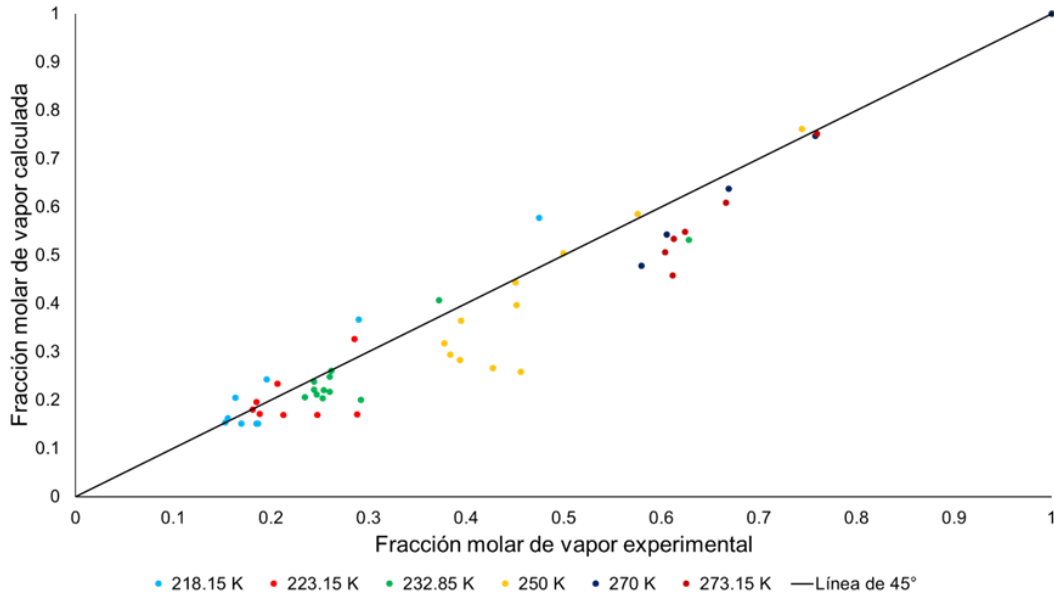


Figura 46. Comparación de la fracción molar de vapor experimental y calculada para la mezcla  $N_2 - CO_2$  con  $k_{ij}$  igual a  $-0.0802$ .

## 8.5 Cálculo del coeficiente de compresibilidad $z$ y de las concentraciones iniciales empleadas en la adsorción de gases

Ya una vez obtenidos los valores del parámetro  $q$  y los parámetros de interacción binarios  $k_{ij}$  para cada compuesto y mezcla de gases; podemos calcular el factor de compresibilidad  $z$  utilizando la ecuación de gas real (ecuación 28) podemos calcular la concentración inicial de cada uno de los gases en cada una de las adsorciones utilizadas.

Para realizar el cálculo de  $z$ , simplemente se tiene que resolver la ecuación 29 considerando las reglas de mezclado. Los resultados de  $z$  y las concentraciones iniciales de los gases de interés de cada una de las adsorciones utilizadas se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Composición, factor de compresibilidad y concentración de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S para cada una de las adsorciones realizadas @ 298.15 K y 0.78 bar.

<b>Adsorción dinámica de CO<sub>2</sub></b>			
Fracción molar de CO <sub>2</sub> ( $y_{CO_2}$ )	Fracción molar de N <sub>2</sub> ( $y_{N_2}$ )	Factor de compresibilidad (z)	Concentración inicial de CO <sub>2</sub> (gmol/m <sup>3</sup> , C <sub>0</sub> )
0.30	0.70	0.9988	9.38
0.35	0.65	0.9987	10.87
0.40	0.60	0.9985	12.53
0.44	0.56	0.9983	14.15
0.50	0.50	0.9981	15.66
<b>Adsorción dinámica de CH<sub>4</sub></b>			
Fracción molar de CH <sub>4</sub> ( $y_{CH_4}$ )	Fracción molar de N <sub>2</sub> ( $y_{N_2}$ )	Factor de compresibilidad (z)	Concentración inicial de CH <sub>4</sub> (gmol/m <sup>3</sup> , C <sub>0</sub> )
0.30	0.70	0.9995	9.35
0.35	0.65	0.9994	10.94
0.40	0.60	0.9993	12.49
0.45	0.55	0.9993	14.07
0.49	0.51	0.9992	15.58
<b>Adsorción dinámica de H<sub>2</sub>S</b>			
Fracción molar de H <sub>2</sub> S ( $y_{H_2S}$ )	Fracción molar de N <sub>2</sub> ( $y_{N_2}$ )	Factor de compresibilidad (z)	Concentración inicial de H <sub>2</sub> S (gmol/m <sup>3</sup> , C <sub>0</sub> )
0.03	0.97	0.9997	0.94
0.05	0.95	0.9996	1.60
0.08	0.92	0.9995	2.51
0.10	0.90	0.9995	3.16
0.15	0.85	0.9993	4.73

## 8.6 Adimensionalización de las ecuaciones de continuidad y de las condiciones iniciales y de frontera

Glosario de términos de esta subsección.

$C_i$	Concentración del componente $i$ , $\text{kgmol} / \text{m}^3$ .
$t$	Tiempo, s.
$v_z$	Velocidad en dirección $z$ , $\text{m} / \text{s}$ .
$z$	Longitud, m.
$D_{L,i}$	Coefficiente de dispersión axial del componente $i$ , $\text{m}^2 / \text{s}$ .
$\rho_b$	Densidad del material, $\text{kg} / \text{m}^3$ .
$\varepsilon$	Fracción de espacio vacío.
$q_i$	Cantidad adsorbida, $\text{kgmol}$ de adsorbato / $\text{kg}$ de adsorbente.
$r_p$	Radio de partícula, m.
$k_{m,i}$	Coefficiente de transferencia de masa del componente $i$ , $\text{m} / \text{s}$ .
$Q_{L,i}$	Capacidad máxima correspondiente a la monocapa del componente $i$ , $\text{kgmol}$ de adsorbato / $\text{kg}$ de adsorbente.
$K_{eq,i}$	Constante de equilibrio de adsorción del componente $i$ , $\text{m}^3 / \text{kgmol}$ .
$L$	Longitud total de lecho, m.
$x_i$	Concentración adimensional del componente $i$ .
$\tau$	Tiempo adimensional.
$\lambda$	Longitud adimensional.
$y_i$	Cantidad adsorbida adimensional del componente $i$ .
$C_{i0}$	Concentración inicial del componente $i$ , $\text{kgmol} / \text{m}^3$ .
$Q_{\max}$	Cantidad máxima adsorbida, $\text{kgmol}$ de adsorbato / $\text{kg}$ de adsorbente.
$\alpha$	Coefficiente del término difusivo adimensional.
$\beta$	Coefficiente del término fuente adimensional.
$Pe$	Número de Péclet.
$\gamma$	Coefficiente relacionado con la transferencia de masa adimensional.
$\delta$	Primer coeficiente de adsorción adimensional.

ζ Segundo coeficiente de adsorción adimensional.

Debido a las diversas condiciones del proceso expuestas en el capítulo “Procedimiento experimental y modelamiento” en la sección “Ecuación de continuidad”, una forma de facilitar el cálculo es adimensionando las ecuaciones 7, 9, 12, 13, 14 y 15; las cuales se exponen a continuación:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{L_i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_b \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad 66$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3}{r_p} k_{m_i} \left( \frac{Q_{L_i} K_{eq_i} C_i}{1 + K_{eq_i} C_i} - q_i \right) \quad 67$$

$$t = 0; \quad 0 \leq z \leq L; \quad C_i = 0 \quad 68$$

$$t = 0; \quad 0 \leq z \leq L; \quad q_i = 0 \quad 69$$

$$z = 0; \quad t > 0; \quad C_i = C_{i0} + \varepsilon \frac{D_{L_i}}{v_z} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad 70$$

$$z = L; \quad t > 0; \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad 71$$

Se definen las siguientes variables adimensionales:

Concentración adimensional

$$x_i = \frac{C_i}{C_{i0}} \quad 72$$

Tiempo adimensional

$$\tau = \frac{t v_z}{L} \quad 73$$

Longitud adimensional

$$\lambda = \frac{z}{L} \quad 74$$

Cantidad adsorbida adimensional

$$y_i = \frac{q_i}{Q_{\max}} \quad 75$$

Donde  $C_{i0}$  es la concentración inicial del componente  $i$  y  $Q_{\max}$  es la cantidad adsorbida máxima. Una vez ya definidas nuestras variables adimensionales definimos las derivadas adimensionales:

Términos dinámicos

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_{i0} v_z}{L} \frac{\partial x_i}{\partial \tau} \quad 76$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{Q_{\max} v_z}{L} \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \quad 77$$

Término convectivo

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{C_{i0}}{L} \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} \quad 78$$

Término difusivo

$$\frac{\partial C_i^2}{\partial^2 z} = \frac{C_{i0}}{L^2} \frac{\partial x_i^2}{\partial^2 \lambda} \quad 79$$

Substituyendo las variables y derivadas adimensionales en las ecuaciones 7, 9, 12, 13, 14 y 15 obtenemos:

Balance de materia en la fase fluida adimensional

$$\frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = \alpha \frac{\partial x_i^2}{\partial^2 \lambda} - \beta \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \quad 80$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  se definen como:

$$\alpha = \frac{1}{Pe} \quad 81$$

$$\beta = \rho_b \frac{Q_{\max}}{C_{i0}} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad 82$$

Donde  $Pe$  es el número de Péclet.

Balance de materia en la fase sólida adimensional

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \gamma \left( \delta \frac{x_i}{1 + \zeta x_i} - y_i \right) \quad 83$$

Donde  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\zeta$  se definen como:

$$\gamma = 3 \frac{L}{r_p} \frac{k_{mi}}{v_z} \quad 84$$

$$\delta = \frac{Q_{Li}}{Q_{\max}} \zeta \quad 85$$



$$\zeta = K_{eq_i} C_{i0} \quad 86$$

Condiciones iniciales adimensionales

$$\tau = 0; \quad 0 \leq \lambda \leq 1; \quad x_i = 0 \quad 87$$

$$\tau = 0; \quad 0 \leq \lambda \leq 1; \quad y_i = 0 \quad 88$$

Condiciones de frontera adimensionales

$$\lambda = 0; \quad \tau > 0; \quad x_i = 1 + \varepsilon \alpha \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} \quad 89$$

$$\lambda = 1; \quad \tau > 0; \quad \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = 0 \quad 90$$

## 8.7 Discretización de las ecuaciones de continuidad y de las condiciones iniciales y de frontera adimensionales

Para poder resolver el sistema de ecuaciones adimensionales que describen el proceso de adsorción; se empleó el método Crank-Nicolson. En esta sección los subíndices  $i, j$  y  $k$  corresponden al componente, a la variable espacial y a la variable temporal respectivamente.

Primero se definen las diferenciaciones de las derivadas adimensionales de la siguiente forma:

Para las derivadas dinámicas se realizó una diferenciación hacia delante.

$$\frac{\partial x_i}{\partial \tau} = \frac{1}{\Delta \tau} (x_{i,j,k+1} - x_{i,j,k}) \quad 91$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = \frac{1}{\Delta \tau} (y_{i,j,k+1} - y_{i,j,k}) \quad 92$$

Para la derivada correspondiente al término convectivo, se realizó una diferenciación QUICK.

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} = \frac{1}{16 \Delta \lambda} & (3 x_{i,j+1,k+1} + 3 x_{i,j,k+1} - 7 x_{i,j-1,k+1} + x_{i,j-2,k+1} \\ & + 3 x_{i,j+1,k} + 3 x_{i,j,k} - 7 x_{i,j-1,k} + x_{i,j-2,k}) \end{aligned} \quad 93$$

Para la derivada correspondiente al término difusivo, se realizó una diferenciación centrada

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_i^2}{\partial^2 \lambda} = \frac{1}{2 \Delta \lambda^2} & (x_{i,j+1,k+1} - 2 x_{i,j,k+1} + x_{i,j-1,k+1} + x_{i,j+1,k} - 2 x_{i,j,k} \\ & + x_{i,j-1,k}) \end{aligned} \quad 94$$

Substituyendo las discretizaciones en las ecuaciones diferenciales y las condiciones de frontera obtenemos:

Balance de masa de la fase fluida adimensional discretizada

$$\begin{aligned} & x_{i,j,k+1} - x_{i,j,k} + \eta (3 x_{i,j+1,k+1} + 3 x_{i,j,k+1} - 7 x_{i,j-1,k+1} \\ & \quad + x_{i,j-2,k+1} + 3 x_{i,j+1,k} + 3 x_{i,j,k} - 7 x_{i,j-1,k} \\ & \quad + x_{i,j-2,k}) \\ & = \theta (x_{i,j+1,k+1} - 2 x_{i,j,k+1} + x_{i,j-1,k+1} + x_{i,j+1,k} \\ & \quad - 2 x_{i,j,k} + x_{i,j-1,k}) - \beta (y_{i,j,k+1} - y_{i,j,k}) \end{aligned} \quad 95$$

Donde  $\eta$  y  $\theta$  se definen como:

$$\eta = \frac{\Delta \tau}{16 \Delta \lambda} \quad 96$$

$$\theta = \frac{\alpha \Delta\tau}{2 \Delta\lambda^2} \quad 97$$

Balance de masa de la fase sólida adimensional discretizada

$$y_{i,j,k+1} - y_{i,j,k} = \iota \delta \left( \frac{x_{i,j,k+1}}{1 + \zeta x_{i,j,k+1}} + \frac{x_{i,j,k}}{1 + \zeta x_{i,j,k}} - \frac{y_{i,j,k+1} - y_{i,j,k}}{\delta} \right) \quad 98$$

Donde  $\iota$  se define como:

$$\iota = \frac{\gamma \Delta\tau}{2} \quad 99$$

El sistema de ecuaciones descrito por las ecuaciones 84 y 87 son ecuaciones algebraicas no lineales por lo que un método numérico como el de Newton-Raphson multivariable puede resolver eficientemente el sistema; sin embargo, requerimos también discretizar las condiciones iniciales y de frontera, las cuales se volverán valores numéricos o funciones que delimitarán los índices del sistema. Para las condiciones iniciales y de frontera todas las derivadas que se presentan se les realiza una discretización central.

Condiciones iniciales

$$k = 1; \quad 1 \leq j \leq j^*; \quad x_{i,j,1} = 0 \quad 100$$

$$k = 1; \quad 1 \leq j \leq j^*; \quad y_{i,j,1} = 0 \quad 101$$

Donde  $j^*$  indica el último nodo de la malla para la variable espacial.

Condiciones de frontera

$$j = 1; \quad k > 1; \quad x_{i,0,k} = x_{i,2,k} - \kappa (x_{i,1,k} - 1) \quad 102$$

$$j = j^*; \quad k > 0; \quad x_{i,j^*+1,k} = x_{i,j^*-1,k}$$

103

Donde  $\kappa$  se define como:

$$\kappa = \frac{2 \Delta \lambda}{\varepsilon \alpha}$$

104

Ya discretizado el sistema de ecuaciones diferenciales parciales y sus condiciones de frontera que delimitan la malla a utilizar el sistema puede ser resuelto.

A continuación, se exponen las curvas de rompimiento experimentales y el ajuste del modelo.

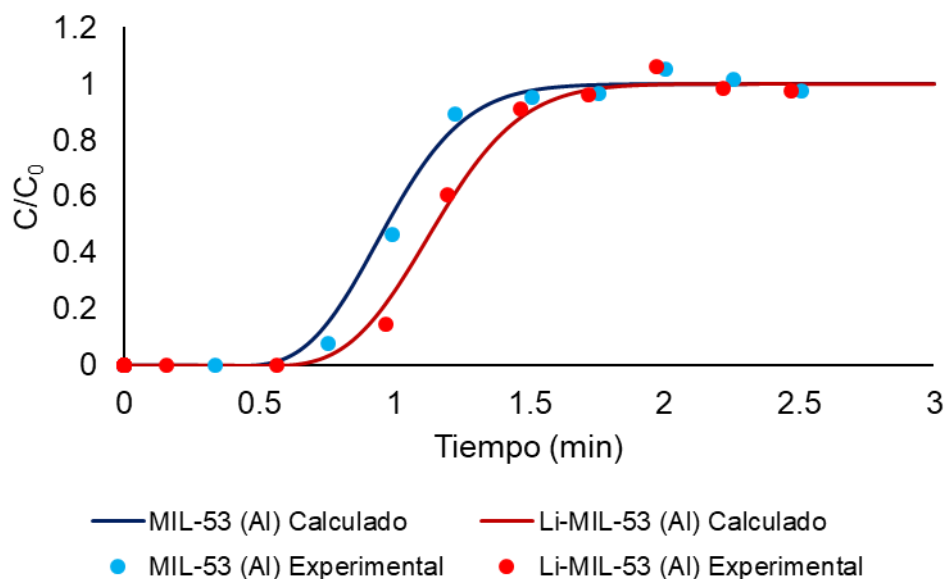


Figura 47. Curvas de rompimiento de CO<sub>2</sub> al 30 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

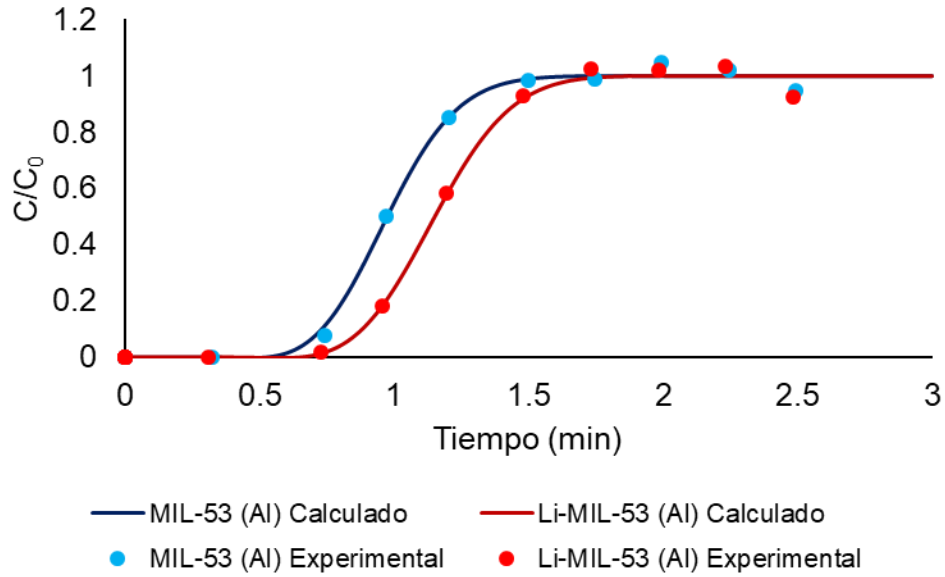


Figura 48. Curvas de rompimiento de  $CO_2$  al 35 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

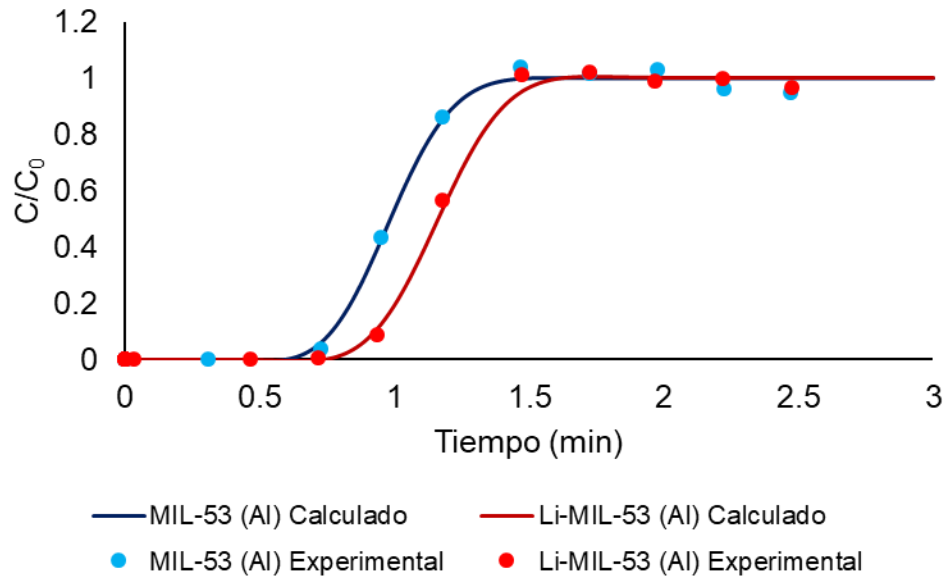


Figura 49. Curvas de rompimiento de  $CO_2$  al 40 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

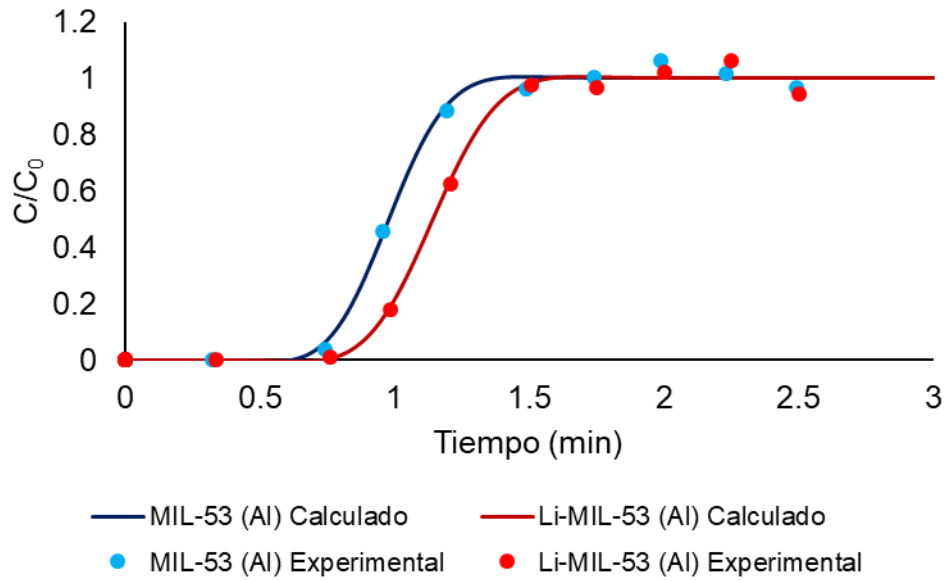


Figura 50. Curvas de rompimiento de CO<sub>2</sub> al 45 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

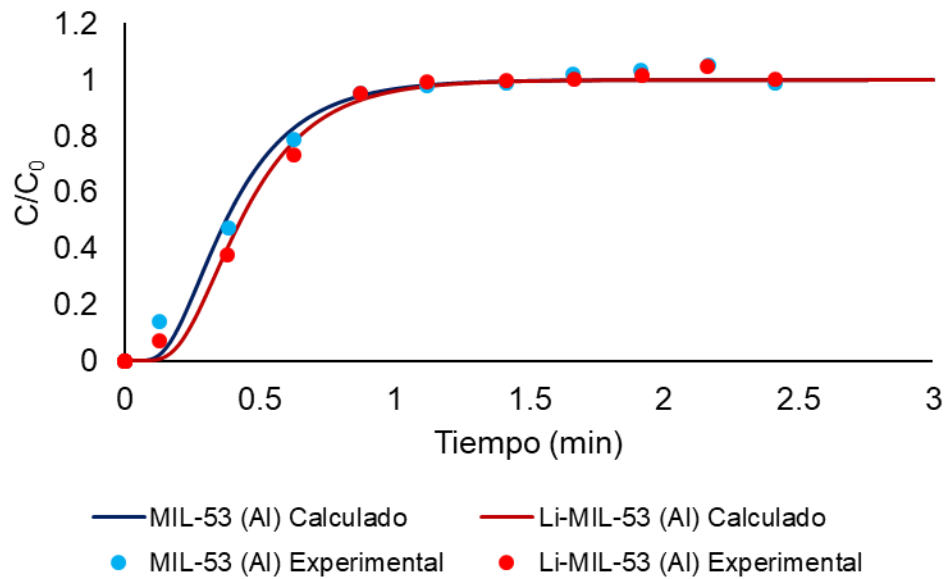


Figura 51. Curvas de rompimiento de CH<sub>4</sub> al 30 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

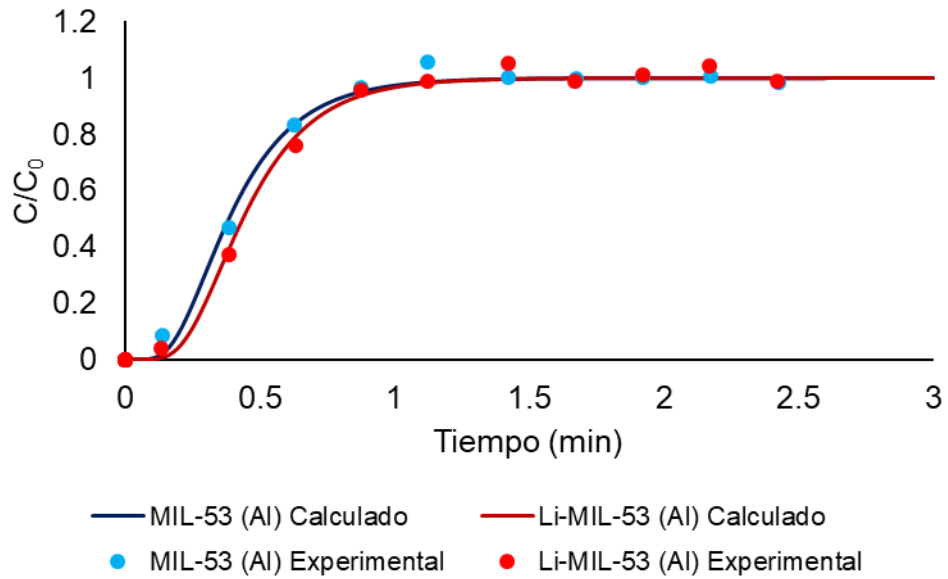


Figura 52. Curvas de rompimiento de  $CH_4$  al 35 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

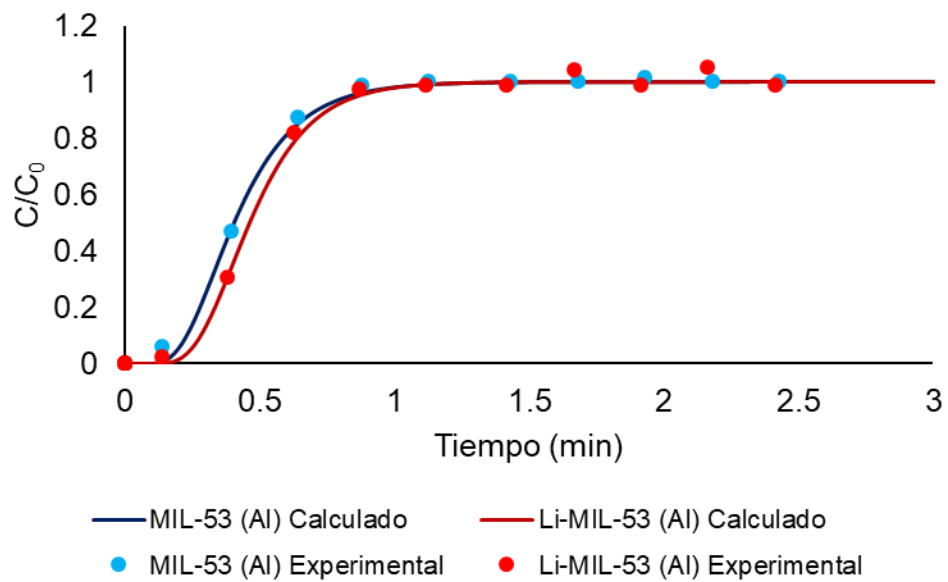


Figura 53. Curvas de rompimiento de  $CH_4$  al 40 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

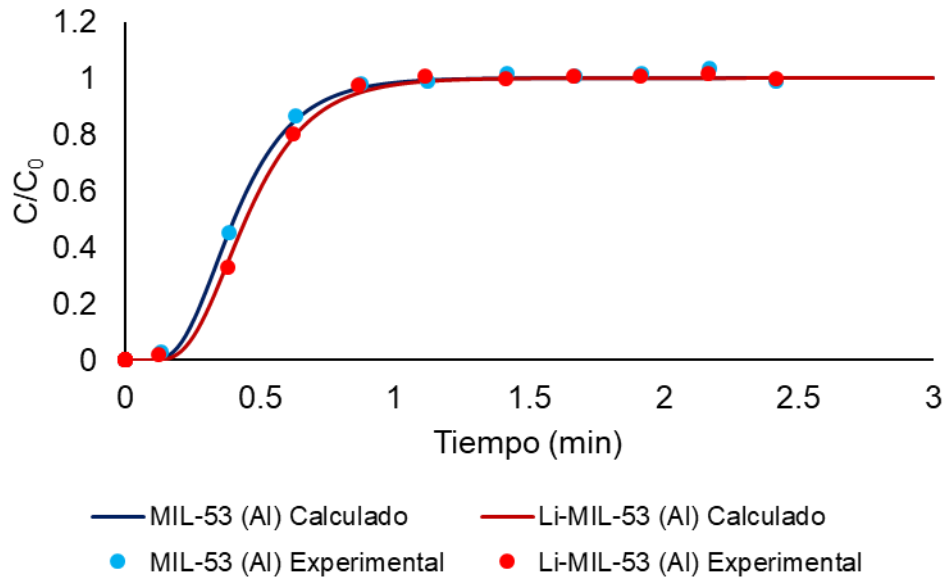


Figura 54. Curvas de rompimiento de  $CH_4$  al 45 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

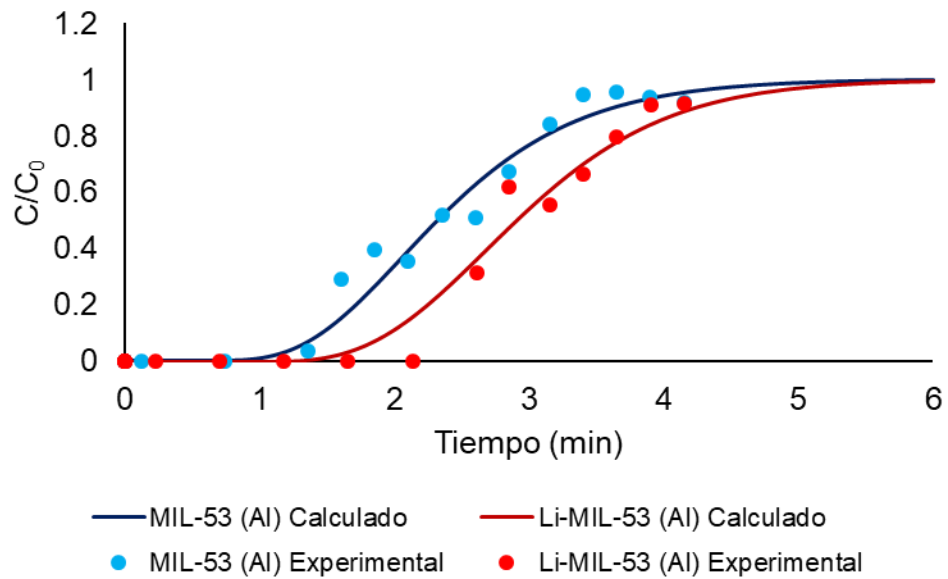


Figura 55. Curvas de rompimiento de  $H_2S$  al 3 % mor @298.15 K y 0.78 bar.



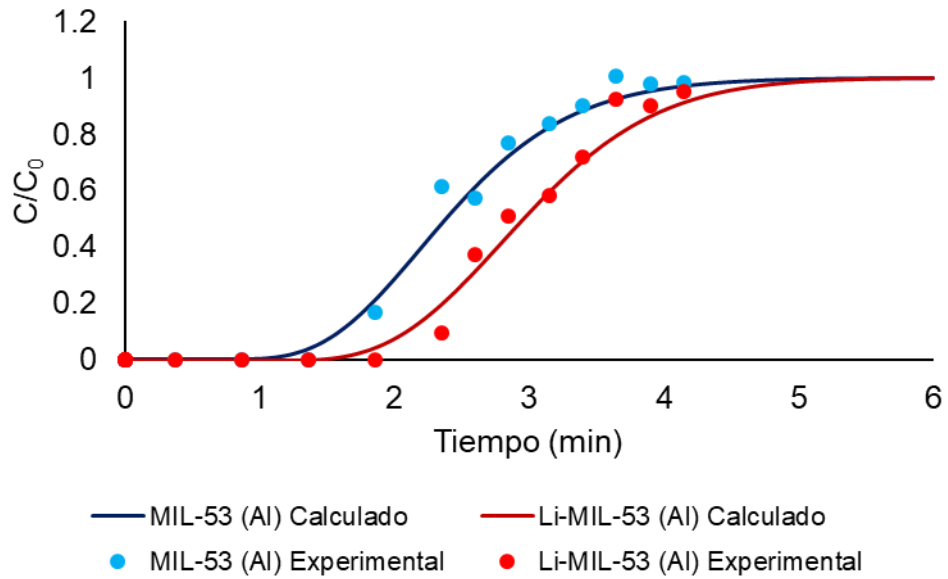


Figura 56. Curvas de rompimiento de  $H_2S$  al 5 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

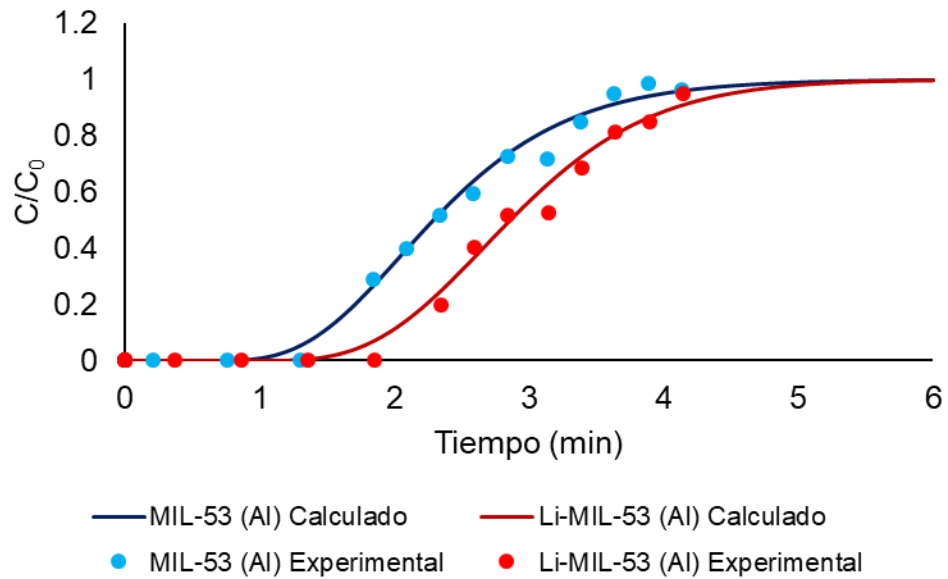


Figura 57. Curvas de rompimiento de  $H_2S$  al 8 % mol @298.15 K y 0.78 bar.

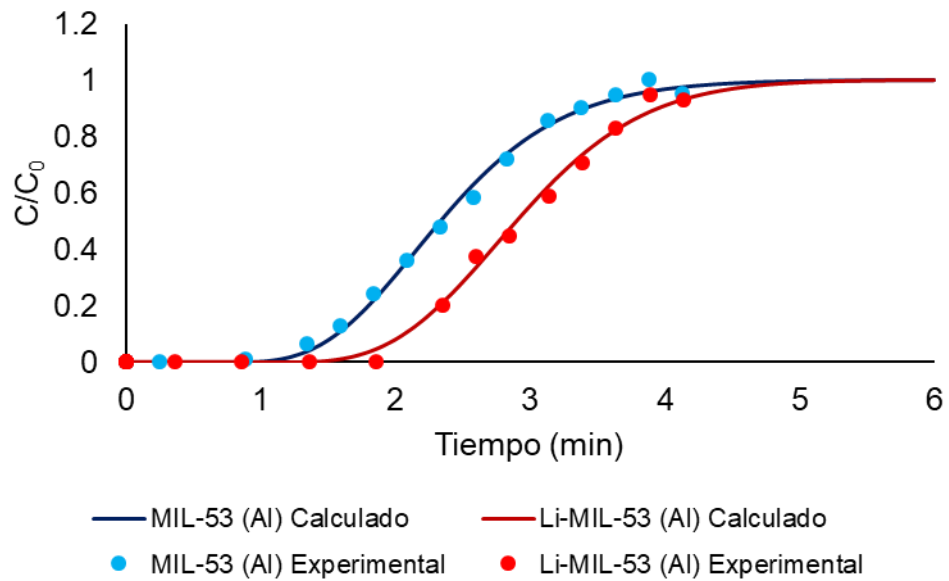


Figura 58. Curvas de rompimiento de  $H_2S$  al 10 % mol @298.15 K y 0.78 bar.