

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE
VALÈNCIA**
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**



**UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES**

**EMPLEO DE ZEOLITAS EN PROCESOS DE
ADSORCIÓN Y SEPARACIÓN DE
HIDROCARBUROS DE CADENA CORTA**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Ledys Yelitza Sánchez

Dirigida por:

Prof. Fernando Rey García

Dra. Susana Valencia Valencia

Valencia, julio 2018

*Para ti Mami que siempre me
has inspirado a ser mejor, TQM*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, doy gracias a Dios, quien me cuida y guía siempre.

También doy gracias por mi familia, ellos han sido mi fuente de energía y coraje. Mami, Carlos, ¡Gracias! Uds. me han apoyado en todas las decisiones que he tomado, incluso cuando decidí dejarlo todo y empacar toda mi vida en dos maletas y cruzar el Atlántico sola a un país donde no conocía a nadie, sólo para perseguir mi sueño.

Debo agradecer con todo mi corazón a Jan, quien se ha convertido en el lucero de mi vida. Al igual que Thérèse y Jos, gracias por acogerme como una más de la familia y darme su apoyo y cariño. Todos ellos han vivido de cerca mis momentos más difíciles por la situación de incertidumbre de mi querida Venezuela. ¡Gracias, se les quiere!

Agradezco también a la Universidad de Los Andes, en Mérida-Venezuela, por invertir en mí. Uds fueron la razón y soporte económico para iniciarme en este proyecto. Gracias a mis fiadores Fernando Bellandi y Juan Carlos Díaz.

Gracias a Antonio y Mari Carmen por ayudarme en mi primer año en Valencia, durante el cual han sido mi principal apoyo y punto

de referencia. Además, doy gracias a todas aquellas personas que me han brindado su amistad y con los que he vivido inolvidables momentos, David, Vanesa, Asunta, Clara, Francine y Christian, Andrea, Indira, Chino, Yris; y a todos aquellos que en sólo meses han logrado ser parte de esta aventura, gracias Alma, Raffaele y Nathalia.

Agradezco muy especialmente a mis directores de tesis Fernando Rey y Susana Valencia. Muchas gracias por la oportunidad para realizar esta tesis y por la ayuda recibida para lograr terminarla. He aprendido mucho en estos años de doctorado.

Una de las personas que merece un muy especial agradecimiento por su ayuda, por su infinita paciencia y colaboración en la realización de esta tesis, Miguel ¡Muchas gracias!

También quiero agradecer a todas aquellas personas del Instituto de Tecnología Química (ITQ), que de una u otra manera han contribuido a la realización de esta tesis, a los compañeros de máster y doctorado, al servicio de caracterización, al servicio de rayos X, personal administrativo, talleres e informática. Todos ellos en conjunto generan una gran sinergia de trabajo.

Mis sinceras... **¡GRACIAS TOTALES!**

Ledys

Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1.- Zeolitas	1
1.1.1.- Estructura de las zeolitas.....	2
1.1.2.- Relación Si/Al.....	7
1.1.3.- Síntesis de zeolitas.....	8
1.1.3.1 Proceso de cristalización de las zeolitas.....	10
1.1.3.2 Variables que influyen en la síntesis de las zeolitas...	13
1.1.4.- Capacidad de adsorción de las zeolitas.....	16
1.2.- Adsorción	17
1.2.1.- Aplicaciones industriales de la adsorción.....	25
1.2.1.1 Secado de gases.....	25
1.2.1.2 Purificación de gases.....	27
1.2.1.3 Separación de hidrocarburos.....	28
1.2.2.- Métodos de adsorción dinámicos y estáticos.....	30
1.2.2.1 Métodos dinámicos.....	30
1.2.2.2 Métodos estáticos.....	35
1.2.3.- Isotermas de adsorción.....	37
1.2.3.1 La cantidad adsorbida “ η ”.....	37
1.2.3.2 El calor isostérico.....	44
1.2.4.- Ley de Henry, modelos y métodos de ajuste.....	46
1.2.4.1 Modelo de Langmuir.....	48
1.2.4.2 Modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	49
1.2.4.3 Modelo de Langmuir Dual-Site.....	50
1.2.4.4 Modelo de Toth.....	51
1.2.4.5 Ajuste de Virial.....	51
1.3.- Equilibrio de adsorción binario	53
1.3.1.- Adsorción competitiva.....	55
1.3.2.- Teoría de la disolución ideal adsorbida (IAST).....	57
1.3.3.- Equilibrio favorable y desfavorable.....	61
1.4.- Referencias bibliográficas	64
Capítulo 2	74
Objetivos	74
Capítulo 3	77
Metodología	77
3.1.- Reactivos	77
3.2.- Zeolitas utilizadas	78
3.2.1.- Zeolita ZSM-5.....	78
3.2.2.- Zeolita IM-5.....	80
3.2.3.- Zeolita TNU-9.....	83
3.2.4.- Zeolita B-DDR.....	85
3.2.5.- Zeolita ITQ-29.....	87

3.2.6.- Zeolita Beta.....	90
3.2.7.- Zeolita 13X.....	92
3.2.8.- Propiedades texturales de las zeolitas utilizadas.....	94
3.3.- Equipos.....	94
3.3.1.- Difracción de rayos X.....	94
3.3.2.- Equipo de adsorción de N ₂	95
3.3.3.- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).....	96
3.3.4.- Análisis químico (ICP).....	97
3.3.5.- Adsorción volumétrica.....	98
3.3.6.- Adsorción gravimétrica.....	99
3.3.7.- Equipo de curvas de ruptura.....	101
3.4.- Tratamiento de datos.....	102
3.4.1.- Ajuste de las isoterma.....	102
3.4.2.- Cálculo del calor isostérico.....	104
3.4.3.- Cálculo IAST.....	106
3.5.- Referencias bibliográficas.....	107
Capítulo 4.....	111
Resultados y Discusión.....	111
4.1.- Adsorción y separación de hidrocarburos de cadena corta.....	111
4.1.1.- Introducción.....	111
4.1.2.- Caracterización de las zeolitas.....	113
4.1.2.1 Zeolita ZSM-5.....	113
4.1.2.2 Zeolita IM-5.....	114
4.1.2.3 Zeolita TNU-9.....	116
4.1.3.- Medidas experimentales de adsorción de hidrocarburos en zeolitas de poro medio.....	117
4.1.4.- Discusión de resultados.....	121
4.1.4.1 Isotermas de adsorción.....	121
4.1.4.2 Ajuste de las isotermas de hidrocarburos.....	124
4.1.4.3 Calor isostérico.....	130
4.1.4.4 Teoría de la solución ideal adsorbida (IAST).....	133
4.1.4.5 Selectividad.....	135
4.1.4.6 Diagrama de equilibrio de adsorción.....	136
4.1.5.- Conclusiones parciales.....	138
4.2.- Estudio de la adsorción de mezclas de CO₂ y CH₄. Isotermas.....	140
4.2.1.- Introducción.....	140
4.2.2.- Caracterización de las zeolitas.....	144
4.2.2.1 Zeolita Beta.....	144
4.2.2.2 Zeolita ITQ-29.....	146
4.2.2.3 Zeolita B-DDR.....	148

4.2.3.- Medidas experimentales de las isothermas de adsorción de CO ₂ y CH ₄ .	149
4.2.4.- Discusión de resultados.	156
4.2.4.1 Isothermas de adsorción.	156
4.2.4.2 Ajuste de las isothermas de CO ₂ y CH ₄ .	159
4.2.4.3 Calor isostérico.	167
4.2.4.4 Comparación de los métodos volumétrico y gravimétrico.	169
4.2.4.5 Teoría de la solución ideal adsorbida (IAST).	177
4.2.4.6 Selectividad “S _{CO₂/CH₄”.}	178
4.2.4.7 El diagrama de equilibrio de adsorción.	180
4.2.4.8 Comparación entre los resultados obtenidos por medio de la predicción IAST y los obtenidos desde adsorción competitiva.	181
4.2.5.- Conclusiones parciales.	183
4.3.- Estudio de la adsorción dinámica de CO₂ y CH₄.	
Curvas de ruptura.	185
4.3.1.- Introducción.	185
4.3.2.- Caracterización de la zeolita 13X.	186
4.3.3.- Medidas experimentales de la adsorción dinámica de CO ₂ y CH ₄ . Curvas de ruptura.	187
4.3.4.- Discusión de resultados.	190
4.3.4.1 Curvas de ruptura para la zeolita 13X.	190
4.3.4.2 Curvas de ruptura para los gases puros sobre las zeolitas Beta e ITQ-29.	194
4.3.4.3 Curvas de ruptura para las mezclas de gases CO ₂ /CH ₄ (20/80 y 5/95), sobre la zeolita ITQ-29.	196
4.3.4.4 Curvas de ruptura para las mezclas de gases CO ₂ /CH ₄ (20/80 y 5/95) sobre la zeolita Beta.	198
4.3.5.- Conclusiones parciales.	200
4.4.- Referencias bibliográficas.	201
Capítulo 5.	206
Conclusiones.	206
Resúmenes.	209

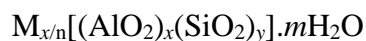
ÍNDICE

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1.- Zeolitas:

Las zeolitas fueron descritas por primera vez como una familia de minerales por el mineralogista sueco barón Axel Cronstedt en 1756¹. Se definen como una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en una estructura aniónica rígida, con canales y cavidades bien definidos y de tamaños cercanos a las dimensiones de muchas moléculas. Estas cavidades pueden contener cationes metálicos huéspedes eliminables y reemplazables. Su nombre se debe a su capacidad para perder agua por calentamiento; Cronstedt observó que al calentarlas con un soplete siseaban y burbujeaban, y las denominó zeolitas por las palabras griegas *zeo*, hervir, y *lithos*, piedra^{1,2}. Su fórmula general se representa a continuación:



Siendo M un catión metálico (catión de compensación de carga) que no forma parte de la estructura cristalina; x e y son la proporción de tetraedros de aluminio y silicio y m el número de moléculas de agua presentes en la estructura cristalina.

INTRODUCCIÓN

1.1.1.- Estructura de las zeolitas:

Las unidades primarias de construcción de las zeolitas consisten en átomos de silicio y aluminio en coordinación tetraédrica TO_4 ($T = Si, Al$) que comparten los vértices a través de átomos de oxígeno, de manera que cada oxígeno pertenece a dos tetraedros simultáneamente, como se muestra en la Figura 1-1³.

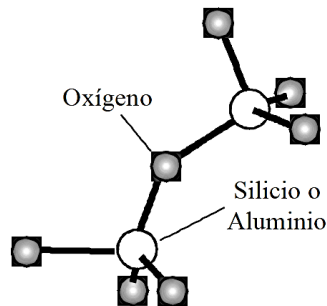


Figura 1-1 Unidades de construcción primaria de la zeolita. Dos tetraedros SiO_4/AlO_4 unidos por compartición de vértices (átomos de oxígeno)².

Para una estructura completamente silíceo, la combinación de unidades TO_4 producen un sólido sin carga cuya composición en estado anhidro es SiO_2 . Con la sustitución de un átomo de silicio (Si^{4+}) por un átomo de aluminio (Al^{3+}) se genera un defecto de carga en la red y se requiere la presencia de cationes extra reticulares (orgánicos, inorgánicos o protones) para compensar la carga de cada tetraedro de AlO_4 y mantener la estructura neutra². Cuando estos cationes son protones se generan centros ácidos en

la zeolita, por lo que se emplean como catalizadores ácidos en procesos industriales^{4,5}.

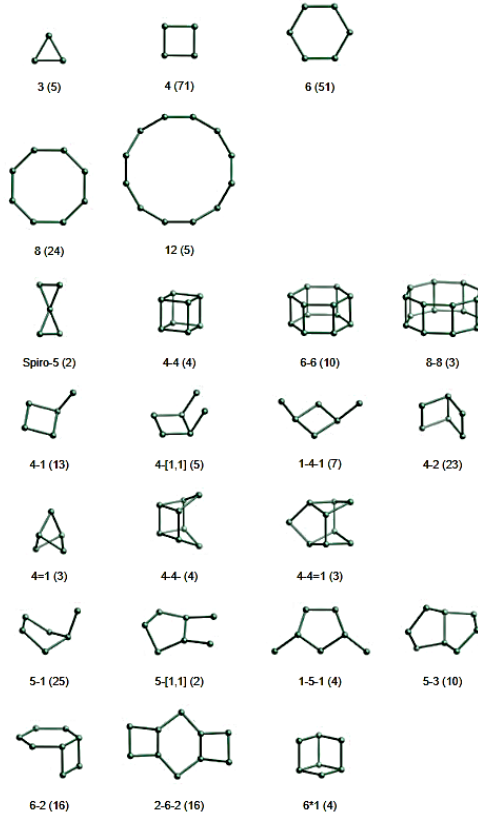


Figura 1-2 Unidades de construcción secundaria (entre paréntesis frecuencia de ocurrencia)⁶

Las unidades de construcción secundaria (SBU) de las zeolitas consisten en pequeñas agrupaciones de tetraedros de silicio o aluminio unidos entre sí, con las cuales se pueden construir todas las estructuras de las zeolitas conocidas. Estas unidades de construcción secundaria son sólo unidades teóricas de construcción topológica y no deben considerarse ni equipararse

INTRODUCCIÓN

con las especies que pueden estar en la disolución o el gel durante la cristalización de un material zeolítico, son no quirales y contienen hasta 16 átomos T, como se muestra en la Figura 1-2.

La estructura microporosa de una zeolita viene determinada por el ordenamiento de las unidades secundarias. Así el tamaño de poro es uniforme, siendo la distribución de tamaño de poro extremadamente estrecha para las zeolitas.

El siguiente nivel de complejidad se obtiene construyendo unidades compuestas. Éstas son diferentes de las unidades de construcción secundarias ya que no se requiere que sean aquirales, y no necesariamente se pueden usar para construir toda la estructura. Son agrupaciones arbitrarias de tetraedros que se repiten en distintas estructuras y sirven para relacionarlas. En algunos casos pueden coincidir con las SBU, como por ejemplo el doble anillo de 6, pero en otros no, como en el caso de las cajas sodalita (SOD) ó alfa (LTA). La unidad sodalita (o caja β) está formada por anillos de 4 y 6 tetraedros unidos para formar una estructura de octaedro truncado³ (ver Figura 1-3).

En la Figura 1-3b se muestran los tetraedros unidos de la unidad de sodalita, incluidos los puentes de oxígeno, y el esquema simplificado donde se omiten los átomos de oxígeno aparece en la Figura 1-3a. En esta estructura los tetraedros unidos se ilustran mediante una línea recta para representar el puente de oxígeno

que conecta las dos unidades tetraédricas. Así, un átomo tetraédrico se localiza en la intersección de cuatro líneas.

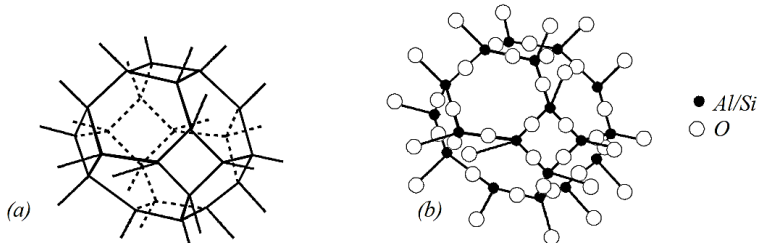


Figura 1-3 (a) Octaedro truncado de tetraedros unidos que forman la unidad de sodalita. (b) Unidad de sodalita que muestra las posiciones atómicas².

La unidad sodalita es la base estructural de algunas de las zeolitas más importantes (Figura 1-4). Obsérvese que la cavidad circundada por las ocho unidades de sodalita que se muestran en la Figura 1-4 da lugar a la zeolita sodalita (SOD) (esto es, las unidades de sodalita llenan todo el espacio)³. Ésta es una estructura altamente simétrica, las cavidades están conectadas entre sí a través de ventanas formadas por 6 tetraedros (6R) a lo largo de los tres ejes del cristal cúbico².

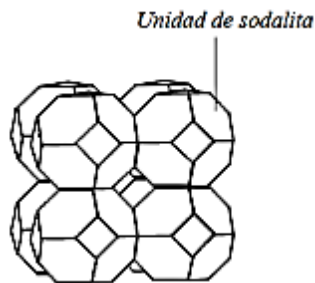


Figura 1-4 Estructura de la sodalita (SOD).

INTRODUCCIÓN

La zeolita A (LTA) también está construida por unidades sodalita (Figura 1-5a). Aquí las unidades de sodalita también están apiladas en una red cúbica, pero se unen mediante puentes de oxígeno entre los anillos de 4R de la caja sodalita contigua. Así se forma un retículo tridimensional de cavidades accesibles a través de ventanas 8R³. La fórmula de la zeolita A viene dada por:



La estructura de la faujasita (FAU), un mineral que existe en la naturaleza se muestra en la Figura 1-5b. Las unidades de sodalita están unidas por puentes de oxígeno entre cuatro de los ocho anillos de 6R de la caja sodalita, formando prismas hexagonales. La red tetraédrica da lugar a una supercaja a la cual se accede a través de ventanas formadas por anillos de 12R⁷.

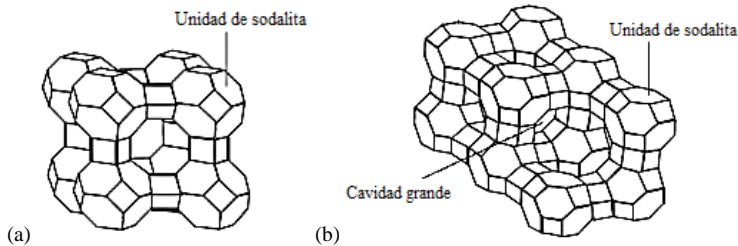


Figura 1-5 Estructuras de (a) Zeolita A (LTA). (b) Faujasita (FAU).

1.1.2.- Relación Si/Al:

Se han descrito algunas estructuras de zeolita sin aluminio, denominadas silicalitas o zeosiles^{8,9}, pero no es posible obtener alúmina en forma zeolítica. La regla de Löwenstein¹⁰ establece que en una estructura zeolítica no pueden existir uniones Al-O-Al (es decir, dos tetraedros $[AlO_4]$ vecinos). Por tanto, la relación Si/Al solo puede tener un valor mínimo de 1.

En la zeolita A de relación Si/Al = 1 los átomos de Si y Al están estrictamente alternados. La zeolita X (FAU) tiene una relación Si/Al entre 1 y 1,5, y la zeolita Y (FAU) tiene una relación Si/Al entre 1,5 y 3. Tanto la zeolita X como la zeolita Y tienen estructura tipo FAU difiriendo en su composición.

Algunas zeolitas pueden prepararse en un intervalo muy amplio de relaciones Si/Al. Así, por ejemplo la zeolita ITQ-29 presenta una topología como la de la zeolita A (LTA), pero tiene una elevada relación Si/Al (desde Si/Al = 7 hasta pura sílice)¹¹. Además, se puede obtener zeolitas LTA en el intervalo de relaciones Si/Al comprendido entre 1 y 7 en otras condiciones de síntesis¹².

La zeolita ZSM-5 puede también obtenerse con relaciones Si/Al entre 10 e infinito¹³. Las zeolitas con elevada relación Si/Al son más estables térmica e hidrotérmicamente, de carácter más

INTRODUCCIÓN

hidrófobo y generalmente dan lugar a mayor selectividad en los procesos catalíticos. Estos valores de relación Si/Al sobrepasan en mucho la relación de 5 observada en la Mordenita que es el mineral natural zeolítico de mayor relación Si/Al descrito¹⁴.

De esta forma si cambia la relación Si/Al de una zeolita también cambiará su contenido catiónico. Cuando el contenido de aluminio es elevado la zeolita puede presentar alta afinidad por el agua y otros compuestos polares, mientras que cuando se sintetizan con poco aluminio las zeolitas son esencialmente hidrofóbicas y por tanto tienen afinidad hacia los hidrocarburos apolares durante los procesos de adsorción o reacción¹⁵. Así, por ejemplo, se ha demostrado que con cambios en la relación Si/Al es posible ajustar la polaridad de la zeolita LTA para optimizar sus propiedades de adsorción en procesos de separación CO₂/CH₄ para la recuperación de CH₄ de alta pureza a partir de gas natural¹².

1.1.3.- Síntesis de zeolitas:

Aunque son bien conocidas las zeolitas naturales, la mayor parte se ha preparado por rutas sintéticas. Las zeolitas sintéticas tienen mayor importancia que las naturales desde el punto de vista de su aplicación industrial, pues pueden ser sintetizadas con bajo coste de fabricación, con composición bien controlada y el tamaño de poro adecuado para la aplicación de interés.

El procedimiento más común de síntesis de zeolitas es el método hidrotermal. Se caracteriza por llevarse a cabo en presencia de agua, a temperaturas comprendidas entre 100°C y 200°C, y a la presión autógena del sistema. Generalmente se requiere pH básico (entre 8 y 12), aunque algunas veces se supere este valor máximo llegando incluso a 13. En estas condiciones el agente mineralizante de las especies de silicio y aluminio son los aniones OH^- . Por debajo de éste pH (<8) también se pueden obtener zeolitas (pH cercano a neutro), pero en lugar de OH^- se debe incorporar en el medio aniones F^- como agente mineralizante¹⁶. El proceso general de síntesis de zeolitas se lleva a cabo como se describe a continuación:

- i. Se mezcla una fuente de sílice y, generalmente otra de alúmina (o B, Ga, etc.) en medio acuoso. Para la cristalización se necesita un agente mineralizante de sílice que puede ser: aniones hidroxilo OH^- , en cuyo caso la síntesis se lleva a cabo en medio básico; o aniones fluoruro F^- , en cuyo caso la síntesis se realiza a pH próximo a la neutralidad, como se ha descrito anteriormente. Además, se adicionan los agentes directores de estructura (ADEs) que compensan las cargas generadas por los aniones hidroxilo o fluoruro (ver apartado 1.1.3.2).

INTRODUCCIÓN

- ii. Se calienta la mezcla acuosa a las temperaturas anteriormente citadas en autoclaves de acero inoxidable herméticamente cerrados, generalmente con fundas internas de teflón.
- iii. Transcurrido cierto tiempo de cristalización, que dependerá de las condiciones específicas de síntesis y del agente director de estructura, los reactivos del medio de síntesis se van consumiendo y se obtiene un sólido cristalino zeolítico, que se recupera por filtrado o centrifugación, y posteriormente se lava y seca¹⁵.

1.1.3.1 Proceso de cristalización de las zeolitas:

En un proceso de cristalización de zeolitas¹⁷ tienen lugar una serie de etapas que se solapan en el tiempo (Figura 1-6). Se detallan a continuación:

- ✓ **Período de inducción:** Se producen una serie de equilibrios químicos entre el gel de síntesis y el medio acuoso que provocan el reordenamiento de los precursores de Si y Al y dan lugar a la formación de oligómeros de silicato y/o aluminosilicato más o menos complejos, que interaccionan con los agentes directores de estructura o átomos alcalinos presentes en el medio.

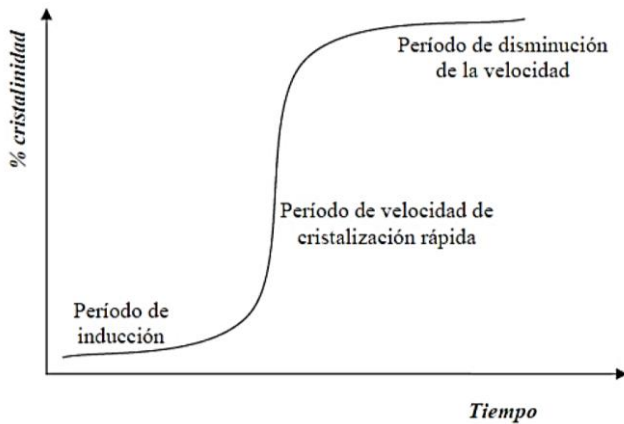


Figura 1-6 Curva de Cristalización de una zeolita

- ✓ **Período de nucleación:** Durante esta etapa se produce la formación de cristales o precursores cristalinos de tamaño nanométrico estables en el medio de reacción. Estas pequeñas agrupaciones cristalinas deben superar un determinado tamaño crítico, lo que dependerá tanto de la estructura que se esté formando como de las condiciones de síntesis, y además, deben alcanzar un grado de ordenamiento determinado que les permita empezar a formar una estructura periódica, a partir de la cual se producirá el crecimiento cristalino.

La nucleación se puede dividir en dos tipos: La **Nucleación primaria** que puede ser a su vez homogénea, es decir, la nucleación se da directamente a partir de la disolución sobresaturada por la formación de agregados de especies de silicato que conformarán los núcleos; o

INTRODUCCIÓN

heterogénea, donde la nucleación esta inducida por la presencia de partículas en el medio, por ejemplo, las paredes del recipiente, y suele ser más común al ser necesaria menor energía para la agregación de las especies. Finalmente, la *Nucleación secundaria* se da cuando en el medio existen o se han añadido cristales de la misma fase (siembra). Este tipo de nucleación permite que los agregados moleculares más pequeños y menos estables se estabilicen, favoreciendo el proceso global de nucleación en condiciones de baja sobresaturación. Este tipo de nucleación puede ocurrir como etapa subsiguiente a una nucleación primaria¹⁸.

- ✓ **Crecimiento cristalino:** En esta etapa las especies precursoras se incorporan a los núcleos formados en la etapa de nucleación, permitiendo crecer los cristales hasta que se consume la mayor parte de las especies iniciales. Inicialmente, este proceso se solapa con el de nucleación, ya que durante el crecimiento cristalino y la nucleación se consumen especies del medio, y por tanto el crecimiento de cristales progresa y compite con la formación de nuevos núcleos de cristalización.
- ✓ **Agotamiento de reactivos:** Se observa cuando se agota alguno o todos los reactivos necesarios para la

cristalización de la zeolita, observándose una gran disminución de la velocidad de cristalización.

1.1.3.2 Variables que influyen en la síntesis de las zeolitas:

En la síntesis de zeolitas por el método hidrotermal se debe tener el control de diversas variables que influyen en el tipo y calidad de la zeolita formada, entre ellos cabe destacar los siguientes:

✓ **La naturaleza de los reactivos y la composición del gel.**

Para formar el gel de síntesis es necesaria una fuente de sílice, cuya reactividad dependerá del estado químico y del grado de polimerización. Se suele emplear sílices coloidales, sílice amorfa (Aerosil), fuente mineral (formas alotrópicas de sílice), o alcóxidos de silicio (SiOR_4 , donde $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{etc.}$). También se emplean agentes directores de estructura (ADE), que pueden ser cationes inorgánicos u orgánicos, o moléculas neutras como aminas. Finalmente, es necesaria la presencia de un agente mineralizante o movilizador, el cual no sólo inicia la disolución de las especies reactantes a través de reacciones de hidrólisis, sino que promueve y cataliza la ruptura y formación de enlaces, pueden ser los hidróxidos de los cationes orgánicos o inorgánicos, o fluoruro en forma de HF o NH_4F ¹⁹.

INTRODUCCIÓN

- ✓ **Introducción de heteroátomos en la red.** La inserción de elementos diferentes de silicio puede ser por síntesis directa, añadiendo una fuente reactiva de ese elemento soluble en el medio de reacción, o por tratamiento post-síntesis. La presencia de Al y B en la red hace variar los ángulos y distancias Si-O-T. El ángulo Si-O-Al es muy parecido al ángulo Si-O-Si, mientras que al introducir B en la estructura el ángulo Si-O-B es considerablemente menor, lo que favorecerá la incorporación de B en posiciones cristalográficas diferentes a las del Al²⁰.
- ✓ **Influencia del agente mineralizante, pH de síntesis.** Una de las funciones del agente mineralizante es aumentar la concentración de especies solubles, como las especies silicato. Normalmente en la síntesis de zeolitas, los aniones OH⁻ o F⁻ son utilizados como agentes mineralizantes. En el caso de emplear F⁻, la solubilización de la fase sólida del gel pasa por la formación de complejos fluorados y oxofluorados de los elementos T (T = Si, Al, B ó Ge), que posteriormente iniciarán las reacciones de condensación. En el caso de la síntesis en medio básico, el pH del gel tiene gran influencia en la zeolita formada¹⁹.
- ✓ **Temperatura de cristalización.** La temperatura tiene una gran influencia en la síntesis de zeolitas, pudiendo

controlar la velocidad de cristalización, así como el tipo de zeolita formada. Generalmente, las temperaturas de síntesis elevadas conducen hacia fases más densas. De todas formas, existen zeolitas que necesitan de una elevada temperatura que les permita superar la barrera energética de formación de los núcleos correspondientes. La velocidad a la que la mezcla llega a la temperatura de reacción puede ser también un factor importante, actualmente se están empleando sistemas de calentamiento por microondas para síntesis de zeolitas, ya que de este modo se alcanza la temperatura deseada de forma más rápida y el calentamiento es más homogéneo¹⁹.

- ✓ **Sembrado.** Los cristales de siembra se comportan como centros de nucleación secundarios y generalmente la adición de estos cristales conlleva el acortamiento del proceso de cristalización. A su vez, puede dirigir la síntesis hacia una fase cristalina determinada y, por último, se puede disminuir e incluso eliminar el uso de cationes orgánicos como ADEs en la síntesis de la zeolita²¹. La posibilidad de eliminar los cationes orgánicos no sólo disminuye el costo de la síntesis, sino que también resulta en una disminución del consumo de energía y contaminación para el medio ambiente puesto que se prescindiría de la eliminación de estos cationes en la calcinación a alta temperatura. Por lo tanto, es

INTRODUCCIÓN

altamente deseable sintetizar cualquier zeolita en ausencia de moléculas orgánicas²².

- ✓ **Envejecimiento del gel de síntesis y agitación.** El calentamiento previo del gel a una temperatura inferior a la de cristalización puede favorecer la nucleación²³. Además, la velocidad de agitación de la mezcla durante la preparación del gel, que puede realizarse con un motor o con agitación magnética también puede afectar a la obtención de la fase deseada²⁴. Asimismo, la cristalización de la zeolita a elevada temperatura puede llevarse a cabo en condiciones estáticas o dinámicas (con agitación constante), lo que también influye en la formación de la zeolita final¹⁹.

1.1.4.- Capacidad de adsorción de las zeolitas:

La alta capacidad de adsorción de las zeolitas es debida a la elevada superficie específica como resultado de la presencia de canales y cavidades en su interior. Esta superficie es accesible a diferentes adsorbatos a través de los microporos. De manera que las zeolitas pueden actuar como tamices moleculares ya que el proceso de adsorción es selectivo al tamaño y forma del adsorbato.

Adicionalmente, la composición química de la zeolita determina las características de hidrofobicidad (la cual aumenta al aumentar la relación Si/Al) e hidrofiliidad (que aumenta al disminuir la relación Si/Al o aumentar la presencia de defectos en forma de grupos SiOH). El control de la composición química de la zeolita puede dar lugar a procesos de adsorción selectiva. Por ejemplo, las zeolitas de bajo contenido en sílice poseen alta selectividad a la adsorción de moléculas hidrófilas. Las zeolitas con alto contenido de sílice poseen alta selectividad a la adsorción de moléculas hidrófobas. A medida que aumenta la relación Si/Al, el número de centros ácidos disminuye pero su fortaleza aumenta, y también disminuye la concentración de cationes y la capacidad de intercambio iónico (proporcional al contenido de aluminio)²⁵.

Finalmente, las zeolitas son materiales microporosos que además de ser cristalinos poseen una elevada estabilidad física y química. Todas estas propiedades hacen que las zeolitas sean de gran utilidad como adsorbentes²⁶.

1.2.- Adsorción:

Se trata de un fenómeno superficial, que tiene lugar en la interfase, en la cual las moléculas del adsorbato se fijan sobre la superficie del adsorbente debido a las diversas fuerzas atractivas que entran en juego. La adsorción en la interfaz gas/sólido es el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa

INTRODUCCIÓN

interfacial²⁷. Esencialmente se produce como consecuencia de la asimetría de las fuerzas que existe en toda interfase, y por la falta de coordinación de los átomos superficiales que genera una descompensación de carga²⁸.

Generalmente, para un mismo sistema en iguales condiciones, la adsorción es proporcional a la superficie del adsorbente. Este hecho origina un potencial de atracción perpendicular a la superficie del sólido, que es, en definitiva, el responsable de las propiedades de adsorción²⁹.

La naturaleza de las fuerzas involucradas en el proceso de adsorción puede ser muy diversa; convencionalmente se habla de fisorción y quimisorción, según aquéllas sean más débiles (fuerzas de Van del Waals) o impliquen enlaces químicos (fuerzas de enlace). La diferencia fundamental entre ambas es que, en el caso de la fisorción, tanto la especie adsorbida (fisorbida) como el adsorbente conservan su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, generalmente acompañada de cambio químico del adsorbente, más o menos intensa, para dar lugar a especies distintas²⁸.

Existen otras diferencias entre fisorción y quimisorción, por ejemplo:

- i. En la fisisorción, las moléculas se adsorben formando capas sucesivas (adsorción en multicapas), mientras que en el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el adsorbato, la adsorción queda restringida a una única monocapa⁷.

- ii. En la quimisorción ocurre una transformación química, y, como consecuencia, la energía de adsorción es importante, alcanzando valores característicos de las energías de reacción (pueden ir desde 50 hasta 800 kJ/mol), pudiendo ser éstas exotérmicas o endotérmicas. Por el contrario, la fisisorción es más débil y siempre exotérmica. Debido a esto, la energía de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que la de las especies quimisorbidas (del orden de 8 a 70 kJ o menos por mol de sustancia adsorbida)²⁹.

- iii. En la fisisorción la molécula adsorbida mantiene su identidad, y se establece un equilibrio de adsorción que es reversible. La fisisorción es un fenómeno general con un grado de especificidad relativamente bajo. Si una molécula es quimisorbida experimenta reacción o disociación, pierde su identidad y no puede recuperarse por desorción⁷.

INTRODUCCIÓN

Esta última propiedad es significativa, ya que define un importante concepto termodinámico en los procesos de adsorción, el equilibrio termodinámico de adsorción: Cuando un fluido que contiene un adsorbato, está en contacto con un sólido, las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie del sólido, hasta que los potenciales químicos de ambas fases (la adsorbida y la gaseosa) se igualan⁷. Así, se establece un equilibrio dinámico en el cual las velocidades de adsorción y desorción son iguales, en estos momentos se dice que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción.

En la Figura 1-7a se muestra como varía la energía de un sistema formado por una molécula acercándose a una superficie plana. A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre ambas y, por lo tanto, la energía del sistema es próxima a la del sólido y la molécula aisladas.

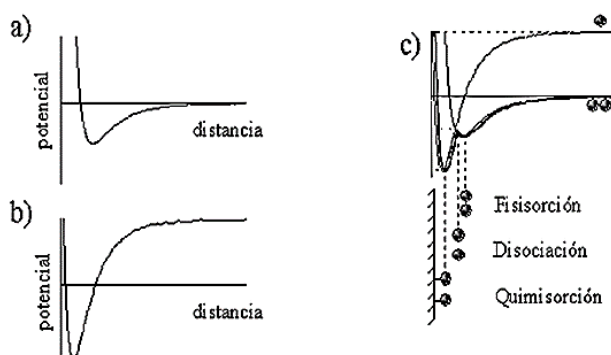


Figura 1-7 Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana. a) Fisisorción, b) fisisorción de una molécula disociada, c) fisisorción seguida de quimisorción.

A medida que la molécula se acerca a la superficie, la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre se hace excesivamente corta, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes por lo que la energía del sistema aumenta. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. Esta distancia se conoce como distancia de fisisorción³⁰.

En el caso de la quimisorción el sistema es ligeramente más complicado. En la Figura 1-7c se muestra, también, cómo varía la energía de un sistema formado por una molécula acercándose a una superficie, pero en este caso, debido a que ocurre una transformación química de la molécula que se adsorbe, se incluyen dos curvas: una primera curva, análoga al caso de fisisorción (Figura 1-7a) y una segunda curva que representa la energía de la molécula una vez transformada, acercándose a la superficie (Figura 1-7b).

A distancias suficientemente grandes, la molécula libre (que todavía no ha sufrido ninguna transformación) no interacciona

INTRODUCCIÓN

con la superficie, y por lo tanto la energía del sistema es próxima a la del sólido y la molécula aisladas.

A medida que la molécula se acerca a la superficie comienza a verse atraída por ella hasta un mínimo, en el cual, las fuerzas de repulsión se igualan a las de atracción. Esta es la distancia de fisisorción. Hasta este punto todo ocurre como en el caso de la fisisorción. La transformación de la molécula adsorbida necesita, una cierta energía de activación, tal y como se muestra en la Figura 1-7c (energía de disociación). Debido a que el potencial de atracción para la especie quimisorbida es mayor que la fisisorbida, la molécula estará más cerca de la superficie (distancia de quimisorción). La fisisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, esta última tiene una mayor interacción con la superficie y por lo tanto, menor distancia de adsorción²⁹.

Todos los sólidos adsorben sustancias (líquido o gas) en mayor o menor cantidad, pero por lo general la adsorción no es apreciable a menos que el adsorbente posea una elevada superficie en contacto con el gas o líquido para una masa dada. Puesto que la superficie desempeña un papel predominante, conviene discutir algunos conceptos acerca de ella.

La superficie puede ser externa o interna. La primera es la que constituye el límite físico del sólido. Cuando se desea que la

superficie externa desempeñe un papel importante en la adsorción, hay que emplear un sólido en forma de polvo. Esta superficie externa, incluso en el caso de monocristales, nunca es perfectamente regular a escala molecular, sino que presenta numerosas rugosidades, prominencias, defectos, etc., que la hacen mayor de lo que podría calcularse macroscópicamente a partir de datos geométricos.

La superficie interna es la que corresponde a los poros que contenga el material. El sistema de poros puede alcanzar una superficie muy grande, llegando a veces a ser varios órdenes de magnitud superior a la superficie externa. El tamaño de los poros y en particular su diámetro es muy variable, la IUPAC clasifica la porosidad atendiendo al diámetro promedio de los poros.

Si los poros son mayores de 50 nm se denominan macroporos, si su diámetro está comprendido entre 50 y 2 nm se trata de mesoporos, y si son menores de 2 nm, como en el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. A menudo es útil distinguir entre los microporos estrechos (también llamados ultramicroporos) de ancho aproximado $< 0,7$ nm y microporos anchos (también llamados supermicroporos)^{28,31}.

Microporos < 2 nm

Mesoporos 2 - 50 nm

Macroporos > 50 nm

INTRODUCCIÓN

El diámetro de los poros de una zeolita es importante, ya que para que su superficie pueda adsorber es preciso que las moléculas de adsorbato puedan pasar a su través. Así que uno de los factores que controla si las moléculas pueden o no ser adsorbidas en las cavidades de la zeolita, es el tamaño de la ventana o la apertura del poro hacia el interior del canal. De ahí la importancia del número de tetraedros que forman la ventana, esto es, el tamaño del anillo que conforma el poro⁷.

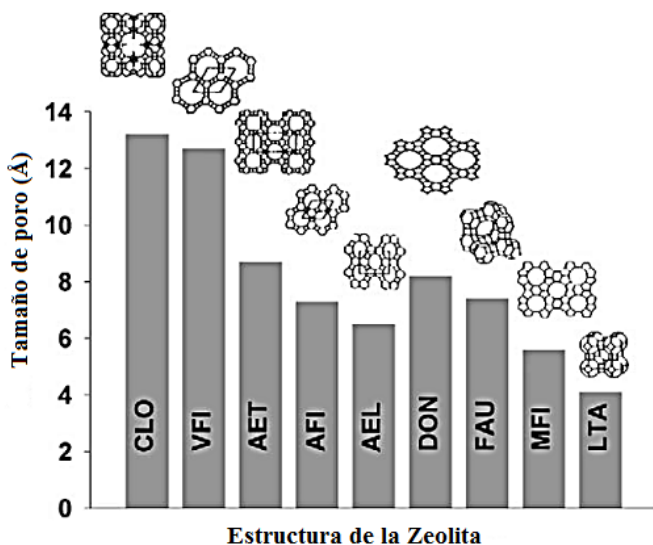


Figura 1-8 Estructura y tamaño de poro de algunas zeolitas³².

Así, las zeolitas se clasifican en función del número de tetraedros que conforman su apertura de poro en: zeolitas de poro pequeño (anillos de 8 a 9), de poro medio (anillos de 10), de poro grande (anillos de 12) y de poro extra grande (anillos de más de 12)³³.

En la Figura 1-8 se pueden observar las estructuras y tamaños de poro de algunas zeolitas, incluidas las estructuras FAU, LTA y MFI que se han utilizado en el presente trabajo.

El área suele expresarse como área específica (α_{sp}), que es el área que presenta 1 g de sólido, y suele medirse habitualmente en m^2/g . Los sólidos empleados en adsorción pueden alcanzar áreas específicas muy grandes (mayores de $1000 m^2/g$)²⁸.

1.2.1.- Aplicaciones industriales de la adsorción.

Los adsorbentes más utilizados en la industria son los geles de sílice o alúmina y el carbón activo. Además, las zeolitas también se usan en procesos industriales de adsorción, siendo las más habituales las zeolitas sintéticas del tipo LTA (A) y FAU (X), ricas en aluminio y, por consiguiente, con mayor concentración de cationes de compensación y mayor energía de adsorción³⁰.

Actualmente los principales usos industriales de las zeolitas como adsorbentes son el secado y purificación de gases y la separación de hidrocarburos:

1.2.1.1.- Secado de gases.

Las zeolitas presentan respecto a los adsorbentes clásicos (sílice y alúmina) una mejor capacidad de adsorción para el agua y

INTRODUCCIÓN

compuestos polares con baja concentración en la fase gaseosa. Aunque la capacidad de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, en zeolitas tipo A y X esa capacidad está mucho menos afectada comparada con los adsorbentes clásicos, lo que permite un secado eficaz en intervalos de temperaturas entre 100 y 150°C, consiguiendo reducir el contenido en agua a 1 ppm para gases y 10 ppm para líquidos³⁴.

Para la zeolita 3A con estructura LTA de relación Si/Al = 1 e intercambiada con K⁺, sólo las moléculas de agua (2,65 Å) y amoníaco (2,6 Å) pueden penetrar en sus poros, consiguiéndose así una adsorción selectiva del agua. Eso explica su alta utilización en el secado de gases, aunque su estabilidad térmica no es muy elevada³⁰.

Algunas de las principales aplicaciones industriales de las zeolitas en procesos de secado son las siguientes:

- ✓ Secado de aire, hidrógeno, gas natural y gas licuado de petróleo (GLP) con zeolitas tipo X o 4A. Las zeolitas 3A se utilizan para secar gases polares como alcoholes, aminas, H₂S. Las zeolitas resistentes a los ácidos como la mordenita y la chabazita (con una alta relación Si/Al) se utilizan para el secado de gases ácidos como HCl, HNO₃, SO₂ y NO₂^{32,35}.

- ✓ Secado de gas de craqueo, del etileno y propileno destinados a la polimerización, con zeolitas tipo 3A, aprovechando su propiedad de tamiz molecular³⁰.

En general la regeneración de la zeolita en los procesos de secado se realiza con variación de temperatura (TSA, acrónimo del inglés Temperature Swing Adsorption, ver apartado 1.2.2).

1.2.1.2.- Purificación de gases

El objetivo de este proceso es eliminar sustancias polares (anhídrido carbónico, anhídrido sulfuroso, etc.) de una corriente de gas, en muchos casos simultáneamente con el secado.

Como principales usos industriales se pueden destacar, el enriquecimiento de oxígeno y/o nitrógeno del aire, la purificación de gases industriales que contienen vapores sulfurosos, nitrosos y/o vapor de mercurio, la desulfuración de hidrógeno, G.L.P y la eliminación de contaminantes del medio ambiente:

- ✓ La producción del O₂ a partir de aire con la zeolita 5A o 13X y regeneración utilizando el proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA) (acrónimo del inglés Pressure Swing Adsorption) (el proceso PSA se discutirá en el apartado 1.2.2), la producción de N₂ con la zeolita 13X a partir de aire y regeneración por PSA, y la producción

INTRODUCCIÓN

simultanea de N_2 y O_2 desde el aire utilizando Na-mordenita o CaX ³⁵.

- ✓ Por último, se ha descrito el uso de zeolitas para procesos de purificación y separación de metano de corrientes de gas natural o de corrientes que contengan CO_2 y metano, siendo adsorbido de manera preferente y selectivamente el CO_2 y quedando el metano libre en la corriente. Estas zeolitas pueden ser convenientemente empleadas en procesos de separación de gases con tecnología PSA, TSA o mediante el proceso de adsorción por oscilación de presión y vacío (PVSA Pressure Vacuum Swing Adsorption). Así, por ejemplo, la zeolita RHO ha demostrado ser un excelente adsorbente para este tipo de separación^{36,37}.

1.2.1.3.- Separación de hidrocarburos

La separación de una mezcla de gases por una zeolita se ve afectada por: i) El tamaño o la exclusión estérica de ciertos componentes de una mezcla de gases, impidiéndoles entrar en los poros de la zeolita. Las zeolitas se llaman "tamices moleculares" porque ofrecen la posibilidad de separar una mezcla de gases por exclusión estérica. ii) Selectividad termodinámica, que es una medida cuantitativa de la preferencia de adsorción de ciertos componentes sobre otros cuando todos los componentes pueden

ingresar a los poros. iii) Y la selectividad cinética, que es una medida cuantitativa de la capacidad de ciertos componentes para entrar en los poros (y adsorberse) más rápido que otros componentes³⁵. Algunos ejemplos de separaciones de hidrocarburos se mencionan a continuación:

- ✓ En el proceso IsoSiv se puede tratar alimentos tales como naftas ligeras y pesadas, querosenos y gasóleos sobre zeolita 5A aumentando los porcentajes de la fracción C5 - C12 de entre 15 a 40% a más de 95%³⁸.
- ✓ En cuanto a la selectividad termodinámica, hay que señalar la separación de olefinas (proceso Olex U.O.P.). Basado en la capacidad de adsorber olefinas de manera preferencial, en comparación con las parafinas. Las olefinas adsorbidas son recuperadas del adsorbente por desplazamiento, con un líquido desorbente de temperatura de ebullición diferente. Se han utilizado las zeolitas CaX y SrX³⁹.
- ✓ Y la separación de xilenos o aromáticos (proceso Parex U.O.P.). El p-xileno se separa de compuestos aromáticos C8 mixtos (que contienen o-, m- y p-xilenos) debido a la diferencia de basicidad de los varios isómeros. Se ha utilizado la zeolita FAU sintética en sus formas SrBaY y KBaX⁴⁰.

INTRODUCCIÓN

También se encuentran aplicaciones medioambientales que utilizan zeolitas como adsorbentes en tratamientos de purificación de agua potable y tratamiento de aguas residuales, eliminación de olores, sabores o colores no deseados en alimentos y purificación de emisiones gaseosas industriales⁴¹.

1.2.2.- Métodos de adsorción dinámicos y estáticos:

1.2.2.1.- Métodos dinámicos:

En general los procesos industriales de adsorción se llevan a cabo utilizando lechos fluidizados, lechos circulantes o lechos fijos.

En los procesos de adsorción que utilizan lechos fijos un sólido adsorbente rellena normalmente el interior de una columna. La operación puede ser realizada por medio del proceso de adsorción por oscilación de presión (PSA), o por el proceso de adsorción con oscilación de temperatura (TSA), entre otros.

La diferencia principal entre un ciclo PSA y un ciclo TSA es el tipo de energía empleado para la etapa de regeneración: en el primer caso se trata de trabajo mecánico (variación de presión), mientras que en el segundo se trata de calor (variación de temperatura)⁴².

Los procesos de oscilación térmica requieren tiempos de ciclo del orden de las horas debido a las grandes capacidades térmicas de los lechos de adsorción. En cambio, la reducción de la presión para lograr la desorción puede lograrse en minutos en lugar de horas. Sin embargo, los procesos de TSA a menudo son una buena opción cuando los componentes de una mezcla son fuertemente adsorbidos, y cuando un cambio de temperatura relativamente pequeño produce un grado de desorción elevado de las especies fuertemente adsorbidas. Los procesos de PSA se adoptan más a menudo cuando se requiere un componente débilmente adsorbido con alta pureza⁴³.

La principal ventaja que presenta el proceso PSA frente a otras técnicas de separación es la alta producción por unidad de volumen de lecho, lo que permite alcanzar purezas elevadas con compuestos que no se adsorben fuertemente. Sin embargo, presentan el inconveniente del mayor coste de la energía mecánica si es necesario alcanzar muy bajas presiones. Las etapas de un ciclo PSA son:

- ✓ Presurización con la corriente de alimentación (paso de presión baja a presión alta).
- ✓ Alimentación a alta presión.
- ✓ Despresurización (paso de presión alta a presión baja).

INTRODUCCIÓN

- ✓ Purga con producto ligero, para regenerar el lecho a baja presión⁴⁴.

En un proceso de adsorción en lecho fijo, la concentración de adsorbato en la fase gas y en la fase sólida, varía con el tiempo y la posición en el lecho (Figura 1-9). Se generan, por tanto, perfiles de concentración espacial y temporal en cuyo desarrollo puede distinguirse una zona de transferencia de masa.

Al comenzar el proceso de adsorción, el fluido pasa a través de la columna de un lecho fresco. La parte superior del adsorbente en contacto con el fluido adsorbe rápidamente el gas durante el primer contacto. Así, el fluido que eluye de la columna está prácticamente exento del gas que se ha adsorbido (puntos P1, P2 y P3 en la Figura 1-9).

A medida que aumenta el volumen de gas a través del lecho de la columna, se define una zona de adsorción de transferencia de masa (MTZ). En esta MTZ, la adsorción es completa y la concentración del gas en la columna de lecho varía de 100% de C_0 (correspondiente a saturación total) a aproximadamente 0% de C_0 (correspondiente al adsorbente fresco).

Esta zona de adsorción se mueve entonces hacia abajo a través de la columna de lecho en relación con el tiempo hasta que se produce la ruptura P3 (Cb). Cuando esta zona alcanza el fondo

del lecho, el gas en la mezcla no puede ser adsorbido por más tiempo. Este momento se denomina "break-point".

El gráfico obtenido de concentración de gas adsorbido frente al tiempo, se llama perfil de avance o curva de ruptura (desde P3-P5).

Desde un punto de vista práctico, este punto permite determinar la concentración de gas en la mezcla y el tiempo de ruptura de la columna. Cuando la zona de transferencia de masa eluye de la columna de lecho (P5, Figura 1-9), éste está completamente saturado⁴⁵.

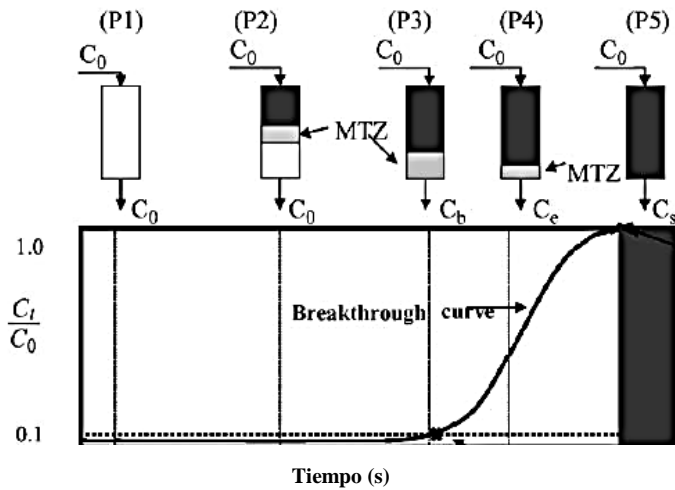


Figura 1-9 Zona de Transferencia de Masa

Una curva de ruptura de pendiente muy pronunciada indica una zona de transferencia de materia muy estrecha, comparada con la

INTRODUCCIÓN

longitud del lecho, lo cual es muy positivo ya que se relaciona con un buen coeficiente de transferencia de materia.

Sin embargo, una curva muy elongada, indica una zona de transferencia de materia muy ancha respecto a la longitud del lecho, en la que existe una resistencia a la transferencia de materia importante, que ralentiza el proceso de adsorción.

En el caso ideal de que no exista dispersión axial ni radial (flujo en pistón) y tampoco resistencia a la transferencia de materia, la curva de ruptura sería una función cuadrada entre cero y la concentración en la alimentación.

La anchura de la zona de transferencia de materia dependerá, por tanto, del coeficiente de transferencia de materia, de la velocidad de flujo y del equilibrio de adsorción.

El tiempo de residencia en un lecho de adsorbente viene dado por la relación entre el volumen del lecho y el flujo volumétrico de alimentación. Dicho tiempo se puede aumentar reduciendo el caudal de alimentación, aumentando el volumen del lecho, o aumentando la presión de la alimentación.

La elección del tiempo de residencia es clave en los procesos de adsorción, ya que si el tiempo resulta demasiado corto, no habrá adsorción significativa y, si es demasiado largo, el ciclo de

adsorción se hace innecesariamente largo disminuyendo la productividad del proceso⁴³.

1.2.2.2.- Métodos estáticos:

A nivel de laboratorio la determinación de las propiedades de adsorción de un sólido se realiza habitualmente midiendo las isotermas de adsorción del gas objeto de estudio (ver isotermas: apartado 1.2.3). La determinación experimental de las isotermas de adsorción se puede realizar por métodos dinámicos, sin embargo, en general se realiza por métodos estáticos, por ser éstos más habituales en el laboratorio, en concreto se usan equipos de adsorción volumétricos o gravimétricos. En todo caso, es necesario desgasificar el sólido, por calentamiento con evacuación, antes de realizar las medidas de adsorción.

En los métodos estáticos, cantidades sucesivas del gas a adsorber se introducen en un volumen previamente evacuado donde se encuentra la muestra del adsorbente, y se determina la cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio para cada valor de presión.

La cantidad adsorbida puede ser determinada gravimétricamente, usando una microbalanza por determinación directa del aumento de masa del sólido causada por la adsorción del gas en la superficie (Figura 1-10a). El cambio en el peso del adsorbente

INTRODUCCIÓN

puede seguirse directamente durante las etapas de desgasificación y adsorción/desorción. El procedimiento gravimétrico es especialmente conveniente para mediciones con vapores (por ejemplo, vapor de agua o adsorbentes orgánicos) a temperaturas no muy alejadas del ambiente. Sin embargo, a bajas temperaturas (en particular a temperaturas criogénicas), puede ser difícil controlar los efectos de convección y medir la temperatura exacta del adsorbente.

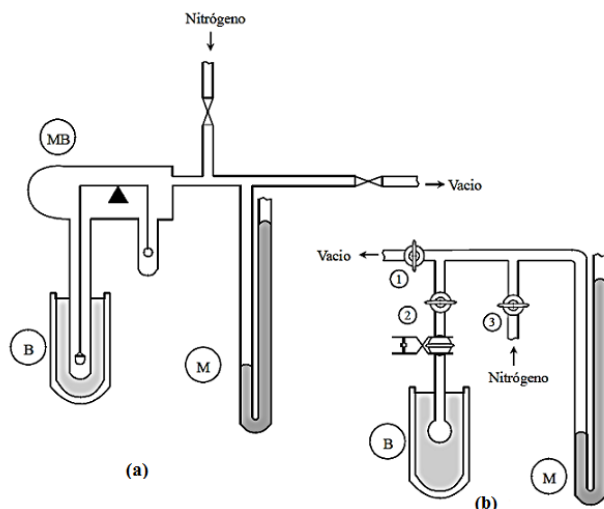


Figura 1-10 Métodos estáticos para determinar las isotermas de adsorción. (a) Método gravimétrico (b) Método volumétrico. M: manómetro; B: baño de nitrógeno líquido; MB: microbalanza eléctrica³⁰

En la determinación volumétrica estática, se admite una cantidad conocida de gas puro en un volumen confinado que contiene el adsorbente, manteniendo la temperatura constante. A medida que se produce la adsorción, la presión en el volumen confinado cae hasta que se establece el equilibrio. La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio se calcula como la diferencia entre la

cantidad de gas admitido y la cantidad de gas requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, a la presión de equilibrio. El volumen del espacio alrededor del adsorbente, por supuesto, debe conocerse con precisión por calibración previa del volumen confinado y restando el volumen del adsorbente (Figura 1-10b)³¹.

1.2.3.- Isotermas de adsorción:

Las isotermas son representaciones gráficas de η (cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente) en función de la presión relativa (p/p°), en donde p° es la presión de saturación del adsorbente puro a la temperatura del ensayo, o en función de la presión (p), cuando la isoterma es medida a temperatura superior a la temperatura crítica³¹.

Para realizar el análisis de la capacidad de adsorción de cualquier sistema gas-zeolita es importante entender las siguientes magnitudes experimentales. Una es la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente (η), y la otra es el calor isostérico (q_{st}).

1.2.3.1.- La cantidad adsorbida “ η ”

Se expresa en gramos, moles o centímetros cúbicos (en condiciones normales) de adsorbato por gramo o centímetro cúbico de adsorbente. La cantidad adsorbida para todas las isotermas representadas en los capítulos siguientes se ha

INTRODUCCIÓN

expresado en milimoles por gramo de sólido desgasificado (η). Salvo en el caso de la adsorción competitiva donde se combinan isothermas volumétricas y gravimétricas y se muestran algunas de estas últimas en unidades de miligramos adsorbidos de mezcla por gramo de adsorbente. η depende de la temperatura, la presión y la concentración del adsorbato, así como de la naturaleza química del sistema (adsorbato y adsorbente). Esto se ve reflejado en la ecuación (1)²⁸.

$$\eta = f(T, p, \text{naturaleza del sistema}) \quad (1)$$

Para un gas adsorbido sobre un sólido particular a una temperatura fija la cantidad adsorbida η es:

$$\eta = f(p)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad (2)$$

Si la temperatura está por debajo de la temperatura crítica del gas la forma alternativa de expresar η es:

$$\eta = f(p/p^{\circ})_{T, g, s} \quad (3)$$

Donde p° será la presión de saturación del adsorbato a la temperatura T.

Las ecuaciones (1), (2) y (3) representan la isoterma de adsorción, que relaciona (a temperatura constante), la cantidad de gas adsorbido para distintas presiones o presiones relativas, respectivamente²⁸.

Las isotermas de adsorción presentan formas diferentes según la naturaleza del sistema que se esté estudiando. Aunque existe una considerable variedad en la forma de las isotermas, éstas se pueden agrupar en seis tipos generales de isotermas según la IUPAC³¹, las cuales se muestran en la Figura 1-11.

Las isotermas reversibles tipo I corresponden a sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, algunos carbones activados, tamices moleculares zeolíticos y ciertos óxidos porosos). Las isotermas del tipo I son cóncavas al eje p/p° y la cantidad adsorbida se acerca a un valor límite. Esta limitación está relacionada con la accesibilidad al volumen de microporos en lugar de con el área de superficie interna. Una adsorción abrupta a muy bajo p/p° se debe a una mayor interacción adsorbato-adsorbente en los microporos estrechos (microporos de dimensiones moleculares), lo que resulta en el llenado de microporos a muy baja p/p° . Para la adsorción de nitrógeno y argón a 77 y 87 K respectivamente: Las isotermas del tipo I(a) son características de materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos (de ancho $< \sim 1$ nm). Las isotermas del tipo I(b) se encuentran en

INTRODUCCIÓN

materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ($< \sim 2.5$ nm).

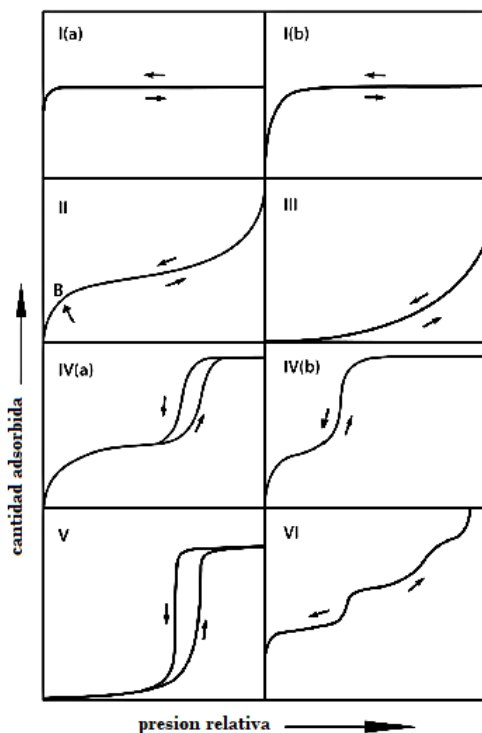


Figura 1-11 Tipos de isothermas de adsorción³¹.

Las isothermas reversibles del tipo II corresponden a la fisisorción de gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de la adsorción ilimitada monocapa-multicapa hasta una alta p/p^0 . Si la forma de la curva en el punto B es pronunciada, el comienzo de la sección media casi lineal generalmente corresponde a una cobertura completa de la monocapa. Una

curvatura más gradual (es decir, un punto B menos distintivo) es una indicación de una cantidad significativa de superposición de la cobertura de monocapas y el inicio de la adsorción de múltiples capas. El espesor de la multicapa adsorbida generalmente parece aumentar sin límite cuando $p/p^{\circ}=1$ (Ver Figura 1-11).

En el caso de las isothermas del tipo III, no hay punto B y, por lo tanto, no hay formación de monocapa identificable. Las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie del sólido no poroso o macroporoso. A diferencia de las isothermas del tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación (es decir, en $p/p^{\circ}=1$).

Las isothermas del tipo IV son características de adsorbentes mesoporosos (por ejemplo, muchos geles de óxido, adsorbentes industriales y tamices moleculares mesoporosos). El comportamiento de adsorción en mesoporos está determinado por las interacciones adsorbato-adsorbente y también por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En este caso, la adsorción monocapa-multicapa se inicia en las paredes del mesoporo, similar a una isoterma del tipo II, y continúa con la condensación en los poros. Una característica típica de las isothermas del tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (algunas veces reducida a un mero punto de inflexión).

INTRODUCCIÓN

En el caso de la isoterma del tipo IV(a), la condensación capilar va acompañada de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho del poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura. Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor ancho, se observan isotermas del tipo IV(b) completamente reversibles. Las isotermas del tipo IV(b) también se dan en mesoporos cónicos y cilíndricos que se cierran en el extremo cónico.

En el rango bajo de p/p° , la forma de las isotermas del tipo V es muy similar a las del tipo III y esto puede atribuirse a interacciones adsorbato-adsorbente relativamente débiles. A mayor p/p° , la agrupación molecular es seguida por llenado de poros. Por ejemplo, se observan isotermas del tipo V para la adsorción de agua en microporos hidrofóbicos y adsorbentes mesoporosos.

La isoterma del tipo VI reversible (en escalones) es representativa de la adsorción capa por capa en una superficie no porosa altamente uniforme. La altura de cada escalón representa la capacidad de la monocapa. Entre los mejores ejemplos de isotermas del tipo VI están las obtenidas con argón o kriptón a baja temperatura en negros de carbono grafitado.

El fenómeno de histéresis en las isotermas de fisisorción está asociado a la condensación capilar en las estructuras

mesoporosas. En estos casos las curvas de adsorción y de desorción no coinciden, esto es, los procesos de adsorción y desorción no son completamente reversibles, como se indica en la Figura 1-11 para las isothermas del tipo IV(a) y V³⁰.

Cuando una superficie líquida es cóncava a su propio vapor en equilibrio con el líquido, la presión de vapor es menor de lo que sería si la superficie del líquido fuera plana. Esto se convierte en un punto importante cuando se considera la condensación de un vapor dentro de los poros y capilares estrechos.

La histéresis se presenta en la parte de la isoterma asociada con la condensación capilar. Por tanto, los tipos de ciclos de histéresis dependen de la estructura mesoporosa del adsorbente y pueden proporcionar información útil sobre las formas geométricas de los poros en los que se produce la condensación de vapor. Basta con decir que la razón subyacente por la cual ocurre este fenómeno es el modo en que se forman y se desintegran los meniscos líquidos⁴³.

La adsorción de un gas sobre un sólido está siempre acompañada de desprendimiento de calor, siendo este calor de adsorción otro de los parámetros que se puede calcular a partir de las isothermas y que aporta información relevante sobre el proceso de adsorción.

INTRODUCCIÓN

1.2.3.2.- El calor isostérico

Es una medida de la fuerza de interacción existente entre el adsorbente y el adsorbato. Se obtiene a partir de un conjunto de isothermas medidas a distintas temperaturas, seleccionando para un valor dado de cantidad adsorbida η las correspondientes presiones en cada una de las isothermas. Por tanto, se refiere a un cierto recubrimiento θ de la superficie, construyéndose de este modo una serie de isosteras. (donde θ viene definido como la fracción de centros de adsorción ocupados por las moléculas de adsorbato, por tanto, si el sólido tiene un total de centros disponibles para adsorción igual a 1, la fracción de centros sin ocupar θ_0 será igual a $1-\theta$).

Si el gas fuese ideal y suponiendo que el volumen de la fase adsorbida se puede despreciar, es posible relacionar el calor de adsorción con la presión y la temperatura a recubrimiento constante θ , aplicando la ecuación (4) de Clausius-Clapeyron⁴⁶.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{q_{st}}{RT^2} \quad \text{ó} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{\theta} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (4)$$

Donde q_{st} , es la entalpía diferencial molar de adsorción o calor isostérico de adsorción. Representa el cambio de entalpía infinitesimal que aparece cuando se adsorben $d\eta$ moles para un

recubrimiento igual a θ . Por ende, el calor isostérico de adsorción depende de la fracción θ de superficie recubierta. La variación del q_{st} a distintos grados de recubrimiento (q_{st} vs θ) cuantifica los cambios de energía que ocurren durante la adsorción^{47,48}.

La estimación del q_{st} a partir de las isothermas de adsorción de equilibrio, utiliza las isothermas obtenidas, con al menos tres o cuatro temperaturas, y es el método más ampliamente utilizado. La representación de $\ln p$ frente a $1/T$ a θ constante tiene pendiente q_{st}/R (ver ecuación 4 de Clausius-Clapeyron).

Se encuentra que q_{st} disminuye en la mayoría de los casos de forma considerable cuando θ aumenta. Esto es debido a que los centros de adsorción más fuertes tienden a llenarse en primer lugar y a que las repulsiones entre especies adsorbidas aumentan cuando θ aumenta^{47,48}.

El calor isostérico es de gran importancia práctica para el diseño de sistemas de separación, almacenamiento y adsorción de gases, debido a que rige los cambios locales en la temperatura del adsorbente dentro de la columna de adsorción, por lo que influye en la capacidad de adsorción en el equilibrio y la cinética, y por tanto, en la eficiencia del proceso⁴⁹.

1.2.4.- Ley de Henry, modelos y métodos de ajuste:

Las isothermas de adsorción obtenidas a partir de los datos experimentales pueden ajustarse empleando diversas ecuaciones y modelos matemáticos que permiten obtener las propiedades del sistema en forma de parámetros termodinámicos.

Las moléculas adsorbidas sobre la superficie de un sólido se pueden considerar que se encuentran en una fase distinta en sentido termodinámico. Las leyes de la termodinámica rigen el equilibrio con el gas circundante. La adsorción física es un proceso exotérmico, que se ve favorecido a bajas temperaturas mientras que la desorción lo hace a altas temperaturas. Cuando se trata de concentraciones lo suficientemente bajas, la relación gas adsorbido frente a la presión de equilibrio tiende a una forma lineal (Ley de Henry).

$$\eta = K_H p \quad (5)$$

Siendo η la cantidad adsorbida, p la presión parcial del adsorbato (para el caso de gases) y K_H la constante de proporcionalidad, también llamada constante de Henry⁴⁴. La constante de Henry es una constante de equilibrio de adsorción y, como tal, depende de la temperatura según la relación de Van't Hoff.

$$K_H = k_0 e^{-\Delta U/RT} \quad (6)$$

Donde $\Delta U = \Delta H + RT$. Es decir, la variación de la energía interna del sistema (ΔU) del proceso de adsorción es igual a la variación de la entalpía de adsorción (ΔH) más el producto de la constante de los gases (R) y la temperatura (T expresada en kelvin). En un proceso exotérmico tanto ΔH como ΔU son negativas, por lo que la constante de Henry disminuye al aumentar la temperatura⁵⁰.

Para el análisis termodinámico, cualquier modelo de isoterma puede ser utilizado para fines de correlación, siempre y cuando la ecuación tenga una pendiente definida en el origen (constante de Henry). Las ecuaciones de isotermas que tienen una pendiente infinita en el origen implican afinidad infinita para las moléculas de gas con el sólido, lo que es imposible desde el punto de vista termodinámico²⁶.

Los parámetros fisicoquímicos junto con los datos termodinámicos dan una idea del mecanismo de adsorción, las propiedades de la superficie, así como el grado de afinidad de los adsorbentes.

Se han descrito un gran número de modelos de isotermas de equilibrio (Isotermas de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich,

INTRODUCCIÓN

Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins y Radke-Prausnitz)⁵¹. A continuación, citaremos las que han sido empleadas en el presente trabajo:

1.2.4.1. Modelo de Langmuir:

Emplea un modelo simplificado de la superficie de un sólido para deducir la ecuación de una isoterma de quimisorción. Supone que el sólido posee una superficie uniforme, que no hay interacción entre las distintas moléculas adsorbidas, que las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en posiciones específicas y que sólo se adsorbe una monocapa⁵².

Este modelo describe de forma conveniente la isoterma del tipo I (según clasificación de la IUPAC), posee un tramo horizontal de saturación (monocapa completa) que da directamente la cantidad máxima adsorbida Q_{max} ²⁸.

$$\eta = \frac{Q_{max} \alpha p}{1 + \alpha p} \quad (7)$$

Siendo “ αp ” proporcional a Ka/Kd (constante de velocidad de adsorción y desorción respectivamente). Este modelo no es aplicable en procesos donde la adsorción tiene lugar en forma de capas múltiples.

1.2.4.2. Modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Brunauer, Emmett y Teller modificaron las hipótesis de Langmuir para obtener un modelo de la isoterma válido para la adsorción física en multicapas (tipo II), especialmente a presiones intermedias⁵³. Se basa en dos hipótesis principales: a) La superficie del adsorbente se supone uniforme y no porosa, y b) Las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas²⁸.

Las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente, lo que en el caso más simple se aproxima a un espesor infinito conforme la presión de vapor se aproxima a la presión de vapor de saturación del líquido p° (presión de vapor del líquido puro) a la temperatura T.

Se asume que las características de condensación y evaporación son idénticas en todas las capas excepto en la primera y que el calor de adsorción en la segunda y demás capas son iguales al calor de condensación del gas. La ecuación resultante de este modelo es:

$$\frac{p/p^\circ}{\eta(1 - p/p^\circ)} = \frac{1}{Q_{max}C} + \frac{C - 1}{Q_{max}C} \frac{p}{p^\circ} \quad (8)$$

INTRODUCCIÓN

Siendo η = cantidad de soluto adsorbida, Q_{max} = adsorción máxima, cuando se forma la monocapa y C es una constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las capas sucesivas (p es la presión absoluta del gas, p^o es la presión de saturación del gas a la temperatura del sistema).

Una vez obtenido el volumen máximo de adsorción, a partir de la isoterma de BET, se puede calcular el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y desde aquí se puede estimar la superficie del adsorbente empleando el valor del área superficial ocupada por cada molécula adsorbida⁵⁴.

1.2.4.3. Modelo de Langmuir Dual-Site:

Este modelo tiene en cuenta implícitamente las interacciones entre adsorbatos, que dan lugar a una adsorción de pseudo-segundo sitio⁵⁵. Distingue en el adsorbente diferentes regiones de adsorción desde el punto de vista energético, pudiendo ser A y B dos sitios de adsorción, por ejemplo, en el cruce o en el interior de canales.

$$\eta = \frac{Q_{Amax} \alpha_A p}{1 + \alpha_A p} + \frac{Q_{Bmax} \alpha_B p}{1 + \alpha_B p} \quad (9)$$

Q_{Amax} y Q_{Bmax} representan la cantidad máxima adsorbida y α_A y α_B los coeficientes de afinidad de los dos sitios respectivamente, siendo p la presión⁵⁶.

1.2.4.4. Modelo de Toth:

Se deriva de la teoría del potencial y se puede aplicar en sistemas con superficies heterogéneas. Este modelo describe bien muchos sistemas que aún no han alcanzado la capacidad total de la monocapa, y para valores de $n = 1$ se reduce al modelo de Langmuir⁵⁴. La ecuación de Toth se puede escribir como:

$$\eta = \frac{Q_{max} \propto p}{(1 + (\alpha p)^n)^{1/n}} \quad (10)$$

Los parámetros n y α son específicos de cada par adsorbente-adsorbato, y ambos son dependientes de la temperatura y Q_{max} es la máxima capacidad de la monocapa. En esta ecuación, n suele ser menor o mayor que la unidad, y describe la heterogeneidad del sistema⁵⁷.

1.2.4.5. Ajuste de Virial:

En este caso no se aplica ningún modelo, sino que se trata de un ajuste matemático de la isoterma. Se describe como una serie de

INTRODUCCIÓN

potencias de una variable. La ecuación de la isoterma resultante se puede escribir como:

$$\ln(P/\eta) = A_0 + A_1\eta + A_2\eta^2 + A_3\eta^3 \quad (11)$$

Donde A_0 está relacionada con la constante de la Ley de Henry y A_1 , A_2 y A_3 son los parámetros de Virial para interacciones entre dos, tres, y cuatro cuerpos de moléculas en la superficie⁵⁸.

Los parámetros en la ecuación (11) se pueden ampliar como una serie infinita de la inversa de la temperatura. La ecuación del Virial es matemáticamente muy versátil por ser capaz de representar a cualquier isoterma y presenta la ventaja adicional de definir la constante de Henry. La mayor desventaja es que los coeficientes de Virial A_1 , A_2 y A_3 carecen de significado físico²⁶.

Estos modelos de ajuste han sido utilizados en este trabajo para ajustar los resultados de adsorción obtenidos por medio de los métodos estáticos volumétrico y gravimétrico. También se pueden utilizar estos ajustes en modelos de adsorción dinámica, sin embargo, adicionalmente se deben considerar otros factores que se tratan en el siguiente apartado.

1.3.- Equilibrio de adsorción binario:

Existen tres grados de libertad para un sistema de adsorción binario. Por lo general, la composición del gas, la presión y la temperatura se definen para fijar el estado del sistema.

Entre las principales propiedades de la fase superficial se encuentra, el total de la cantidad adsorbida y la afinidad para cada uno de los gases, éstas son las dos variables más importantes en aplicaciones prácticas. Por lo tanto, el equilibrio de adsorción binario o isoterma de adsorción binaria se puede representar como superficies dentro de un diagrama en tres dimensiones.

La Figura 1-12 muestra una representación tridimensional de la cantidad total adsorbida como una función de la presión de gas y la composición a temperatura constante para la mezcla de adsorción de oxígeno y nitrógeno sobre una zeolita 5A²⁶.

La curva que une los puntos A-B (y los puntos de datos en ella) para un valor de la fracción de gas de uno, es la isoterma del componente puro del gas nitrógeno. Del mismo modo, la curva E-D corresponde a la isoterma del componente puro de oxígeno. Excepto para estas dos trayectorias limitantes, el resto de la superficie es para el sistema binario.

INTRODUCCIÓN

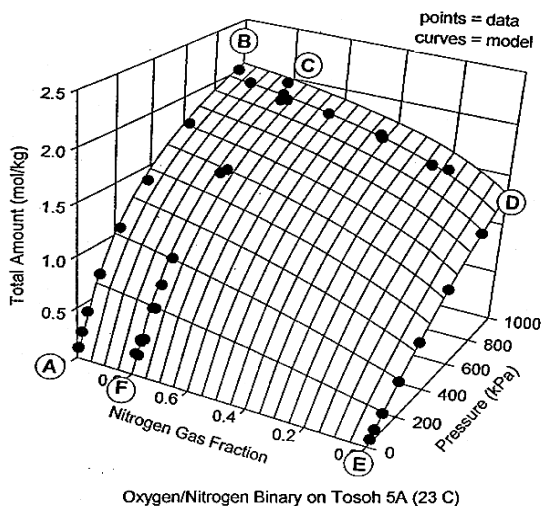


Figura 1-12 Cantidad total adsorbida de mezcla binaria O₂/N₂ en la zeolita 5A²⁶

Una distinción se debe hacer entre la predicción y la correlación de equilibrios binarios de adsorción. Predicción esencialmente significa el cálculo de la cuadrícula que se muestra en la Figura 1-12 a partir de las dos isothermas. Las medidas de equilibrio binario reales recogen los puntos de datos en esta superficie, como se muestra en una trayectoria a composición constante F-C y en un camino constante de presión B-D. Los modelos que hacen uso de estos datos binarios se llaman correlaciones²⁶.

En general, las isothermas de los componentes puros pueden ser medidas con mucha más facilidad que la de los equilibrios binarios. Se pueden hacer comprobaciones rápidas de los datos obtenidos en equilibrios binarios de adsorción, al establecer algunos controles como los siguientes:

- ✓ La cantidad adsorbida a partir de una mezcla binaria debe acercarse al respectivo valor de la isoterma del componente puro cuando la fracción molar se aproxima a la unidad, y
- ✓ La selectividad debe acercarse a la relación de las constantes de la Ley de Henry de los componentes puros cuando la presión se aproxima a cero, independientemente de la composición del gas de mezcla²⁶.

Para realizar el estudio del equilibrio de adsorción binario en este trabajo hemos desarrollado un método de análisis de adsorción competitiva y se ha aplicado el método de cálculo predictivo de la disolución ideal adsorbida (IAST)⁵⁹, los cuales detallamos a continuación:

1.3.1. Adsorción competitiva:

Las isothermas de adsorción obtenidas por métodos gravimétrico y volumétrico de una mezcla gaseosa se pueden utilizar para determinar las isothermas individuales de sus componentes, siempre que los pesos moleculares de los gases constituyentes sean significativamente diferentes uno del otro⁶⁰.

El principio básico de este cálculo utiliza la isoterma medida por el método volumétrico para aportar el número total de moles η_T

INTRODUCCIÓN

de adsorbato, siendo η_T la suma de los moles de cada componente η_1 y η_2 , mientras que la medición gravimétrica proporciona una masa m_T total de la mezcla de adsorbatos a la misma presión de equilibrio, siendo ésta la suma de la masa de cada componente m_1 y m_2 . De esta forma, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\eta_T = \eta_1 + \eta_2 \quad (12)$$

$$m_T = m_1 + m_2 = \eta_1 M_1 + \eta_2 M_2 \quad (13)$$

Siendo M_1 y M_2 los pesos moleculares de los adsorbatos.

Se ha utilizado la combinación de métodos gravimétrico y volumétrico de una mezcla gaseosa etanol-agua sobre fibras de carbón activo, para determinar las isothermas individuales de sus componentes sin recurrir a análisis químico⁶⁰.

La combinación de métodos gravimétricos y volumétricos también ha servido para medir el equilibrio de adsorción de mezclas de gases a partir de una mezcla binaria de N_2/CH_4 sobre carbón activo a 298 K en un rango de presión de 1 - 20 bar⁶¹; y mezclas de gases binarios componentes del gas natural sobre sólidos microporosos como zeolitas o carbón activo^{62,63}.

Por otro lado, se han diseñado y construido dispositivos volumétricos-gravimétricos con diferentes objetivos, como

mejorar sustancialmente la precisión de las medidas de isothermas de gases puros⁶⁴; para medir separadamente las isothermas de desorción de agua y etanol desde una mezcla de agua-etanol de concentración conocida⁶⁵; y como nueva técnica experimental para medir directamente la adsorción selectiva de mezclas de gases a altas presiones sobre líquidos iónicos⁶⁶.

1.3.2. Teoría de la disolución ideal adsorbida (IAST):

Uno de los aportes importantes en el estudio de la adsorción de mezclas lo constituye la formulación de la teoría de la disolución ideal adsorbida (IAST) de Myers y Prausnitz⁵⁹.

La IAS-THEORY se fundamenta en la equivalencia termodinámica de la tensión superficial de cada soluto en el equilibrio y permite predecir la conducta de adsorción de una mezcla a partir de las isothermas de adsorción de las especies individuales sobre un adsorbente^{67,68,69,70,41}.

Se basa en el concepto de una disolución ideal adsorbida utilizando la termodinámica clásica superficial para obtener una expresión análoga a la Ley de Raoult como se muestra en la ecuación (14).

$$py_i = p_i^o(\pi) x_i \quad (\text{T constante}) \quad (14)$$

INTRODUCCIÓN

La analogía con la ley de Raoult para el equilibrio líquido-vapor es clara, pero en este caso, $p_i^o(\pi)$ es la presión de vapor de equilibrio del adsorbato puro del componente i a la temperatura T y la presión superficial π .

La presión superficial π representa el cambio en la energía interna (U) por masa de adsorbente debido a la dispersión del adsorbato sobre la superficie del adsorbente (A) a entropía de fase adsorbida, volumen y cantidad adsorbida constante.

$$(\pi = (-\partial U/\partial A)_{S,V,\eta}).$$

En el caso de una disolución ideal, el coeficiente de actividad es igual a la unidad para todos los valores de T , π y fracción molar x_i ⁷¹.

En el equilibrio de adsorción la presión superficial es el mismo valor para cada componente⁶⁷. Luego a partir de la ecuación de la isoterma de adsorción de Gibbs se calcula la ecuación (15).

$$\pi_{(p_i^o)} = \frac{RT}{A} \int_{t=0}^{p_i^o} \eta_{i(t)}^o d \ln t \quad (15)$$

Donde R es la constante de los gases, A es el área superficial del adsorbente y η_i° es la isoterma de adsorción de componente puro i .

Ya que η_i° es directamente proporcional a p_i° , a baja cobertura de la superficie, la integral de la ecuación (15) es bien definida en el límite inferior.

La integral se puede evaluar gráficamente trazando $\eta_i^{\circ}/p_i^{\circ}$ frente a p_i° y determinando el área debajo de la curva o puede ser calculada efectuando la integración analítica de la ecuación que describe la isoterma de adsorción.

Por lo tanto, la ecuación (15) puede ser utilizada para calcular $\pi_{(p_i^{\circ})}$ desde la isoterma de adsorción experimental de i pura. De esta forma se define⁷¹:

$$\frac{1}{\eta_{\tau}} = \frac{x_1}{\eta_1^{\circ}} + \frac{x_2}{\eta_2^{\circ}} \quad (16)$$

Donde η_1° es la cantidad de componente 1 adsorbido a la presión superficial π y temperatura T en ausencia del componente 2.

Adicionalmente “ x ” es la fracción molar de gas adsorbida e “ y ” la fracción molar de gas sin adsorber.

INTRODUCCIÓN

Así, el coeficiente de selectividad del adsorbente por el gas 1 relativo al gas 2, se define por la ecuación (17):

$$S_{1/2} = \frac{x_1/y_1}{x_2/y_2} = \frac{p^\circ_2}{p^\circ_1} = \frac{1}{\alpha_{1/2}} \quad (17)$$

De esta forma una selectividad $S_{1/2}$ elevada, implica que es fácil la separación por adsorción del componente 1 frente al componente 2, ya que el componente 1 es el más fuertemente adsorbido. Sin embargo, una elevada volatilidad relativa ($\alpha_{1/2}$) implica que el componente 1 es el menos fuertemente adsorbido de los dos gases.

Desde la ecuación (17) se obtiene, para una mezcla binaria.

$$p = p_1^\circ x_1 + p_2^\circ x_2 \quad (18)$$

Por lo tanto, todas las relaciones para la solución ideal adsorbida son las mismas que las ecuaciones bien conocidas para los equilibrios vapor-líquido ideal⁵⁹.

En este entorno han sido reportados los cálculos predictivos IAST y comparados con los resultados experimentales para los gases (CO_2 y CH_4) en Carbón Activo Ecosorb⁷². También se han utilizado materiales como nanotubos de carbono de pared simple, zeolitas silicalita y DDR⁷³.

Asimismo, Rios y colaboradores han presentado una serie de equilibrios binarios e isotermas experimentales para las mezclas de CO₂-CH₄ sobre carbón activado a 293 K, comparando con los valores predichos utilizando el IAST y el Modelo de Langmuir extendido (EL)⁷⁴.

Adicionalmente, se ha combinado la predicción IAST junto con técnicas de simulación Monte Carlo para estudiar la influencia de la separación presente en la adsorción de CO₂/CH₄, CO/Ar y CH₄/N₂ sobre DDR y se ha evaluado la selectividad de mezclas CO₂/N₂ y CO₂/H₂ sobre zeolita deshidratada Na-4A^{75,76}.

1.3.3. Equilibrio favorable y desfavorable:

En un sistema de adsorción de mezclas de gases sobre un sólido, el límite de la transferencia de masa se conoce como equilibrio entre las fases. El equilibrio se alcanza cuando no existe una fuerza directriz y cesa la transferencia neta. Este equilibrio se produce entre la fase gaseosa (gas puro o mezcla de gases) y la fase sólida (zeolita).

El componente que se va a transferir se encuentra inicialmente solo en la fase gaseosa, con una concentración $y = C_0$ (siendo C_0 concentración inicial), mientras que la concentración del gas sobre la zeolita es $x = 0$.

INTRODUCCIÓN

Cuando ambas fases entran en contacto, las moléculas del componente gaseoso comenzarán a adsorberse sobre la zeolita con una velocidad que será proporcional a la concentración del componente en la fase gaseosa.

Sin embargo, a medida que la adsorción sobre el sólido tiene lugar, también ocurre la transferencia de masa en sentido inverso, o desorción, con una velocidad proporcional a la concentración del gas sobre la zeolita.

Cuando la velocidad de adsorción se iguala a la velocidad de desorción, se establece un equilibrio dinámico entre las fases. Esto ocurre a una temperatura y presión dada.

En el caso de la adsorción de una mezcla de dos gases sobre un sólido se pueden distinguir tres casos dependiendo de si la relación de equilibrio de adsorción del compuesto es lineal, favorable o desfavorable sobre el rango de concentración correspondiente a la transición considerada.

En la Figura 1-13 se muestra de forma general el diagrama de equilibrio para la adsorción de un gas sobre una superficie. Aquí, las fracciones molares en equilibrio del gas en las fases adsorbidas y fluidas, constituyen los cambios de concentración del gas en la fase adsorbida y la fase gaseosa⁷⁷.

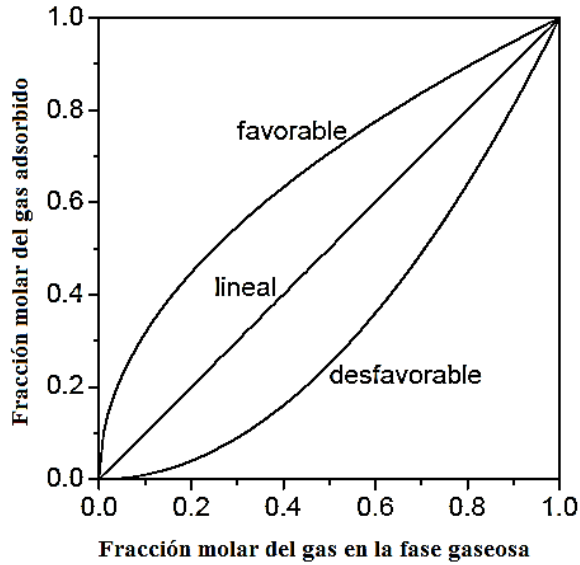


Figura 1-13 Diagrama de equilibrio de adsorción de mezclas binarias.

En las isothermas favorables, la cantidad del compuesto adsorbido sobre el sólido siempre es mayor que su concentración en la fase gas, mientras que en las desfavorables ocurre lo contrario (Figura 1-13). Esta clasificación asume que la dirección de la transferencia de materia es desde la fase gaseosa hacia el sólido (proceso de adsorción). El caso de una isoterma favorable para la adsorción representa al mismo tiempo una isoterma desfavorable para la adsorción para la desorción, y viceversa⁴⁴.

1.4.- Referencias bibliográficas

1. Cronstedt, A. F. Akad. Handl. *Stockholm* **17**, 120–130 (1756).
2. Del Castillo, H. *Zeolitas*. (Publicaciones de la Universidad de Los Andes, 2004).
3. Jacobs, P., Flanigen, E. M., Jansen, J. C. & Van Bekkum, H. *Introduction to zeolite Science and Practice. Studies in Surface Science and Catalysis* **137**, (Elsevier, 2007).
4. Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* **131**, 175–188 (2000).
5. Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **97**, 2373–2420 (1997).
6. http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/DatabaseHelp_Structures.html#SBU.
7. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. (Academic, 1999).
8. Cambor, M. a., Corma, A. & Valencia, S. Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite-B free of connectivity defects. *Chem. Commun.* 2365 (1996).
9. Flanigen, E. M. *et al.* Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature* **271**, 512 (1978).
10. Loewenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39**,

-
- 92–96 (1954).
11. Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M. J. & Valencia, S. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature* **431**, 287–290 (2004).
 12. Palomino, M., Corma, A., Rey, F. & Valencia, S. New insights on CO₂-methane separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs. *Langmuir* **26**, 1910–1917 (2010).
 13. Cortés, A. C. La importancia de las zeolitas. *Dialnet* **1**, 211–227 (2009).
 14. Carretero León, María Isabel Pozo Rodríguez, M. *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*. (2007).
 15. Bruce, D. W., Walton, R. I. & O'Hare, D. *Porous Materials*. (John Wiley & Sons, Incorporated, 2010).
 16. Moliner, M., Rey, F. & Corma, A. Towards the rational design of efficient organic structure-directing agents for zeolite synthesis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 13880–13889 (2013).
 17. Barrer, R. M. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. (Academic Press, 1982).
 18. Cubillas, P. & Anderson, M. W. *Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation. Zeolites and Catalysis* (2010).
 19. Cejka, J., van Bekkum, H., Corma, A. & Schueth, F. *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. (Elsevier

- Science, 2007).
20. Burton, A. W., Zones, S. I. & Elomari, S. The chemistry of phase selectivity in the synthesis of high-silica zeolites. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **10**, 211–219 (2005).
 21. Wu, Z., Song, J., Ji, Y., Ren, L. & Xiao, F. S. Organic template-free synthesis of ZSM-34 zeolite from an assistance of zeolite L seeds solution. *Chem. Mater.* **20**, 357–359 (2008).
 22. Xie, B. *et al.* Organotemplate-free and fast route for synthesizing beta zeolite. *Chem. Mater.* **20**, 4533–4535 (2008).
 23. Li, Q., Mihailova, B., Creaser, D. & Sterte, J. Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1. *Microporous Mesoporous Mater.* **43**, 51–59 (2001).
 24. Hanif, N., Anderson, M. W., Alfredsson, V. & Terasaki, O. The effect of stirring on the synthesis of intergrowths of zeolite Y polymorphs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3349–3357 (2000).
 25. Flanigen, E. M., Broach, R. W. & Wilson, S. T. Zeolites in Industrial Separations and Catalysis. *Zeolites Ind. Sep. Catal.* 1–26 (2010).
 26. Talu, O. Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76–77**, 227–269 (1998).
 27. Sing, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for

- gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
28. Díaz Peña, M. & Muntaner, A. R. *Química Física*. (Pearson Educación, 1989, 1989).
 29. García Martínez, J. & Pérez Pariente, J. *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*. (Universidad de Alicante, 2003).
 30. Del Castillo, H. *Adsorción*. (Publicaciones de la Universidad de Los Andes, 2004).
 31. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
 32. Payra, P. & Dutta, P. K. Zeolites: A Primer. *ChemInform* **35**, 1–19 (2004).
 33. Tavolaro, A. & Drioli, E. Zeolite Membranes. *Av. Mater.* **11**, 975–996 (1999).
 34. Aguilera-González, E. N., Ortiz-Reyes, J. M. & Sánchez-Castro, M. E. Adsorbentes para la deshidratación de gas húmedo dulce: avances y tendencias . *Tecnología Química* **33**, 59–78 (2013).
 35. Sircar, S. & Myers, A. *Gas separation by zeolites. Handbook of Zeolite Science and Technology* (2003). doi:10.1201/9780203911167.ch22

INTRODUCCIÓN

36. Corma C., A., Palomino R., M., Rey G., F. & Valencia V., S. Uso de un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con estructura RHO en tratamiento de gas natural. Patente 2 346 627 200901136. (2009).
37. Palomino, M., Corma, A., Jorda, J. L., Rey, F. & Valencia, S. Zeolite Rho: a highly selective adsorbent for CO₂/CH₄ separation induced by a structural phase modification. *Chem. Commun.* **48**, 215–217 (2012).
38. IsoSiv. Process Operates Commercially IsoSiv. *Chem. Eng. News Arch.* **40**, 59–63 (1962).
39. Sánchez, I. *Manual de procesos de refinación de petroquímicos II*. (2017).
40. Sherman, J. D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3471–3478 (1999).
41. Contreras, J. B. Equilibrio de adsorción de mezclas binarias en carbon activado. *Cienc. Soc.* **XV**, 340–347 (1990).
42. Álvarez Gutiérrez, N. Procesos de adsorción para captura de CO₂ en corrientes de biogás. (Universidad de Oviedo, 2016).
43. Crittenden, B., Thomas, W. J. & Thomas, W. J. *Adsorption Technology and Design*. (Elsevier Science, 1998).
44. Abel Sanz, J. D. Diseño de ciclos PSA para captura de CO₂ de gases de combustión con adsorbentes comerciales. (2012).

45. Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. & Ho, Y. S. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.* **123**, 135–144 (2005).
46. Pan, H., Ritter, J. A. & Balbuena, P. B. Examination of the approximations used in determining the isosteric heat of adsorption from the Clausius-Clapeyron equation. *Langmuir* **14**, 6323–6327 (1998).
47. Levine, I. N., Ureña, Á. G. & Gayo, A. R. *Fisicoquímica*. (McGraw-Hill Interamericana, 2004).
48. Bhadra, S. J., Ebner, A. D. & Ritter, J. A. On the use of the dual process Langmuir model for predicting unary and binary isosteric heats of adsorption. *Langmuir* **28**, 6935–6941 (2012).
49. Sicar, S. & Cao, D. V. Heat of Adsorption. *Chem. Eng. Technol.* **25**, 945–948 (2002).
50. Petranoskii, V. et al. Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. *Soc. Mex. Cienc. y Tecnol. Superf. y Mater.* **23**, 67–72 (2010).
51. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **156**, 2–10 (2010).
52. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361–

INTRODUCCIÓN

- 1403 (1918).
53. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
54. Mateos, M. Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. (Universidad Complutense de Madrid, 2012).
55. Zhu, W., Kapteijn, F., Moulijn, J. a., Den Exter, M. C. & Jansen, J. C. Shape selectivity in adsorption on the all-silica DD3R. *Langmuir* **16**, 3322–3329 (2000).
56. Krishna, R., Smit, B. & Vlugt, T. J. H. Sorption-Induced Diffusion-Selective Separation of Hydrocarbon Isomers Using Silicalite. *J. Phys. Chem. A* **102**, 7727–7730 (1998).
57. Tóth, J. Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations. *J. Colloid Interface Sci.* **163**, 299–302 (1994).
58. Pierotti, R. A. On the virial expansion treatment of physical adsorption. *Chem. Phys. Lett.* **2**, 385–388 (1968).
59. Myers, a L., Prausnitz, J. M., Menson, T. L. & Kabel, R. L. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* **11**, 121–127 (1965).
60. Nakai, K. Development of Automatic Adsorption Apparatus for Binary Mixture: Measurement of Individual Adsorption Isotherms of Ethanol and Water from Their Mixed Vapors by Active Carbon Fiber. *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 17–23 (2001).

-
61. Keller, J. U., Staudt, R. & Tomalla, M. Volume-Gravimetric Measurements of Binary Gas Adsorption Equilibria. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **96**, 28–32 (1992).
 62. Keller, J. U., Dreisbach, F., Rave, H., Staudt, R. & Tomalla, M. Measurement of gas mixture adsorption equilibria of natural gas compounds on microporous sorbents. *Adsorption* **5**, 199–214 (1999).
 63. Staudt, R., Dreisbach, F. & Keller, J. Correlation and calculation of multicomponent adsorption equilibria data using a generalized adsorption isotherm. *Adsorption* **62**, 57–62 (1998).
 64. Weinberger, B., Darkrim Lamari, F., Veziroglu, a., Beyaz, S. & Beauverger, M. Accurate gas - Zeolite interaction measurements by using high pressure gravimetric volumetric adsorption method. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 3191–3196 (2009).
 65. Naono, H., Hakuman, M., Shimoda, M., Nakai, K. & Kondo, S. Separation of Water and Ethanol by the Adsorption Technique: Selective Desorption of Water from Micropores of Active Carbon. *J. Colloid Interface Sci.* **182**, 230–238 (1996).
 66. Petermann, M., Weissert, T., Kareth, S., Lösch, H. W. & Dreisbach, F. New instrument to measure the selective sorption of gas mixtures under high pressures. *J. Supercrit. Fluids* **45**, 156–160 (2008).

INTRODUCCIÓN

67. Santori, G., Luberti, M. & Ahn, H. Ideal adsorbed solution theory solved with direct search minimisation. *Comput. Chem. Eng.* **71**, 235–240 (2014).
68. Valenzuela, D. P., Myers, a. L., Talu, O. & Zwiebel, I. Adsorption of gas mixtures: Effect of energetic heterogeneity. *AIChE J.* **34**, 397–402 (1988).
69. Qiao, S., Kean, W. & Hu, X. Using local IAST with micropore size distribution to predict desorption and displacement kinetics of mixed gases in activated carbon. *Langmuir* **16**, 1292–1298 (2000).
70. Benjamin, M. M. New conceptualization and solution approach for the ideal adsorbed solution theory (IAST). *Environ. Sci. Technol.* **43**, 2530–2536 (2009).
71. Mofarahi, M. & Gholipour, F. Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. *Microporous Mesoporous Mater.* **200**, 1–10 (2014).
72. Pino, D., Plantier, F. & Bessieres, D. Experimental determination of the adsorption isotherms in gas mixtures under extended pressure and temperature range. *J. Therm. Anal. Calorim.* **117**, 1469–1477 (2014).
73. Chen, H. & Sholl, D. S. Examining the accuracy of ideal adsorbed solution theory without curve-fitting using transition matrix Monte Carlo simulations. *Langmuir* **23**, 6431–6437 (2007).
74. Rios, R. B. *et al.* Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon. *Brazilian J.*

- Chem. Eng.* **30**, 939–951 (2013).
75. Krishna, R. & van Baten, J. M. Influence of segregated adsorption on mixture diffusion in DDR zeolite. *Chem. Phys. Lett.* **446**, 344–349 (2007).
76. Akten, E. D., Siriwardane, R. & Sholl, D. S. Monte Carlo Simulation of Single- and Binary-Component Adsorption of CO₂, N₂, and H₂ in Zeolite Na-4A. *Energy & Fuels* **17**, 977–983 (2003).
77. Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. (Wiley-Interscience, 1984).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo se centra en el uso de distintos materiales zeolíticos como adsorbentes selectivos en procesos de separación de relevancia industrial. Por un lado, la separación de hidrocarburos ligeros de interés para la industria petroquímica y, por otro, la separación de mezclas de CO₂ y CH₄ para la valorización del gas natural. En concreto, los objetivos específicos son:

2.1.- Evaluar las propiedades de adsorción de hidrocarburos ligeros sobre diferentes zeolitas de poro medio (ZSM-5, IM-5 y TNU-9), para conocer de esta forma la capacidad de separación de mezclas de hidrocarburos lineales y ramificados. Así, se pretende:

- ✓ Realizar medidas de adsorción de distintos hidrocarburos de cadena corta (propano, isobutano, n-pentano y neopentano) con el fin de determinar las capacidades de adsorción de las distintas zeolitas y los parámetros termodinámicos correspondientes.

- ✓ Aplicar el método de cálculo de la teoría de la solución ideal adsorbida (IAST) que permitirá estimar la adsorción binaria de los compuestos en una mezcla de estos gases a partir de las isothermas de los compuestos puros.

2.2.- Estudiar las propiedades de adsorción de CO₂ y CH₄ sobre diferentes zeolitas para conocer la capacidad de separación de mezclas de estos gases con el objetivo de la valorización del gas natural. Para ello, se van a utilizar métodos de adsorción competitiva de mezclas de CO₂ y CH₄ y, como adsorbentes, las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR. En concreto, se pretende:

- ✓ Desarrollar un método de análisis de adsorción competitiva de gases combinando isothermas volumétricas y gravimétricas de las mezclas de CH₄ y CO₂, de tal modo que permita calcular la isoterma completa (y por tanto los parámetros termodinámicos) de cada gas que compone la mezcla durante el proceso de adsorción competitiva.
- ✓ Emplear el método de cálculo de la teoría de la solución ideal adsorbida (IAST) para estimar la adsorción binaria a partir de las isothermas de los compuestos puros de CO₂ y CH₄. Se comparan los resultados obtenidos por el método de análisis de adsorción competitiva con los obtenidos mediante el cálculo IAST.

OBJETIVOS

2.3.- Estudiar la adsorción dinámica de mezclas CO_2/CH_4 en condiciones variables de presión y composición a temperatura constante (curvas de ruptura), sobre diferentes zeolitas. Así, se pretende:

- ✓ Poner a punto el equipo de curvas de ruptura diseñado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), empleando mezclas binarias CO_2/N_2 en condiciones variables de composición y presión, sobre la zeolita 13X, que es un adsorbente de referencia en esta separación.

- ✓ Obtener las curvas de ruptura de mezclas binarias CO_2/CH_4 en condiciones variables de composición y presión empleando como adsorbentes las zeolitas ITQ-29 y Beta.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1.- Reactivos:

A continuación, se citan los reactivos comerciales utilizados en la preparación de los geles de síntesis de las zeolitas:

- Agua ultra-pura o milli Q: obtenida con el equipo MILLIPORE, sometida a un control de calidad diario.
- 1,4-dibromobutano, 99% Sigma-Aldrich.
- 1,5-dibromopentano, 97% Sigma-Aldrich.
- 1-metilpirrolidina, 98% Sigma-Aldrich.
- Ácido fluorhídrico (HF), Merck. 48 % en agua.
- Aluminato sódico (54 % de Al_2O_3 , 39% de Na_2O). Carlo Erba.
- Ludox AS-40. Suspensión de sílice coloidal. Aldrich 40% de peso en agua.
- Julolidina. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$. Aldrich. 97%.
- Ioduro de metilo. CH_3I . Acros. 99%.
- Resina de intercambio aniónico Amberlita ®IRN78. Supelco.
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH). $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$. Aldrich. Disolución al 25% en agua.

METODOLOGÍA

- Tetraetilortosilicato (TEOS). $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 99% Aldrich.
- Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{OH})$. Aldrich. Disolución 35% en agua.
- n-pentano C_5H_{12} 99%. Aldrich

Los gases utilizados en este trabajo han sido suministrados por Linde-Abelló:

- Propano C_3H_8 , pureza 3.5
- Isobutano C_4H_{10} , pureza 3.5
- Neopentano C_5H_{12} , pureza 2.0
- Dióxido de carbono CO_2 , purezas 5.3 y 4.5 respectivamente.
- Helio He, pureza 5.0
- Nitrógeno N_2 , pureza 3.5
- Metano CH_4 , pureza 3.5
- Además, se emplearon dos mezclas de gases de CO_2/CH_4 con proporciones: 20/80 y 5/95 (v/v).

3.2.- Zeolitas utilizadas:

3.2.1.- Zeolita ZSM-5:

La zeolita ZSM-5 empleada en este trabajo ha sido una muestra comercial suministrada por Zeolyst (CBV 3020). La topología de

esta zeolita se reconoce por la International Zeolite Association (IZA) con el código MFI y pertenece a la familia de las “pentasil” que contienen unidades estructurales de 8 anillos de 5 átomos de oxígeno (unidad pentasil). La celda unidad es ortorrómbica y la estructura contiene canales formados por anillos de 10 átomos de oxígeno con un diámetro cercano a $6,0 \text{ \AA}$ ¹. Estos canales están interconectados bidireccionalmente y constan de unos en zigzag cruzados por otros rectos, en los cruces de dichos canales se crean espacios suficientemente grandes para alojar moléculas voluminosas².

Como se muestra en la Figura 3-1 los canales rectos son de forma ligeramente elíptica y tienen una sección transversal de $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$, en la dirección [010], mientras que los canales en zigzag tienen una sección transversal de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, en la dirección [100]^{3,4}.

Según las condiciones de síntesis, la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 puede variar entre 10 e infinito. A medida que aumenta su relación Si/Al, aumenta la estabilidad térmica y el carácter hidrófobo de la zeolita^{5,6}.

La zeolita ZSM-5 en su forma puramente silíceo (Silicalita-1) da lugar a un material apolar que permite el acceso de moléculas relativamente pequeñas. Es considerada como un modelo de adsorbente para isothermas de adsorción, basadas en interacciones moleculares gas-sólido⁷.

METODOLOGÍA

En este trabajo se ha empleado una zeolita ZSM-5 de relación Si/Al = 15 para poder comparar su comportamiento como adsorbente con otras zeolitas de composición similar.

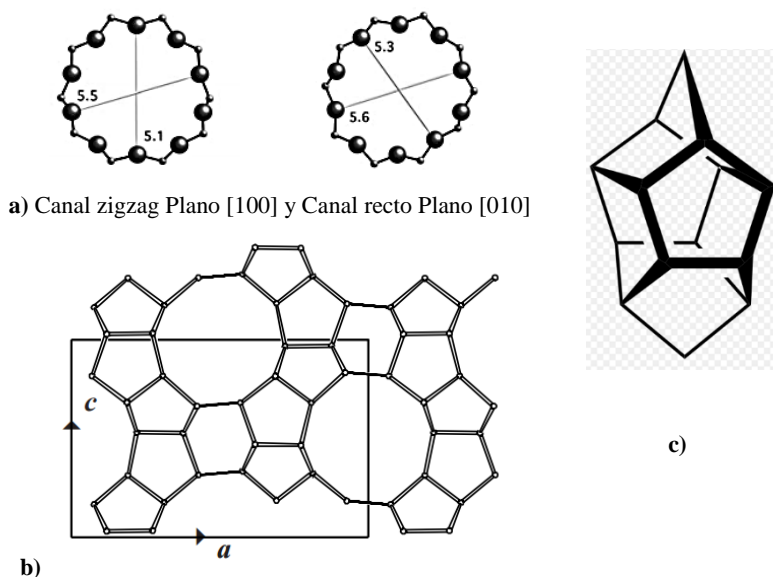


Figura 3-1 Estructura de la celda unidad de la zeolita ZSM-5 a) canal zig-zag en el plano [100] y recto en el plano [010] b) proyección de la celda unidad c) unidad pentasil

3.2.2.- Zeolita IM-5:

La zeolita IM-5 ha sido sintetizada empleando un gel de síntesis con la siguiente composición molar: 60 SiO₂: 1,7 Al₂O₃: 18 Na₂O: 10R : 2400 H₂O, donde R corresponde al agente director de estructura, que en este caso es 1,5-bis(metilpirrolidinio)pentano en su forma dibromuro que se obtiene por reacción de 1-metilpirrolidina con 1,5-dibromopentano a reflujo con acetona

como disolvente⁸. La cristalización se ha llevado a cabo en un autoclave de acero inoxidable provisto de funda de teflón en una estufa a 175°C, dotada de un sistema de rotación de los autoclaves (60 rpm) durante 10 días. A continuación, la mezcla resultante se sometió a filtración, lavado con agua desionizada y posterior secado durante toda la noche a 100°C. La zeolita obtenida se calcinó a 580°C durante 3 horas en aire eliminándose todo el material orgánico ocluido en el interior de los poros. Con la finalidad de intercambiar los cationes Na⁺ del sólido, se ha realizado un intercambio con una disolución acuosa de NH₄Cl [2M] a 80°C durante 2 horas seguido por una calcinación a 500°C durante 3 horas para eliminar los iones amonio y obtener su forma ácida.

La zeolita IM-5 (IMF) posee una estructura que consta de dos sistemas de canales bidimensionales⁹. Uno con diámetros de 5,5 x 5,6 Å y 5,3 x 5,4 Å en las direcciones [001] y [100], respectivamente, mientras que el otro sistema bidimensional posee diámetros de canal de 4,8 x 5,4 Å y 5,1 x 5,3 Å en las direcciones [001] y [100], respectivamente (ver Figura 3-2). Adicionalmente un canal con diámetro 5,3 x 5,9 Å conecta estos dos sistemas a lo largo de la dirección [010].

Esta estructura porosa, le confiere a la zeolita IM-5 un complejo sistema de intersecciones y canales. En la intersección más grande, uno de los canales es ligeramente zigzagueante,

METODOLOGÍA

alternando las paredes entre anillos de 6 y 8 oxígenos, formando así un bolsillo lateral en la cavidad que puede acomodar compuestos voluminosos, manteniendo al mismo tiempo el efecto global de un sistema bidireccional con una difusión de largo alcance que se limita a dos direcciones².

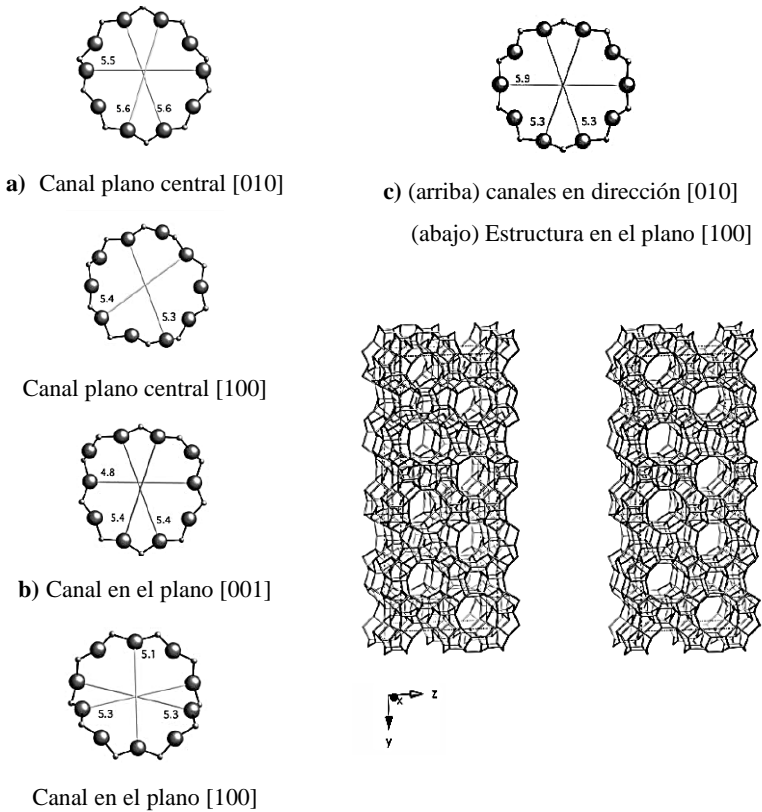


Figura 3-2 Estructura de la zeolita IM-5 a) canal en dirección [010] y [100] b) canal visto a lo largo del plano [001] y [100] c) estructura en el plano [100]

3.2.3.- Zeolita TNU-9:

La zeolita TNU-9 ha sido sintetizada en condiciones hidrotermales empleando dibromobutano (1,4-DBB) y 1-metilpirrolidina (1-MP) como agentes orgánicos directores de estructura, a partir de un gel de síntesis con una composición química molar: 4,5 (1,4-DBB): 13,5 (1-MP): 11 Na₂O: 0,5 Al₂O₃: 30 SiO₂ :1200 H₂O¹⁰. La cristalización se ha llevado a cabo en un autoclave de acero inoxidable provisto de funda de teflón en estufa a 160°C, dotada de un sistema de rotación (60 rpm). Tras 8 días de calentamiento, la mezcla resultante se sometió a filtración, lavado con agua desionizada y posterior secado a 100°C. El sólido se ha calcinado a 580°C durante 3 horas en aire para eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los poros. Se ha realizado un intercambio iónico a 80°C con una disolución acuosa de NH₄Cl [2M], para intercambiar los cationes Na⁺, y posteriormente se ha sometido a un proceso de calcinación a 500°C para eliminar los iones amonio y obtener su forma ácida.

La zeolita TNU-9 (con topología TUN) es una zeolita de tamaño de poro medio que muestra ciertas analogías con la estructura de la zeolita ZSM-5 aunque de mayor complejidad estructural.

Posee 24 átomos de Si en posiciones cristalográficas diferentes¹¹, dos tipos de canales con anillos de 10 átomos en la dirección [010] (con colores rojo y azul en la Figura 3-3), que están

METODOLOGÍA

interconectados por canales de dimensiones $5,4 \times 5,5 \text{ \AA}$ a lo largo del plano $[-101]$. Presenta un sistema de canales tridireccionales con grandes cavidades (12 átomos de oxígeno) en las intersecciones de los canales².

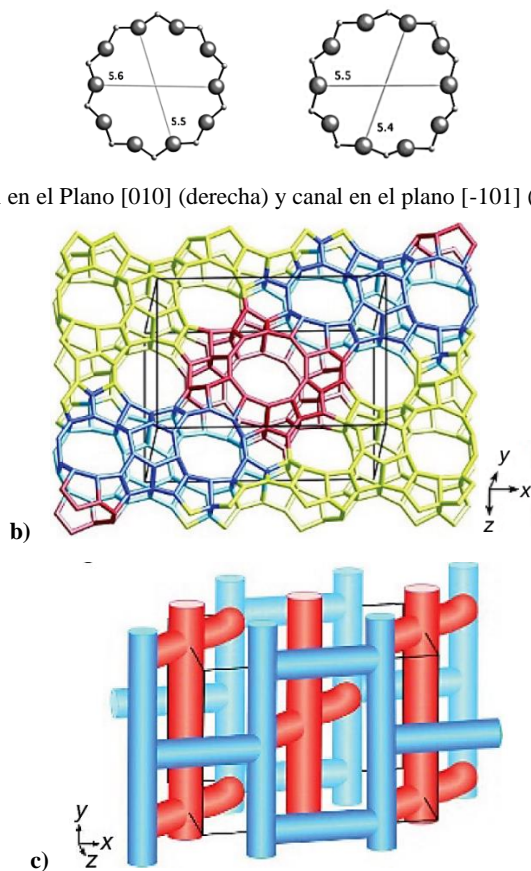


Figura 3-3 Estructura de la zeolita TNU-9 a) canal en dirección $[010]$ (el otro canal tiene dimensión $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$), y canal en dirección $[-101]$ b) estructura a lo largo de $[010]$ con ambos canales (resaltados en azul y rojo) c) sistema tridimensional de canales con el mismo patrón de colores¹¹.

3.2.4.- Zeolita B-DDR:

La zeolita deca-dodecasil 3R (DDR), se obtuvo empleando un método de síntesis que se caracteriza por la no utilización de agentes orgánicos directores de estructura para su cristalización, siendo ésta inducida por la adición de cristales de siembra¹².

La muestra empleada en este trabajo fue sintetizada en forma de borosilicato y caracterizada por el grupo de Takashi Tatsumi en el Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Japón. Se obtuvo con tamaño de cristal pequeño lo que mejora la difusión de los gases a adsorber.

La estructura microporosa de la zeolita DDR está compuesta por cajas $4^35^{12}6^{18}8^3$ que están conectadas cada una por tres ventanas de anillos de 8 miembros ($3,6 \times 4,4 \text{ \AA}$) formando entre sí una red de poros bidimensional (ver Figura 3-4c).

La estructura cristalina se construye por tetraedros de SiO_4 distribuidos en las esquinas conectando a las capas pseudo hexagonales con cajas de dodecaedros pentagonales (5^{12}) de caras compartidas.

Estas capas están apiladas según una secuencia de ABCABC y están interconectadas por tetraedros SiO_4 adicionales que forman anillos de seis miembros entre las capas. Por lo tanto, surgen dos

METODOLOGÍA

nuevos tipos de cajas, una pequeña caja decaedro, $4^3 5^6 6^1$, y una gran caja 19-hedro, $4^3 5^{12} 6^1 8^3$ (Figura 3-4d)¹³.

Debido a la presencia de ventanas estrechas en la zeolita DDR, es de interés para potenciales aplicaciones en separación de gases ligeros¹⁴. Esta zeolita exhibe adsorción selectiva de 1,3-butadieno y trans-2-buteno frente a 1-buteno y cis-2-buteno, mostrando selectividad de forma¹⁵.

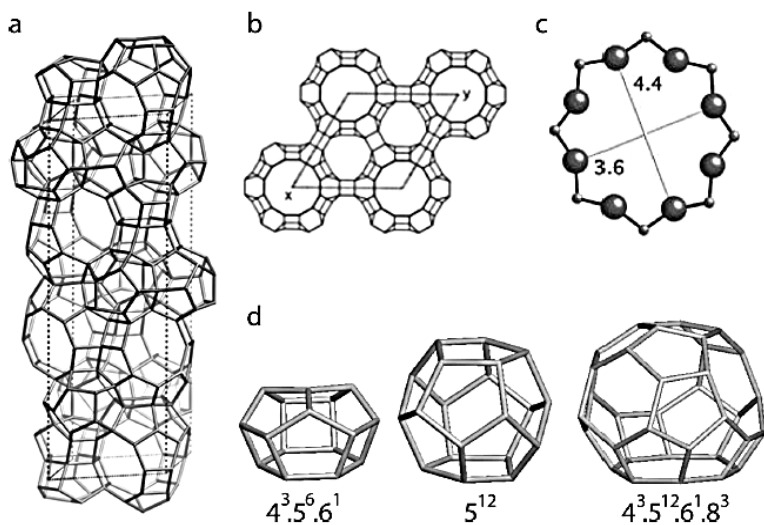


Figura 3-4 Topología de la celda unidad de la zeolita DDR a) normal y b) abajo el plano [001]; c) la apertura de la ventana, y(d) cajas que construyen la estructura.

3.2.5.- Zeolita ITQ-29:

La zeolita ITQ-29 es la versión puramente silíceica de la zeolita LTA y su síntesis se lleva a cabo en medio fluoruro, ya que este ión estabiliza los dobles anillos de 4 miembros (D4R), presentes en la estructura LTA¹⁶.

El agente director de estructura empleado en la síntesis de la zeolita ITQ-29 se caracteriza por su tendencia a formar dímeros a través de interacciones tipo $\pi - \pi$ de dos especies catiónicas orgánicas de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3.2.1-ij] quinolinio (ROH), representadas en la Figura 3-5b. Complementando a este agente estructurante también se utiliza el hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH).

Para la obtención del agente estructurante ROH se partió de una amina comercial conocida como Julolidina (2,3,6,7-Tetrahidro-1H,5H-benzo [ij] quinolicina), y se sometió a una reacción de alquilación con yoduro de metilo, con lo que se obtuvo la sal de yoduro correspondiente. Una vez obtenida se procedió a intercambiar el ión yoduro por hidróxido en disolución acuosa mediante el empleo de una resina de intercambio y obtener así el hidróxido del catión orgánico (ROH).

METODOLOGÍA

Para la preparación del gel de síntesis con composición molar: 1 SiO₂ : 0,25 ROH : 0,25 TMAOH : 0,5 HF : 3 H₂O, se hidrolizó el tetraetilortosilicato (TEOS) en una disolución acuosa de los hidróxidos ROH y TMAOH¹⁶.

La mezcla se agitó hasta que se evaporaron tanto el etanol formado debido a la hidrólisis del TEOS como el exceso de agua, hasta alcanzar la composición molar deseada. Se controló la cantidad de agua evaporada a través del pesaje de la mezcla.

A continuación, se añadió la cantidad necesaria de disolución acuosa de ácido fluorhídrico y se mezcló con una espátula con el fin de homogeneizar la mezcla, ya que su consistencia pasa a ser sólida debido a la precipitación de la sílice. Finalmente, se adicionó una suspensión de cristales de zeolita ITQ-29 en agua que actúan como siembra para favorecer la cristalización. La mezcla resultante se introdujo en un autoclave de acero inoxidable con camisa de teflón y se llevó a cabo la síntesis en un horno eléctrico a 135 °C durante 3 días.

Una vez concluido el tiempo de síntesis se recuperó el sólido de la autoclave por filtración, se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 100 °C. A continuación, se procedió a llevar a cabo la calcinación de la muestra para eliminar el material orgánico ocluido un sus poros a 700 °C durante 5 horas en una mufla en atmósfera de aire¹⁷.

La estructura LTA, está constituida por una red tridimensional de cavidades pseudo-esféricas (α -cajas), interconectadas por seis ventanas delimitadas por anillos de ocho miembros (8MR) con un diámetro de 4,1 Å (Figura 3-5a).

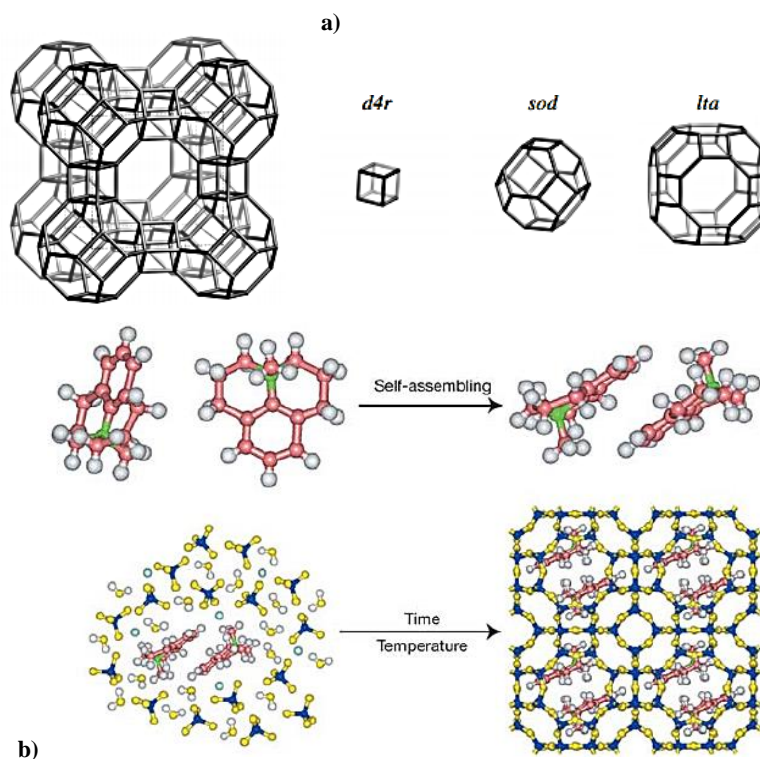


Figura 3-5 a) Estructura de la zeolita LTA.

b) formación de la estructura LTA de autoensamblaje supramolecular de las moléculas de ROH. Los átomos están codificados por colores: azul oscuro de silicio, la azul claro el flúor, el amarillo el oxígeno, el rojo el carbono, el verde nitrógeno; gris hidrógeno.

Esta estructura también se puede describir en términos de cajas de sodalita (β -cajas), que están conectadas a través de los anillos

METODOLOGÍA

4R con cada una de las otras unidades, formando dobles anillos de cuatro miembros d4r.

La zeolita pura sílice ITQ-29 es un material hidrófobo, de poro pequeño y alta capacidad de adsorción, lo que le da la posibilidad de actuar como tamiz molecular en el procesamiento de moléculas orgánicas pequeñas con una alta precisión, incluso en presencia de agua u otras moléculas polares. Debido a su alta hidrofobicidad y acidez nula se puede utilizar para separaciones de hidrocarburos y evitar reacciones de oligomerización¹⁸.

3.2.6.- Zeolita Beta:

En este trabajo se ha empleado una zeolita Beta puramente silíceica, sintetizada de acuerdo al siguiente procedimiento¹⁹: Se hidroliza el tetraetilortosilicato en una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (solución acuosa al 35%) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente hasta evaporar el etanol formado en la hidrolisis del TEOS. A la solución transparente resultante se le agregó una disolución acuosa de HF y el sólido blanco formado se transfirió a un autoclave de acero inoxidable con funda de teflón, para luego ser calentado a 140°C bajo agitación a 60 rpm.

La composición final de la mezcla, considerando el agua perdida durante la evaporación del etanol ha sido 0,54 TEAOH: 0,54 HF: SiO₂: 7,25 H₂O. Después de 3 días a la temperatura de

crystalización, se enfrió en un autoclave, el contenido se filtró y el sólido se lavó con agua desionizada. La zeolita obtenida fue calcinada a 580°C^{19} .

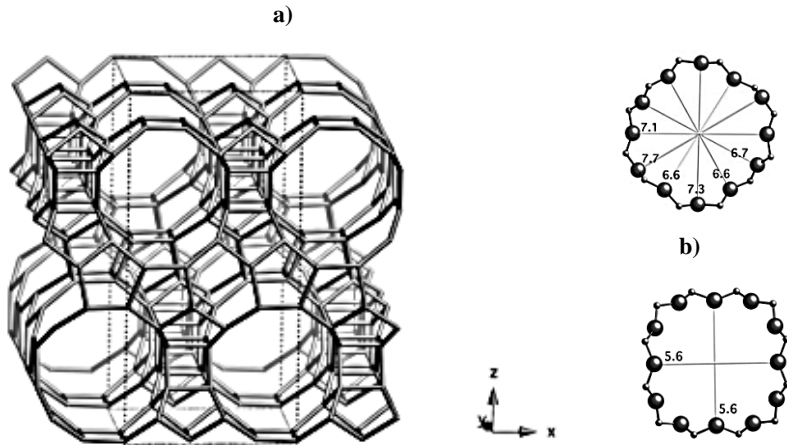


Figura 3-6 a) Estructura de la zeolita Beta (BEA) vistas desde el plano [010] y b) los canales en los planos 100 y 001 respectivamente.

La zeolita Beta es el resultado del intercrecimiento de dos estructuras diferentes pero muy relacionadas entre sí (polimorfos A y B), los cuales poseen simetrías diferentes tetragonal y monoclinica. Los dos polimorfos presentan un sistema de poros tridimensional, con tres tipos de canales abiertos a través de anillos de 12 átomos de oxígeno, de sección elíptica y perpendicular entre sí, coincidiendo con los tres ejes cristalográficos como se muestra en la Figura 3-6. Los dos canales paralelos a los ejes a y b son rectos y tienen un diámetro medio de $7,6 \times 6,4 \text{ \AA}$, mientras que los canales paralelos al eje c tienen un diámetro de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}^{20}$.

METODOLOGÍA

Como se ha mencionado, se ha utilizado como adsorbente la zeolita Beta sintetizada como pura sílice¹⁹. Este material es altamente hidrófobo y presenta una muy alta estabilidad térmica debida principalmente a la ausencia de defectos de conectividad Si-OH.

3.2.7.- Zeolita 13X

La zeolita 13X ha sido adquirida comercialmente en Sigma-Aldrich. La zeolita X pertenece al grupo de las faujasitas (FAU). La zeolita X puede poseer una relación Si/Al entre 1 y 1,5, y en concreto, la utilizada en este trabajo posee una relación Si/Al = 1,5.

La estructura FAU se forma a partir de unidades primarias con forma de octaedros truncados, llamados unidades sodalita o cubo-octaedros (“*sod*” Figura 3-7b), los cuales se unen entre sí según un ordenamiento tetraédrico dando lugar a la formación de prismas hexagonales (“*d6r*” Figura 3-7a).

Las unidades sodalita son accesibles a través de aberturas de 2-2,5Å de diámetro, formadas por los átomos de oxígeno de las caras hexagonales no compartidas. El conjunto de las unidades sodalita dan lugar a la lámina faujasita (Figura 3-7d). La celda unidad FAU contiene ocho grandes cavidades, denominadas cavidades faujasitas o supercavidades (Figura 3-7e), delimitadas

por ocho unidades sodalita enlazadas por las caras hexagonales. Estas cavidades se unen mediante aberturas de 7,4 Å de diámetro interno, formadas por anillos de doce átomos de oxígeno y que discurren a través de la estructura en la dirección [111] (Figura 3-7c)²¹.

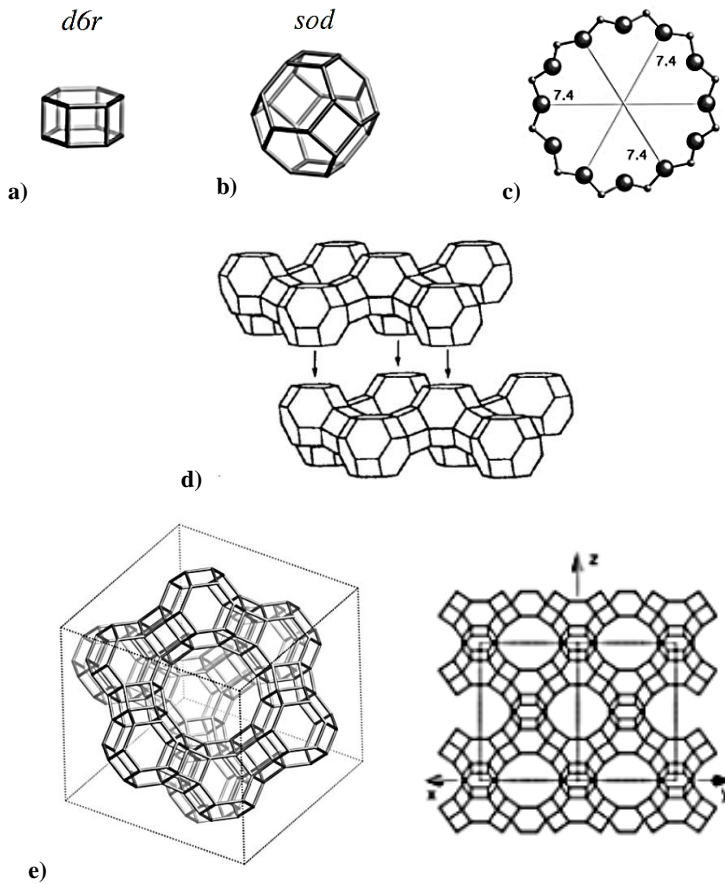


Figura 3-7 Estructura y unidades de construcción de la zeolita X. a) prisma hexagonal b) caja sodalita c) ventana de 12 lados vista en la proyección [111] d) estructura FAU e) proyección [110].

METODOLOGÍA

3.2.8.- Propiedades texturales de las zeolitas utilizadas:

Los valores de área BET y de volumen de microporo calculados a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a 77K para las diferentes zeolitas utilizadas en este trabajo, se resumen en la Tabla 3-1:

Zeolitas	Área de BET (m²/g)	Volumen de Microporo (cm³/g)
ZSM-5	379	0,16
IM-5	333	0,16
TNU-9	397	0,18
Beta	458	0,22
ITQ-29	695	0,32
B-DDR	251	0,11
13X	556	0,25

Tabla 3-1 Resumen de las propiedades texturales de las zeolitas utilizadas.

3.3.- Equipos

A continuación, se describen los equipos utilizados para la caracterización de las zeolitas, así como también, los equipos de medida de las isotermas de adsorción volumétricas, gravimétricas y de curvas de ruptura:

3.3.1.- Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se emplea para identificar las fases cristalinas y determinar el grado de pureza y cristalinidad de los materiales sintetizados o adquiridos comercialmente para este

trabajo. Los diagramas de DRX de las muestras empleadas se obtuvieron en un difractorómetro CUBIX de PANalytical equipado con un tubo de cobre $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda=1,5406$; $1,5441 \text{ \AA}$).

Los difractogramas se midieron en muestras en polvo en un intervalo comprendido entre 2 y 40° (2θ) con un paso de $0,020^\circ$ (2θ) y un tiempo de medida de $0,3$ segundos por paso. La medida se realizó a temperatura ambiente rotando la muestra durante la misma a $0,5$ revoluciones por segundo.

A partir de las medidas realizadas se han podido obtener los picos de difracción característicos de las muestras empleadas para su identificación. Estos difractogramas se compararon con los patrones ya existentes en la base de datos de diagramas simulados de la IZA²².

3.3.2.- Equipo de adsorción de N_2

Las propiedades texturales de las muestras se determinaron a partir de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a su temperatura de ebullición 77 K , medidas en un equipo de adsorción volumétrico Micromeritics ASAP 2420. Para ello se emplearon 200 mg de muestra previamente desgasificada a 400°C y vacío durante 12 horas.

METODOLOGÍA

Para determinar el área específica se ha utilizado la ecuación de BET (definida en el Capítulo 1, apartado 1.2.4.2.-). El área y volumen de microporo se han determinado por medio del “método de la curva t” o “t-plot” descrito por Boer en el año 1966²³.

3.3.3.- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).

El FESEM permite obtener información de la morfología cristalina de las muestras estudiadas con gran resolución y con un rango de energía mayor que el SEM convencional. Para su funcionamiento se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles.

El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0,02 - 5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

El equipo empleado es un modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS que está instalado en el Servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València²⁴.

La preparación de las muestras para su estudio por FESEM consiste en dispersar una pequeña cantidad de material sobre una cinta adhesiva de doble cara, una de las caras adherida al portamuestras.

Para el análisis se ha utilizado el detector de electrones retrodispersados *AsB*, que cuenta con cuatro cuadrantes y permite seleccionar entre imagen con contraste topográfico y composicional.

3.3.4.- Análisis químico (ICP)

La composición química de las zeolitas preparadas se analizó mediante espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo en un equipo Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer, tras disolver una cantidad conocida de muestra en una disolución de HF/HNO₃ concentrado a 35°C durante 12 horas. La disolución resultante se enrasa a aproximadamente 60 ml con agua Milli-Q mediante pesada en balanza analítica. Los elementos analizados en las muestras estudiadas han sido Si, Al, B y Na.

3.3.5.- Adsorción volumétrica.

Las isothermas de adsorción de alta presión se obtuvieron en el instrumento iSorb-HP1 de Quantachrome (Instrumento de adsorción volumétrica Figura 3-8). Este equipo permite la determinación de isothermas volumétricas por dosificación automática de cantidades conocidas de gas mediante volúmenes calibrados (que fueron corregidas aplicando la ecuación de estado de Helmholtz).

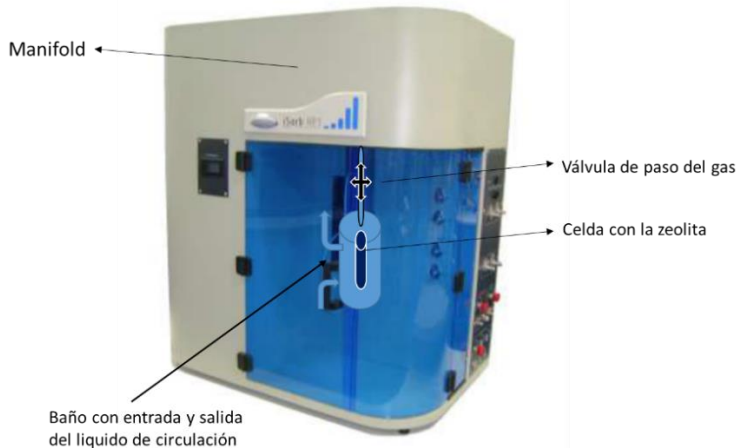


Figura 3-8 Equipo volumétrico de adsorción iSorbHP1

Para el control de la temperatura se utiliza un baño de recirculación (10°C a 60°C) y un horno de calentamiento (hasta 400°C) para hacer el pretratamiento de las muestras. Se utilizaron aproximadamente 200 mg de adsorbente previamente desgasificado a 400°C y vacío, colocándolo en un soporte de muestras que se sumergió en el líquido de circulación del baño

termostático para el control preciso de la temperatura. De este modo, se midieron las isothermas de adsorción de distintos gases a diferentes temperaturas. El equipo permite realizar medidas hasta 200 bar de presión, aunque en este trabajo la presión máxima fue de 16 bar.

3.3.6.- Adsorción gravimétrica.

La determinación de las isothermas gravimétricas en un intervalo de presiones hasta 9 bar (900 KPa) se realizaron en el equipo de adsorción gravimétrico IGA-003 (Hiden Isochema). En la Figura 3-9 se muestra de forma general el esquema del equipo.

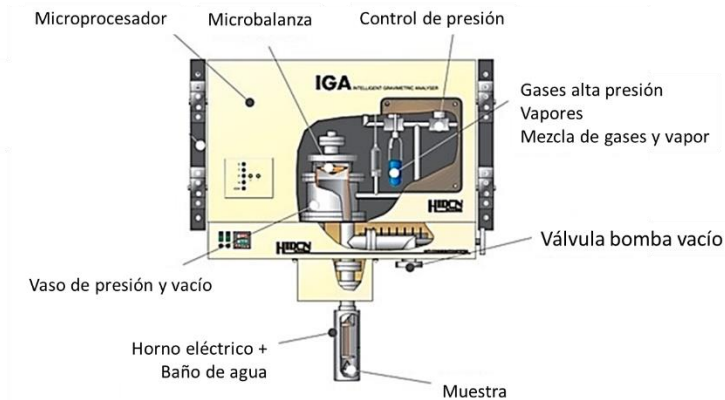


Figura 3-9 Equipo de adsorción gravimétrico IGA3 de Hiden Analytical

Se compone de un microprocesador, una microbalanza, controladores de presión, compartimiento para vapores, un

METODOLOGÍA

sistema de admisión/control de gases y un vaso de presión y/o vacío.

La muestra se encuentra suspendida en una celda dentro de un horno eléctrico que permite hacer los tratamientos a altas temperaturas, junto con un baño termostático que permite controlar la temperatura durante la medida de las isothermas. Todo ello permite la determinación precisa del cambio de peso, la presión y la temperatura.

Se usaron aproximadamente 50 mg del adsorbente, el cual se desgasificó en un tratamiento previo a la medida de las isothermas. El desgasificado consistió en el calentamiento a 400°C y vacío durante 3 horas, disminuyendo a continuación la temperatura hasta la de medida empleando el baño termostático conectado al equipo. La presión de las isothermas de adsorción se alcanzó mediante la introducción de gas para alcanzar las presiones deseadas en el sistema gravimétrico.

Las condiciones de equilibrio se fijaron en un tiempo máximo de equilibrio de 120 min para cada uno de los puntos de la isoterma. Las isothermas de adsorción de los distintos gases fueron adquiridas a diferentes temperaturas.

3.3.7.- Equipo de curvas de ruptura.

La separación real de mezclas de gases empleando zeolitas se llevó a cabo en un equipo diseñado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) para obtener las curvas de avance o curvas de ruptura, tal como se ilustra en la Figura 3-10.

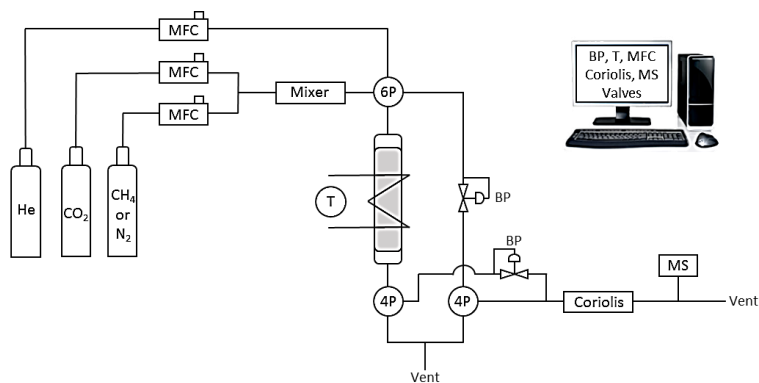


Figura 3-10 Diagrama del equipo de Adsorción Dinámica para medir curvas de ruptura

El equipo está constituido por tres controladores de flujo másico de gas (MFC), tres válvulas de múltiples vías (una 6P y dos 4P), dos controladores de presión (BP), un compartimento de mezclado (Mixer), una manta de calentamiento con medidor de temperatura (T) alrededor de la columna de adsorción, esta última de acero inoxidable y con un diámetro interior de 6 mm. Para el análisis a la salida de la columna de adsorción hay un medidor de flujo tipo Coriolis Bronkhorst y un espectrómetro de masas Hiden

Analytical PSTU (MS). Adicionalmente, todas las condiciones experimentales han sido diseñadas y monitorizadas desde un software diseñado para tal fin en entorno LabView.

3.4.- Tratamiento de datos

3.4.1.- Ajuste de las isotermas

Se han empleado cuatro modelos de ajuste para describir las isotermas obtenidas, los cuales se han descrito en el apartado 1.2.4 de la introducción: Langmuir (ecuación 7), Langmuir Dual-Site (ecuación 9), Toth (ecuación 10) y Virial (ecuación 11). Todos los ajustes se han realizado utilizando el programa OriginLab[®]. Este permite estimar la calidad de cada modelo para replicar los resultados experimentales, a través de los valores del coeficiente de determinación (R^2). Se ha considerado un buen ajuste del modelo en los casos donde R^2 fue $\geq 0,9998$.

El modelo de Langmuir no describe adecuadamente la mayoría de las isotermas experimentales (Figura 3-11a). En general, el modelo de Langmuir Dual-Site y Toth proporcionan un mejor ajuste, al igual que el modelo de Virial.

Los parámetros del modelo de Toth y Langmuir Dual-Site tienen significado fisicoquímico, mientras que los parámetros del ajuste

Virial permiten obtener la constante de Henry (K_H). Así, el modelo de Virial se empleó para calcular la constante de Henry K_H y el modelo Langmuir Dual-Site para hacer los cálculos IAST. En la Figura 3-11 se muestra como ejemplo los ajustes para la isoterma obtenida para la zeolita B-DDR, utilizando como adsorbato el CH_4 a 10°C .

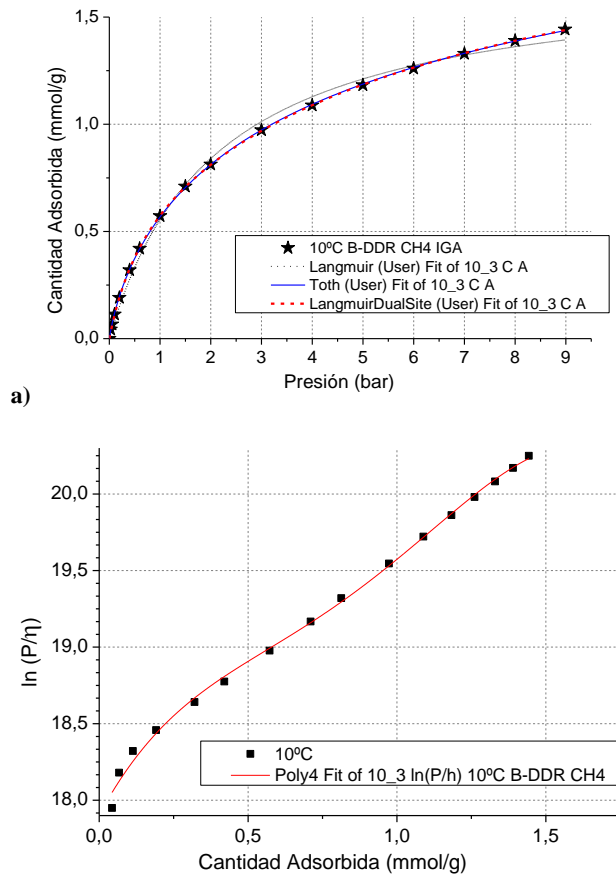


Figura 3-11 Isotherma gravimétrica de adsorción del CH_4 sobre B-DDR
a) ajuste utilizando la ecuación de Langmuir, Toth y Langmuir Dual Site.
b) representación del ajuste Virial para los datos del $\ln (P/\eta)$ frente a η .

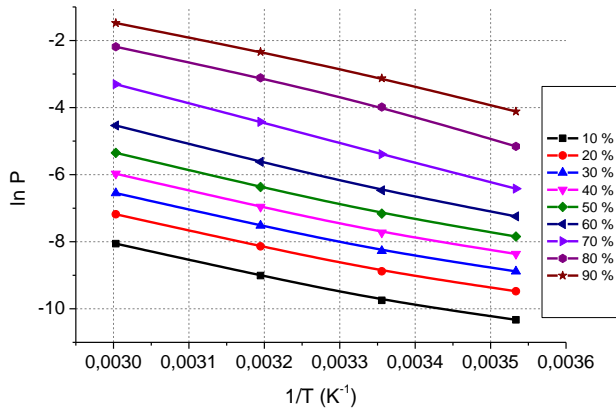
3.4.2.- Cálculo del calor isostérico:

Como se mencionó en la introducción, el calor isostérico de adsorción (q_{st}) proporciona información sobre la energía liberada durante el proceso de adsorción.

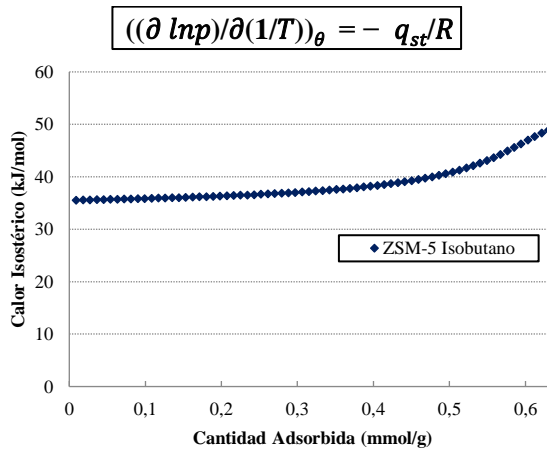
Se ha empleado el modelo de Langmuir Dual-Site o Toth (según el caso) para ajustar las isothermas de adsorción y a partir de estos ajustes calcular el calor isostérico a distintos recubrimientos.

A partir de los ajustes de las curvas de adsorción, se calcula el calor isostérico mediante interpolación de las mismas. Así, y según la ecuación 4 de Clausius-Clapeyron, se puede conocer el calor isostérico como la variación del logaritmo neperiano de la presión frente a la inversa de la temperatura, para un recubrimiento constante θ .

Para ello, se toman valores del recubrimiento que van desde el 10 al 90 % del recubrimiento máximo que se alcanza en la medida de mayor temperatura para, de esta forma, calcular el calor isostérico a partir de la ecuación (4) en el rango completo de temperaturas, tal y como se muestra en la Figura 3-12a correspondiente a los datos de adsorción del isobutano sobre la zeolita ZSM-5.



a)



b)

Figura 3-12 a) representación de $\ln P$ en función de $1/T$ para la adsorción de isobutano sobre la zeolita ZSM-5 b) calor isostérico del isobutano sobre la zeolita ZSM-5.

A partir de las pendientes obtenidas al representar $\ln P$ frente a $1/T$ para un recubrimiento constante, se puede obtener el valor de q_{st} de adsorción del isobutano sobre la zeolita ZSM-5 (Figura 3-12b). Del mismo modo, se calculan los calores isostéricos para las demás zeolitas.

3.4.3.- Cálculo IAST

Se ha realizado el cálculo IAST utilizando las integrales de las ecuaciones de los modelos de ajuste para las isothermas reportadas por Santori, Zhou y Thompson^{25,26,27}.

En cada caso se ha evaluado qué modelo ajusta mejor los datos experimentales de ambos gases al mismo tiempo. Una vez seleccionado el modelo de ajuste, se ha sustituido su integral en la ecuación (15) para obtener los valores de selectividad (calculados a partir de la ecuación 17) y el diagrama de equilibrio de fases para mezclas binarias.

Se ha empleado el programa MATLAB[®] para obtener los resultados de la predicción IAST. Para ello, se han utilizado como programas base los reportados por Zhou y Thompson^{26,27}. Estos códigos de cálculo para la predicción IAST, han sido adaptados y modificados según la disponibilidad de datos óptimos de los modelos de ajuste experimental de las isothermas de adsorción obtenidos en cada caso. A partir de éstos, se ha calculado los resultados de la integral de la ecuación (15).

3.5.- Referencias bibliográficas:

1. Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H. and Meier, W. M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* **272**, 437–438 (1978).
2. Bleken, F. *et al.* Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2539–2549 (2011).
3. Zhu, W. Adsorption and diffusion in microporous materials - an experimental study with the TEOM. (Ponsen& Looijen BV, 2001).
4. Krishna, R. & Paschek, D. Molecular simulations of adsorption and siting of light alkanes in silicalite-1. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 453–462 (2001).
5. Martínez Franco, R. Estudio de la topología de zeolitas en procesos de isomerización y desproporcionación de la fracción BTX . (Universidad Politécnica de Valencia., 2011).
6. Ruthven, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes.* (Wiley-Interscience, 1984).
7. Zhu, W., Kapteijn, F. & Moulijn, J. a. Adsorption of light alkanes on silicalite-1: Reconciliation of experimental data and molecular simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1989–1995 (2000).

8. Corma, A., Martínez-Triguero, J., Valencia, S., Benazzi, E. & Lacombe, S. IM-5: A Highly Thermal and Hydrothermal Shape-Selective Cracking Zeolite. *J. Catal.* **206**, 125–133 (2002).
9. Baerlocher, Ch., Gramm, F., Massüger, L., McCusker, L.B., He, Z., Hovmöller, S. and Zou, X. Structure of the polycrystalline zeolite catalyst IM-5 solved by enhanced charge flipping. *Science (80-.)*. **315**, 1113–1116 (2007).
10. Hong, S. B. *et al.* Synthesis, crystal structure, characterization, and catalytic properties of TNU-9. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10870–10885 (2007).
11. Gramm, F. *et al.* Complex zeolite structure solved by combining powder diffraction and electron microscopy. *Nature* **444**, 79–81 (2006).
12. Iyoki, K., Itabashi, K. & Okubo, T. Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents. *Microporous Mesoporous Mater.* **189**, 22–30 (2014).
13. Gies, H. Studies on clathrasils. IX. Crystal structure of deca-dodecasil 3R, the missing link between zeolites and clathrasils. *Z Krist.* **175**, 93–104 (1986).
14. Chen, H. & Sholl, D. S. Examining the accuracy of ideal adsorbed solution theory without curve-fitting using transition matrix Monte Carlo simulations. *Langmuir* **23**, 6431–6437 (2007).

15. Kuhn, J. *et al.* Adsorption and diffusion of water, methanol and ethanol in all-silica DD3R: Experiments and simulations. *J. Phys. Chem. C (Energy Convers. Storage, Opt. Electron. Devices, Interfaces, Nanomater. Hard Matter) IF - 4.524* **114**, 6877–6878 (2010).
16. Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M. J. & Valencia, S. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature* **431**, 287–290 (2004).
17. Palomino, M. Estudio De Procesos De Separación De Hidrocarburos Ligeros Mediante El Empleo De Tamices Moleculares. (Universitat Politècnica de Valencia, 2016).
18. Tiscornia, I. *et al.* Preparation of ITQ-29 (Al-free zeolite A) membranes. *Microporous Mesoporous Mater.* **110**, 303–309 (2008).
19. Cambor, M. a., Corma, A. & Valencia, S. Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite-B free of connectivity defects. *Chem. Commun.* 2365 (1996).
20. Newsam, J. M., Treacy, M. M. J., Koetsier, W. T. & De Gruyter, C. B. Structural characterization of zeolite beta. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **420**, 375–405 (1988).
21. Olson, D. H. A reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX. *J. Phys. Chem.* **74**, 2758–2764 (1970).
22. <http://europe.iza-structure.org/IZA->

- SC/DatabaseHelp_Structures.html#SBU.
23. de Boer, J. H. *et al.* The θ -curve of multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 405–414 (1966).
 24. UPV.
<http://www.upv.es/entidades/SME/info/854395normalc.html>. *Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Servicio de microscopía electrónica* (2017).
 25. Santori, G., Luberti, M. & Ahn, H. Ideal adsorbed solution theory solved with direct search minimisation. *Comput. Chem. Eng.* **71**, 235–240 (2014).
 26. Zhou, Q. Pure component adsorption of methane, ethylene, propylene and carbon dioxide in silicalite. (Cleveland State University, 2013).
 27. Thompson, J. A. Evaluation and Application of New Nanoporous Materials for Acid Gas Separations Copyright © 2013 By Joshua A. Thompson Evaluation and Application of New Nanoporous. (2013).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Adsorción y separación de hidrocarburos de cadena corta.

4.1.1.- Introducción

Una de las operaciones más importantes en el funcionamiento de una refinería es la separación de los productos obtenidos.

Así, por ejemplo, en una planta de alquilación en la que se realiza la reacción de alquilación de isobutano con buteno en presencia de un catalizador ácido, generalmente, ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico, se forma el 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) que es el alquilato deseado y alguno de sus isómeros ramificados, lo que constituye una nafta 100% isoparafínica de alto valor RON y MON, y baja tensión de vapor.

Los productos de la reacción se llevan a una unidad que separa el catalizador ácido para recircularlo al reactor. Luego, mediante una torre de fraccionamiento, se separa el isobutano para ser reutilizado en la reacción y el alquilato final es almacenado para su posterior empleo¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Recientemente, se han propuesto métodos de separación como alternativa más económica para separar las parafinas lineales o ramificadas del alquilato ramificado^{2,3}, ya que este último es el responsable de los altos valores de octanaje RON y MON requeridos en la gasolina. Un proceso ideal estaría basado en la adsorción por oscilación de presión (PSA) que emplease un adsorbente con dimensiones de poro adecuado capaz de discriminar entre estas moléculas de tamaño muy similar $\sim 5,3 \text{ \AA}$.

En este trabajo se ha planteado estudiar el comportamiento de distintas zeolitas de tamaño de poro medio en la adsorción de hidrocarburos lineales y ramificados de cadena corta con el fin de evaluar sus posibilidades para llevar a cabo esta separación.

Las zeolitas seleccionadas en este estudio son: ZSM-5, IM-5 y TNU-9. Todas estas zeolitas tienen en común que poseen tamaño de poro medio, con un sistema tridimensional de canales formados por anillos de 10 átomos de oxígeno y poseen alta estabilidad térmica e hidrotérmica (las dimensiones y formas de los canales sólo varían ligeramente de una zeolita a otra).

Las medidas de adsorción se realizaron con los siguientes hidrocarburos puros: propano, isobutano, neopentano y n-pentano que son compuestos modelos de moléculas con estructura lineal/ramificada. En concreto se estudian los parámetros termodinámicos derivados de las isothermas de adsorción, así

como la predicción de la selectividad en la separación de mezclas aplicando la teoría de la solución ideal adsorbida (IAST).

4.1.2.- Caracterización de las zeolitas

4.1.2.1.- Zeolita ZSM-5

La relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 empleada en este trabajo es de 15, según se determinó por análisis químico. Los valores de área BET y de volumen de microporo calculados a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a 77K, fueron 379 m²/g y 0,16 cm³/g, respectivamente.

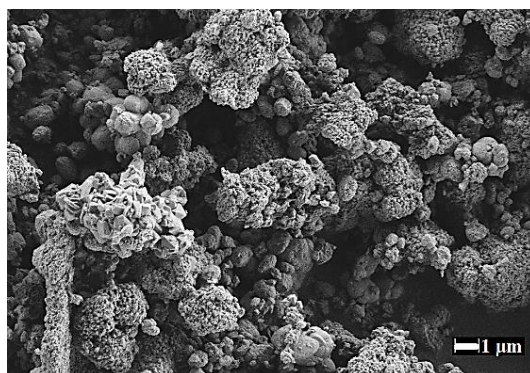


Figura 4-1 Imagen FESEM de la zeolita ZSM-5.

La imagen FESEM de la ZSM-5 se muestra en la Figura 4-1. Se observan agrupaciones de cristales nanométricos de morfología irregular en agregados de aproximadamente 2-3 μm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

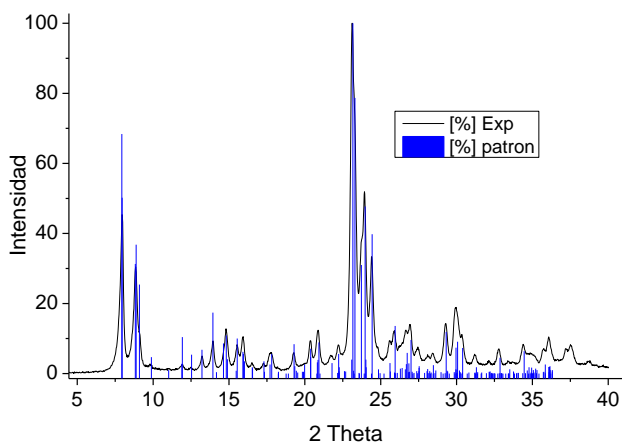


Figura 4-2 Difractograma de rayos X de la zeolita ZSM-5 comparado con el patrón.

En la Figura 4-2 se representa el difractograma de rayos X para la zeolita ZSM-5 empleada, el cual coincide con el patrón para esta zeolita⁴, y no se observa la presencia de otras fases cristalinas ni material amorfo.

4.1.2.2.- Zeolita IM-5

La relación Si/Al de la zeolita IM-5 empleada en este trabajo es de 15, según se determinó por análisis químico. Los valores de área BET y de volumen de microporo calculados a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a 77K, fueron 333 m²/g y 0,16 cm³/g, respectivamente.

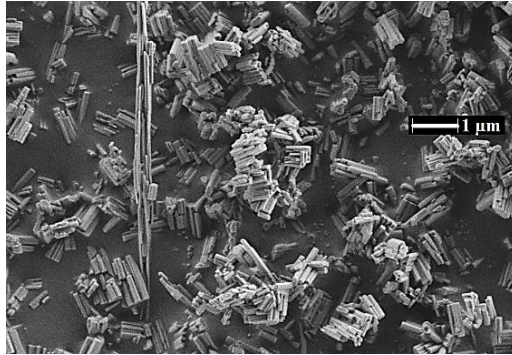


Figura 4-3 Imagen FESEM de la zeolita IM-5.

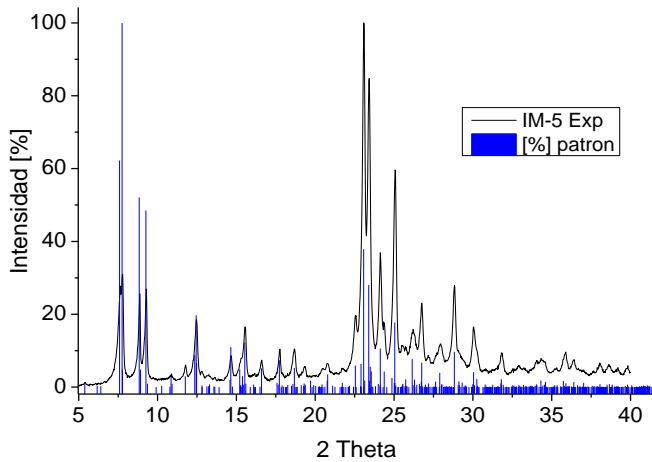


Figura 4-4 Difractograma de rayos X de la zeolita IM-5 comparado con el patrón.

La imagen FESEM de la zeolita IM-5 muestra la presencia de cristales aciculares de aproximadamente 0,6 - 1,0 μm de longitud (Figura 4-3). El difractograma de rayos X (Figura 4-4) obtenido coincide con el patrón para esta zeolita⁵ y no se aprecia la presencia de impurezas ni material amorfo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.2.3.- Zeolita TNU-9

La relación Si/Al de la zeolita TNU-9 empleada en este trabajo es de 13, según se determinó por análisis químico. Los valores de área BET y volumen microporo a partir de la isoterma de N₂ a 77K fueron 397 m²/g y 0,18 cm³/g respectivamente.

En la imagen de FESEM (Figura 4-5) se observa la presencia de agregados de cristales casi cúbicos de tamaño ~ 0,2 - 0,3 μm.

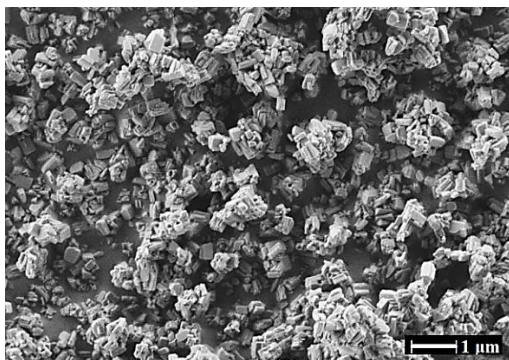


Figura 4-5 Imagen FESEM de la zeolita TNU-9.

El difractograma de rayos X obtenido para la zeolita TNU-9 coincide con el patrón para esta zeolita (ver Figura 4-6)⁶, sin detectarse la presencia de impurezas ni material amorfo.

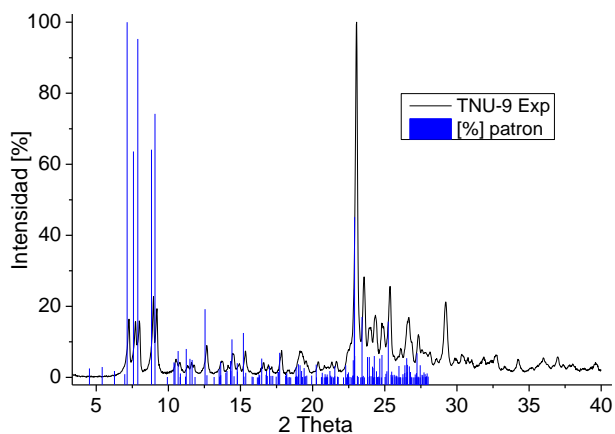


Figura 4-6 Difractograma de rayos X de la zeolita TNU-9 comparado con el patrón.

4.1.3.- Medidas experimentales de adsorción de hidrocarburos en zeolitas de poro medio:

Una vez caracterizadas las zeolitas y confirmado que se trata de materiales de composición y propiedades texturales similares, se procedió a medir las isotermas de adsorción de los gases y vapores puros a distintas temperaturas.

En las Figura 4-7, 4-8 y 4-9, se muestran las isotermas expresadas en mmol/g frente a presión (bar), obtenidas para las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9, respectivamente. Las isotermas se han realizado en el intervalo de presiones de 0 a 1 bar, a temperaturas de 10 a 60°C para propano e isobutano, y de 0 a 0,3 bar a 25, 40 y 60°C para neopentano y n-pentano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

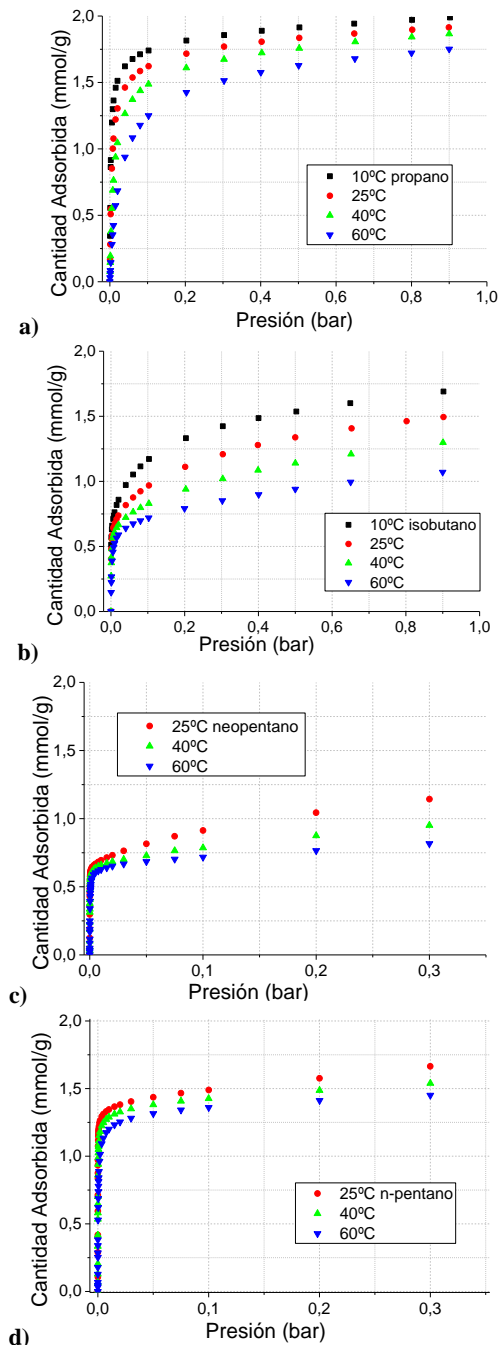


Figura 4-7 Isothermas de adsorción de a) propano, b) isobutano, c) neopentano y d) n-pentano sobre la zeolita ZSM-5.

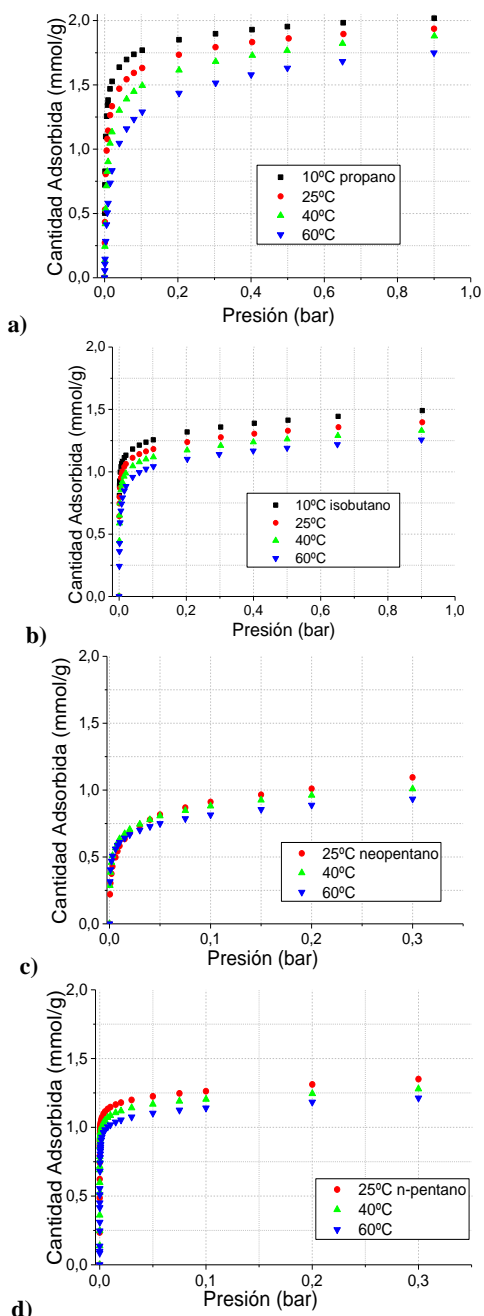


Figura 4-8 Isothermas de adsorción de a) propano, b) isobutano, c) neopentano y d) n-pentano sobre la zeolita IM-5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

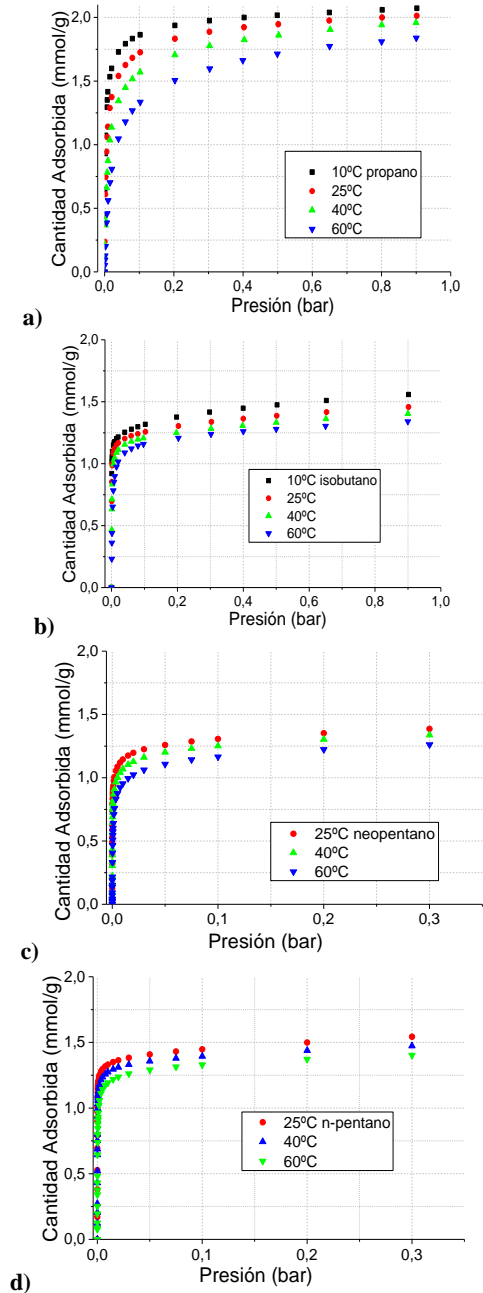


Figura 4-9 Isothermas de adsorción de a) propano, b) isobutano, c) neopentano y d) n-pentano sobre la Zeolita TNU-9.

4.1.4.- Discusión de resultados

4.1.4.1.- Isotermas de adsorción:

Para todas las isotermas estudiadas se observa que al aumentar la temperatura de adsorción la cantidad adsorbida en la saturación de hidrocarburo disminuye. Es decir, el proceso de adsorción de todos los gases es exotérmico para todas las zeolitas estudiadas en este aparatado.

En la Figura 4-7 se representan las isotermas de adsorción de propano, isobutano, neopentano y n-pentano sobre la zeolita ZSM-5. Se observa que la cantidad adsorbida de propano (C_3H_8) es ligeramente superior a la de n-pentano (C_5H_{12}), para las mismas temperaturas y a 0,3 bar. Esta similitud se puede deber a que ambas moléculas presentan el mismo diámetro cinético ($\sim 4,3$ Å ver Tabla 4-1), que es claramente inferior a la apertura de poro promedio de la zeolita ZSM-5 ($\sim 5,4$ Å ver apartado 3.2.1).

A su vez, las cantidades adsorbidas de propano y n-pentano sobre la zeolita ZSM-5 son mayores que las de isobutano (C_4H_{10}) y neopentano (C_5H_{12}), respectivamente (para la misma temperatura y presión). Sin embargo, se debe destacar que las isotermas de isobutano sobre la zeolita ZSM-5 mostradas en la Figura 4-7b, no alcanzan el equilibrio de saturación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN


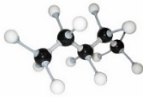
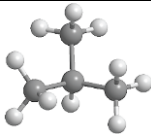
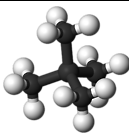
Gas	propano	n-pentano	isobutano	neopentano
Diámetro cinético (Å)	4,3	4,3	5	6,2
Molécula				

Tabla 4-1 Diámetro cinético y estructura de los diferentes gases.

De manera similar, y tomando el ejemplo de las cantidades adsorbidas a 25°C y 0,3 bar para la zeolita ZSM-5, el orden decreciente de adsorción coincide con el orden creciente de diámetro cinético del adsorbato; es decir, las capacidades de adsorción a 25°C y 0,3 bar para la zeolita ZSM-5 siguen el orden:

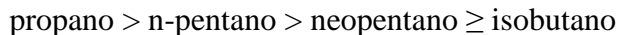
propano > n-pentano > isobutano > neopentano.

Este mismo orden se observa para la zeolita IM-5 a las mismas condiciones (Figura 4-8). Este orden de capacidad de adsorción coincide con el que se reporta en los trabajos de Krishna y Denayer en distintas zeolitas^{7,8}. Sin embargo, los problemas de difusión son evidentes para el caso de la adsorción de neopentano sobre la zeolita IM-5, puesto que las isotermas medidas a distintas temperaturas se cruzan (Figura 4-8c).

Si bien el propano se adsorbe ligeramente más que el pentano sobre las zeolitas ZSM-5 e IM-5, hay que tener en cuenta que

ambas moléculas tienen distinto número de carbonos. Considerando esto, la cantidad adsorbida por átomo de carbono es superior para el pentano que para el propano. Aunque no se ha alcanzado el nivel de saturación máximo en ambos casos, esta diferencia sugiere que el área ocupada por el propano es superior a lo esperado en comparación con la del pentano y por tanto, la cantidad adsorbida de pentano por número de carbono es superior a la del propano en ambas zeolitas, ZSM-5 e IM-5.

Por otro lado, en el caso de la zeolita TNU-9 a 25°C y 0,3 bar, el orden de capacidad de adsorción de los gases isobutano y neopentano se invierte (Figura 4-9), siendo en este caso:



No obstante, si se considera la cantidad adsorbida por número de carbono sobre la zeolita TNU-9 el orden de adsorción es diferente: pentano \geq neopentano $>$ propano \geq isobutano.

Es importante mencionar que los máximos valores de adsorción en la saturación para todos los gases se obtienen para la zeolita TNU-9. En la literatura se ha reportado que la zeolita IM-5 tiene canales sólo ligeramente más grandes que la ZSM-5⁹. Sin embargo, cuando se considera el volumen de microporo de las tres zeolitas, hay que tener en cuenta que la zeolita TNU-9 posee un mayor volumen de microporo (0,18 cm³/g frente a 0,16 cm³/g),

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

lo que estaría de acuerdo con una mayor capacidad de adsorción y una disminución considerable de los problemas de difusión en comparación con las zeolitas IM-5 y ZSM-5 (ver las isothermas en escala logarítmica, Figura 4-11).

4.1.4.2.- Ajuste de las isothermas de hidrocarburos:

Se han utilizado los modelos de Virial (ecuación 11) y Langmuir Dual-Site (ecuación 9) para ajustar los datos de las isothermas de isobutano y propano para todas las zeolitas. Las isothermas de neopentano y n-pentano sólo pudieron ser ajustadas adecuadamente utilizando la ecuación de Langmuir Dual-Site.

ZSM-5	T (°C)	Virial	Langmuir Dual Site			
gases		K_H (mmol g ⁻¹ bar ⁻¹)	Q_{Amax} *	α_A	Q_{Bmax} *	α_B
isobutano	10	2E+09	1,1	7,6	0,7	4486
	25	880	1,0	4,0	0,7	2681
	40	5	1,0	2,3	0,6	1325
	60	180	0,8	1,5	0,6	533
propano	10	2654	0,4	4,8	1,6	520
	25	439	0,5	2,9	1,6	216
	40	175	0,6	1,4	1,5	100
	60	67	0,7	1,2	1,4	42

Tabla 4-2 Parámetros de ajuste de los datos experimentales para las isothermas de adsorción en la zeolita ZSM-5. * Q_{Amax} y Q_{Bmax} (mmol/g). α_A y α_B (bar⁻¹).

En las Tablas 4-2, -3 y -4 se muestran los parámetros de ajuste de los modelos Virial y Langmuir Dual-Site para los gases isobutano

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

y propano adsorbidos sobre las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9 entre 10 y 60°C.

IM-5	T (°C)	Virial	Langmuir Dual Site			
gases		K_H (mmol g ⁻¹ bar ⁻¹)	Q_{Amax}^*	α_A	Q_{Bmax}^*	α_B
isobutano	10	8E-19	0,5	7,4	1,1	5421
	25	8E+10	0,4	7,7	1,0	3069
	40	4E+07	0,4	7,2	1,0	1552
	60	4180	0,4	7,0	0,9	650
propano	10	3422	0,6	13	1,5	952
	25	990	0,6	8,5	1,4	433
	40	366	0,7	3,6	1,4	196
	60	123	0,7	2,0	1,3	83

Tabla 4-3 Parámetros de ajuste de los datos experimentales para las isothermas de adsorción en la zeolita IM-5. * Q_{Amax} y Q_{Bmax} (mmol/g). α_A y α_B (bar⁻¹).

TNU-9	T (°C)	Virial	Langmuir Dual Site			
gases		K_H (mmol g ⁻¹ bar ⁻¹)	Q_{Amax}^*	α_A	Q_{Bmax}^*	α_B
isobutano	10	2E-121	0,5	4,1	1,2	6637
	25	1E+40	0,4	3,5	1,2	2864
	40	6E+14	0,4	2,7	1,1	1251
	60	2700	0,3	3,7	1,1	474
propano	10	509	0,6	19,0	1,5	709
	25	604	0,6	11,3	1,4	328
	40	291	0,6	4,9	1,4	154
	60	111	0,7	2,4	1,4	66

Tabla 4-4 Parámetros de ajuste de los datos experimentales para las isothermas de adsorción en la zeolita TNU-9. * Q_{Amax} y Q_{Bmax} (mmol/g). α_A y α_B (bar⁻¹).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Tablas 4-2, -3 y -4 se puede observar que los valores de la constante de Henry (K_H) obtenidos a través del ajuste Virial para el gas isobutano en las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9, para la mayoría de las temperaturas no es correcto. Este valor de K_H , es consecuencia de grandes desviaciones del ajuste Virial en la extrapolación a recubrimiento cero.

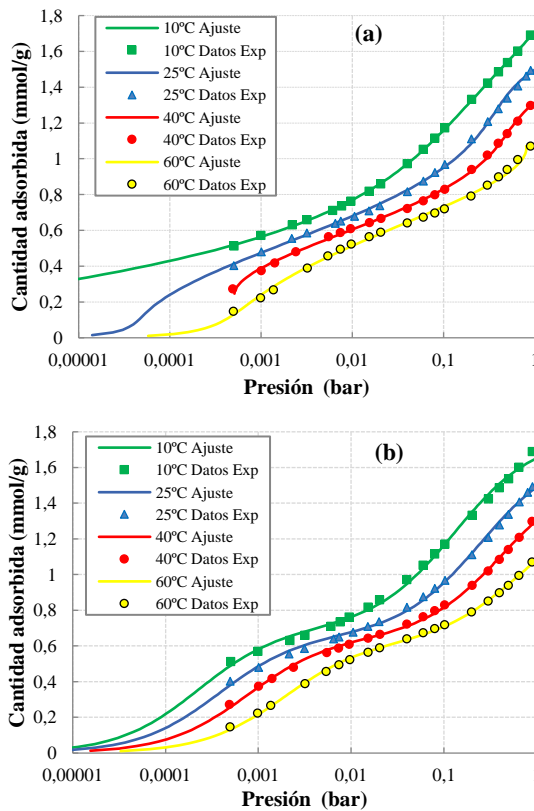


Figura 4-10 Comparación entre a) ajuste Virial y b) modelo Langmuir Dual-Site para las isothermas de isobutano sobre ZSM-5 a 25°C.

En la Figura 4-10 se comparan los ajustes de las isothermas del gas isobutano sobre la zeolita ZSM-5 mediante del modelo de

Langmuir Dual-Site y el ajuste Virial. Las diferencias se deben a la falta de valores experimentales de adsorción a baja presión.

Sin embargo, los cálculos del calor isostérico y los cálculos de las predicciones IAST se realizaron empleando el modelo que mejor ajustó las isothermas a cada temperatura estudiada.

Si se considera que las constantes de afinidad α_A y α_B para el modelo de ajuste de Langmuir Dual-Site representan dos sitios de adsorción diferentes sobre las zeolitas (Tablas 4-2, -3 y -4), se observa que los valores para α_B del isobutano son un orden de magnitud superior a los del propano, es decir, el gas isobutano podría ser más afín a uno de estos sitios de adsorción sobre las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9 que el propano. De esta forma, podríamos suponer que la adsorción de isobutano y propano sobre las zeolitas estudiadas se produce en sitios estructuralmente diferentes.

Este resultado concuerda con publicaciones anteriores donde se propone que el isobutano tiene fuerte tendencia a adsorberse en los cruces de canales de la zeolita silicalita, mientras que las moléculas de alcanos lineales como el propano, tienden a residir preferencialmente en el interior de los canales^{10,11,12,13}.

Asimismo, y con el objetivo de comparar más detalladamente las isothermas de adsorción de los hidrocarburos ramificados a bajo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

recubrimiento, se representan en la Figura 4-11 en escala logarítmica las isotermas de isobutano y neopentano sobre las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9.

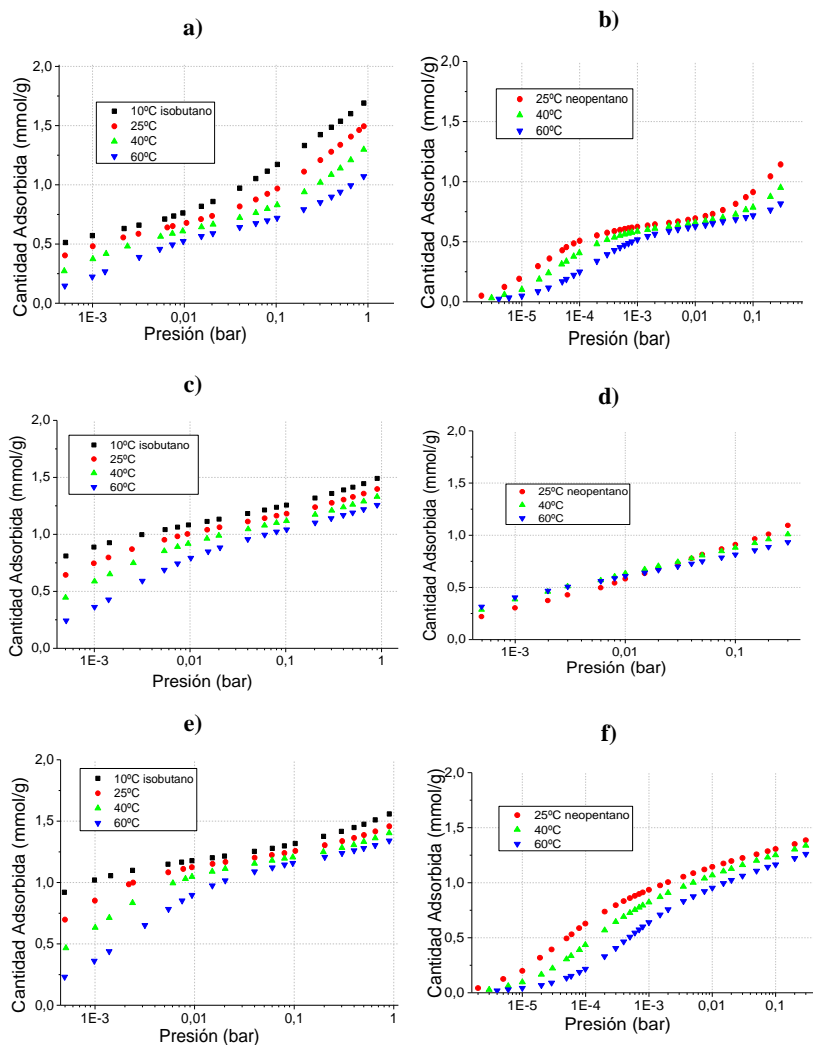


Figura 4-11 Isotermas de a) isobutano y b) neopentano sobre la zeolita ZSM-5.
c) isobutano y d) neopentano sobre la zeolita IM-5.
e) isobutano y f) neopentano sobre la zeolita TNU-9

En la Figura 4-11a y b se muestran las isothermas de adsorción de isobutano y neopentano sobre la zeolita ZSM-5. Estas isothermas exhiben una forma sigmoide, que es debida a que las moléculas de isobutano y neopentano presentan a bajas presiones una adsorción del tipo 1, ocupando preferentemente ciertos sitios de adsorción sobre la zeolita ZSM-5, posiblemente las intersecciones o cruces de los canales. Luego, al aumentar la presión comienza un segundo paso de adsorción en el que se llenan los canales de la zeolita por completo.

Por otro lado, en la Figura 4-11 también se representan en escala logarítmica las isothermas de adsorción de isobutano y neopentano sobre las zeolitas IM-5 y TNU-9, respectivamente. Llama la atención los resultados de las isothermas de neopentano para la zeolita IM-5 (ver Figura 4-11d), donde las isothermas se cruzan, de tal manera que la isoterma de neopentano a 60°C a bajo recubrimiento presenta una mayor cantidad adsorbida que la isoterma a 25°C. Este comportamiento evidencia que a bajo recubrimiento no se está alcanzando el equilibrio y que se favorece la difusión en la adsorción de neopentano sobre la zeolita IM-5 al aumentar la temperatura. De esta manera, es probable que la zeolita IM-5 sea capaz de llevar a cabo la separación difusional de hidrocarburos monoramificados de diramificados, lo que queda pendiente de demostrar mediante el correspondiente estudio cinético.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isotermas de los hidrocarburos ramificados para la zeolita TNU-9 al igual que la zeolita ZSM-5, presentan también un punto de inflexión o sigmoide, aunque menos pronunciado, lo que se atribuye posiblemente a las diferentes formas de empaquetamiento de las moléculas de neopentano e isobutano en los cruces de canales de la zeolita TNU-9, seguida posteriormente por la saturación de los canales al aumentar la presión (ver Figura 4-11 e y f).

4.1.4.3.- Calor isostérico:

En la Figura 4-12 se representa la variación del calor isostérico frente al recubrimiento para los diferentes gases adsorbidos sobre las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9, empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron (04).

Se puede observar que los valores calculados del calor isostérico q_{st} para las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9 no varía de forma monótona con el recubrimiento de los diferentes hidrocarburos, observando un máximo en el q_{st} a determinado recubrimiento.

En la Figura 4-12 se observa que, en general el calor isostérico del n-pentano, isobutano y neopentano alcanza un valor máximo que coincide con la inflexión encontrada en las isotermas de adsorción de los hidrocarburos (para cada caso), es decir, cuando se ocupan todos los cruces de canales en las zeolitas ZSM-5, IM-

5 y TNU-9. En el momento de saturación de estas intersecciones la adsorción llega a un plató y se observa una disminución del calor isostérico.

Estos cambios en la energía de adsorción coinciden con la forma sigmoide de las isotermas en escala logarítmica de los hidrocarburos sobre las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9.

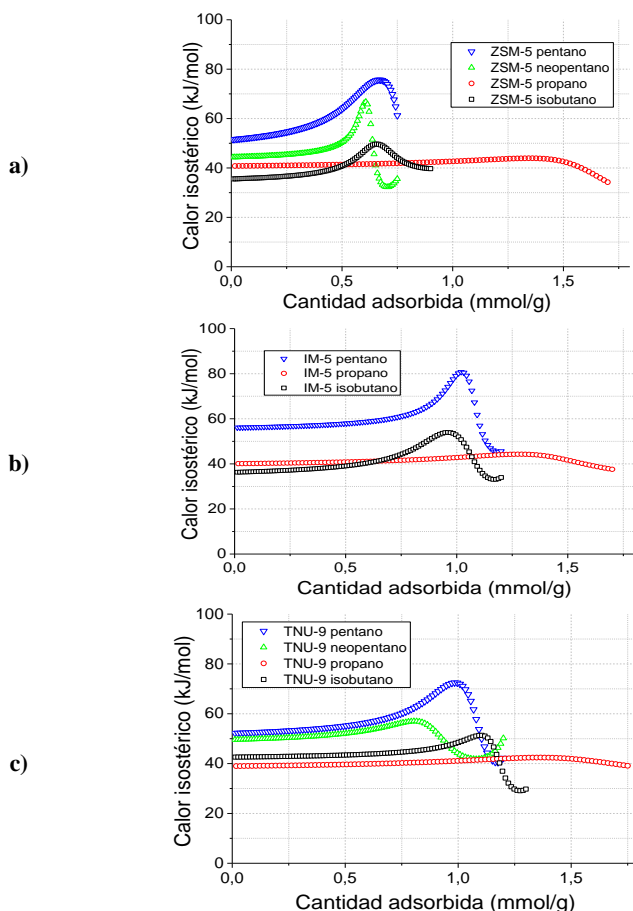


Figura 4-12 Calor isostérico para las zeolitas a) ZSM-5, b) IM-5 y c) TNU-9

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 4-12 se puede observar que el propano presenta valores similares de q_{st} para las tres zeolitas y permanece constante a diferentes recubrimientos, alrededor de los 40 kJ/mol, lo que coincide con los datos reportados en la bibliografía¹⁴.

El calor isostérico q_{st} del isobutano, propano y n-pentano para la zeolita IM-5 presenta las mismas tendencias que para la zeolita ZSM-5 (Figura 4-12b). No se ha calculado el q_{st} para el gas neopentano sobre la zeolita IM-5 porque sus isotermas no han alcanzado el equilibrio de adsorción.

Es importante mencionar que es inusual el valor del q_{st} para el isobutano sobre las zeolitas IM-5 y ZSM-5, ya que al ser el isobutano una molécula de 4 carbonos debería tener un q_{st} mayor que el obtenido para el propano. Este resultado evidencia que el isobutano no ha alcanzado el equilibrio de adsorción y esto se debe muy posiblemente a problemas de difusión en la adsorción sobre las zeolitas IM-5 y ZSM-5.

En la Figura 4-12c se observa que el calor isostérico de adsorción para los hidrocarburos sobre la zeolita TNU-9 sigue el orden de acuerdo con el número de carbonos del hidrocarburo: n-pentano \geq neopentano $>$ isobutano \geq propano. Según el q_{st} , la zeolita TNU-9 presenta una afinidad mayor para el isobutano que para el propano, por lo que esta mezcla será estudiada en la predicción IAST.

4.1.4.4.- Teoría de la solución ideal adsorbida (IAST):

En estudios anteriores se ha reportado que la predicción IAST depende en gran medida de la precisión de los ajustes para las isothermas experimentales. Cuanto mejor sea el ajuste mejor será la predicción IAST¹⁵. En este trabajo se ha realizado el cálculo IAST para la zeolita ZSM-5 a 25°C utilizando el modelo Virial como ecuación que describe las isothermas η_i^o ¹⁶, para los gases propano e isobutano. La predicción IAST para el sistema de gases isobutano/neopentano no se ha realizado porque estos hidrocarburos no han alcanzado el equilibrio de adsorción, tal como se ha discutido anteriormente y se observa en la Figura 4-12.

El resultado de la predicción IAST para una mezcla de gases propano/isobutano sobre la zeolita ZSM-5 a 25°C, se muestra en la Figura 4-13. En ella se representa cómo, al variar la presión y la fracción molar de propano en la mezcla de gases (en el plano x-y), cambia la cantidad de gas adsorbida (eje z Figura 4-13a). Además, también se muestra cómo, en el mismo sentido, varía la selectividad propano/isobutano ($S_{\text{pro/iso}}$) (eje z de la Figura 4-13b), para la zeolita ZSM-5 a 25°C.

Se puede observar que para fracciones molares de propano cercanas a cero (punto A en Figura 4-13a), los valores para la cantidad adsorbida, se acerca a los valores obtenidos para el gas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

isobutano puro (en dirección al punto D). Los desplazamientos a lo largo del eje de fracción molar desde A -B, reflejan los valores de la capacidad de adsorción para las diferentes mezclas de propano/isobutano sobre la zeolita ZSM-5 a 25°C. Adicionalmente, a medida que aumenta la presión en dirección A-C, aumenta la cantidad adsorbida por la mezcla de gases propano/isobutano.

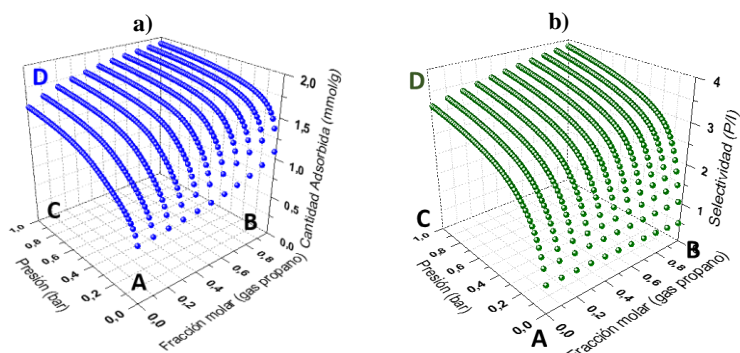


Figura 4-13 Predicción IAST de la mezcla propano/isobutano según ajuste Virial ZSM-5 a) cantidad adsorbida frente a la presión y fracción molar de propano b) selectividad frente a la presión y fracción molar de propano.

De manera similar, en la Figura 4-13b se observa que para altas presiones (dirección C-D), al disminuir la fracción molar de propano en dirección B-A, los valores para la selectividad $S_{\text{pro/iso}}$, disminuyen. Además, para cualquier composición fija, a medida que aumenta la presión en dirección A-C, aumenta la selectividad $S_{\text{pro/iso}}$. Finalmente, cuando la presión tiende a cero en dirección C-A, la selectividad $S_{\text{pro/iso}}$ tiende a la razón de las constantes de Henry de los compuestos puros ($K_{\text{Hp}}/K_{\text{Hi}}$), correspondiéndose a la selectividad binaria a presión cero para la zeolita ZSM-5 a 25°C.

4.1.4.5.- Selectividad

Se han realizado los cálculos IAST utilizando en primer lugar el modelo de Langmuir Dual-Site ecuación (9)¹⁷ para hacer los cálculos de selectividad IAST para mezclas propano/isobutano con una proporción 50/50, sobre las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9. La solución analítica para la integración de la ecuación (15) utilizando la ecuación Langmuir Dual-Site como ajuste de la isoterma del gas puro está disponible en la literatura¹⁸.

En la Figura 4-14 se observa que la selectividad ($S_{\text{pro/iso}}$) para la adsorción de la mezcla propano/isobutano 50/50 a 25°C, decrece en el siguiente orden:

$$\text{ZSM-5} > \text{IM-5} > \text{TNU-9}$$

Esta medida representa la volatilidad del isobutano con respecto al propano ($\alpha_{i/p}$) cuando la mezcla 50/50 está en contacto con la zeolita a 25°C. Es decir, el isobutano para esta proporción de mezcla, será más volátil en la zeolita ZSM-5 que en las zeolitas IM-5 y TNU-9. Lo que estaría de acuerdo con los estudios realizados sobre la adsorción de diferentes isómeros de hidrocarburos para la zeolita MFI¹¹, y las selectividades esperadas para dichos sistemas binarios de adsorción lineal/ramificado y ramificado/diramificado⁷.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La zeolita TNU-9 con menor selectividad propano/isobutano para estas condiciones, retendrá mejor al isobutano adsorbido, prevaleciendo las interacciones adsorbato-adsorbente.

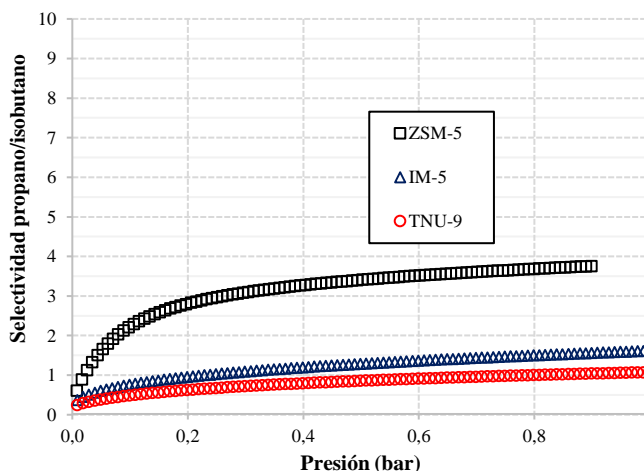


Figura 4-14 Predicción de selectividades para mezclas 50/50 propano/isobutano, sobre las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9 a 25°C

4.1.4.6.- Diagrama de equilibrio de adsorción.

En la Figura 4-15 se muestra el diagrama de equilibrio de adsorción calculado a partir de la predicción IAST para las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9. En el eje de las abscisas se muestra la fracción molar del propano en la fase gas, y en el eje de las ordenadas se muestra la fracción molar de propano en fase adsorbida a 25°C.

En el equilibrio de adsorción IAST para una composición definida de propano en la fase gaseosa se adsorberá una cantidad definida de propano sobre el adsorbente.

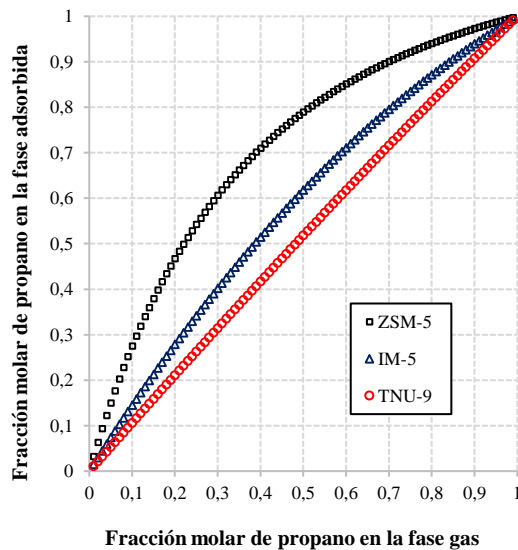


Figura 4-15 Diagramas de equilibrio de adsorción para el sistema propano/isobutano para las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TUN-9 a 25°C.

El equilibrio de adsorción del propano es más favorable para la zeolita ZSM-5 que para la IM-5. Es decir, la transferencia de masa desde la fase gaseosa hacia la fase adsorbida es mayor para el propano sobre la zeolita ZSM-5. En contraposición se asume que el equilibrio de adsorción para el isobutano es desfavorable en todos los casos, es decir la transferencia de masa propicia la desorción de éste, siendo la cantidad de isobutano en la fase gaseosa mayor que la de la fase adsorbida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el caso de la zeolita TNU-9 la transferencia de masa para la adsorción y para la desorción es muy similar para ambos adsorbatos.

En todos los casos, la fracción molar de propano adsorbida es mayor para la zeolita ZSM-5, seguida de la zeolita IM-5 y la TNU-9 respectivamente. En definitiva, la afinidad de adsorción del propano es mayor para la zeolita ZSM-5.

4.1.5.- Conclusiones parciales

- ✓ Las isothermas obtenidas en este apartado, se ajustaron por el modelo Langmuir Dual-Site debido a que otros métodos como Virial ofrecieron desviaciones considerables para bajo recubrimiento, que dieron como resultado valores de la constante de Henry K_H poco fiables.
- ✓ Los parámetros del modelo Langmuir Dual-Site sugieren la existencia de dos sitios energéticamente diferentes en las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9 (los canales y las intersecciones), lo que explicaría las formas experimentales de las isothermas de isobutano y neopentano. Para las zeolitas IM-5 y ZSM-5 las capacidades de adsorción a 25°C y 0.3 bar, en orden decreciente son las siguientes:

propano > n-pentano > isobutano > neopentano.

- ✓ Las características texturales hacen que la zeolita TNU-9 presente una mayor capacidad de adsorción de los hidrocarburos ramificados, isobutano y neopentano.
- ✓ Se ha encontrado a partir de los cálculos para la solución ideal adsorbida (IAST) que, aunque la zeolita TNU-9 adsorba más cantidad de cada uno de los adsorbatos por separado, cuando se tiene una mezcla binaria propano/isobutano en proporción 50/50 a 25°C, es la zeolita ZSM-5 la que ejerce un mayor efecto de tamiz molecular separando mejor esta mezcla, seguida de las zeolitas IM-5 y TNU-9, respectivamente.

4.2.- Estudio de la adsorción de mezclas de CO₂ y CH₄. Isotermas.

4.2.1.- Introducción:

La explotación del petróleo y gas constituyen una industria clave en el sector productivo mundial, ya que de ella dependen múltiples cadenas de elaboración de bienes de consumo masivo y producción de energía. Los condensados provenientes de los pozos de producción y de etapas posteriores en el procesado del petróleo son de vital importancia en la obtención de combustibles¹⁹.

Uno de los casos de mayor interés incluye las mejoras en los métodos de obtención de metano a partir de distintas fuentes, como por ejemplo biogás o gas natural, ya que su uso como combustible da lugar a menores emisiones de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas, en comparación con los combustibles derivados del petróleo y el carbón^{20,21}.

En el caso del gas natural, es necesario llevar a cabo procesos de separación y purificación para eliminar los contaminantes presentes. Esto involucra fundamentalmente una etapa en la que el metano debe ser separado del nitrógeno y de gases con propiedades ácidas, tales como el CO₂ y H₂S, que le acompañan. Los gases ácidos provocan problemas de corrosión en los tanques

de almacenamiento de gas natural, así como problemas de obturación de los gaseoductos empleados para su transporte. La presencia de nitrógeno disminuye el poder calórico del gas natural (GN) transportado por unidad de volumen y, también deriva en un aumento significativo de la presión de condensación, pudiendo llegar a su límite para el transporte de metano como gas natural licuado (GNL). Por tanto, es necesario eliminar el CO₂ y los otros gases contaminantes del gas natural antes de su transporte, no sólo para cumplir con las especificaciones del producto, sino para evitar la corrosión u obstrucción de los equipos. Como consecuencia, este campo está siendo objeto de intensa investigación, tanto fundamental^{22,23} como de aplicación industrial^{24,25,26,27,28}.

El proceso más utilizado a nivel industrial para la captura de CO₂ es la absorción por medio de compuestos químicos con gran afinidad por el CO₂, como las aminas. Esta tecnología consolidada se puede aplicar a la eliminación de CO₂ del gas natural, biogás, gas de refinería y gases de escape de las centrales eléctricas²⁹.

Las aminas más comunes utilizadas para la eliminación de CO₂ de estas corrientes son monoetanolamina (MEA), diglicolamina (DGA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), metildietanolamina (MDEA) y piperazina (PZ). Entre ellas, la MEA es la más utilizada para absorber CO₂ como agente de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

lavado. La solución de amina absorbe el CO₂ tanto físicamente como químicamente. Sin embargo, la transferencia de masa de CO₂ desde la fase gaseosa a la fase líquida se ve incrementada por la reacción química entre el CO₂ y la amina³⁰.

Los tres desafíos más comunes a la hora de realizar el lavado con aminas son: la reducción del consumo de energía (durante la regeneración de la amina), evitar problemas de corrosión de equipos y evitar la degradación de la amina.

En el proceso de absorción de CO₂, el consumo de energía y la degradación de aminas se producen principalmente en el paso de regeneración a causa de que las aminas se unen con CO₂ para formar compuestos de forma irreversible. Además, las aminas pueden degradarse dando lugar a productos corrosivos cuando reaccionan con CO₂. El proceso de degradación causa pérdida de disolvente, disminución de su capacidad de absorción, formación de espuma, aumento de la viscosidad, mayor coste de eliminación y aumento de la corrosión. Algunas aminas, como la MEA, son muy corrosivas, especialmente a altas temperaturas³⁰.

Una alternativa a los procesos de separación con aminas para la purificación de corrientes de gas natural es la adsorción selectiva del CO₂ sobre materiales microporosos²⁷.

La evaluación comparativa de procesos de adsorción multicomponente es complicada tanto experimentalmente como para el análisis de datos. Por el contrario, la realización de experimentos de adsorción de un solo adsorbato es relativamente sencilla. Como resultado, una cantidad significativa de trabajos en los que se estudia la separación CO_2/CH_4 se ha realizado basándose en los métodos de predicción de la adsorción multicomponente a partir de datos de adsorción de un solo componente, aplicando modelos de extrapolación al sistema multicomponente¹⁵.

En este trabajo se ha desarrollado un método que combina isothermas gravimétricas y volumétricas de mezclas de gases de diferente peso molecular, lo que permite caracterizar de forma rigurosa la termodinámica de cada uno de los adsorbatos por separado en un proceso de adsorción competitiva.

En concreto, se han utilizado mezclas de gases CO_2 y CH_4 en distintas proporciones y los correspondientes gases puros CO_2 y CH_4 . La combinación de isothermas volumétricas y gravimétricas permite calcular la isoterma completa de cada gas en una mezcla binaria durante un proceso de adsorción competitiva. Por otro lado, se ha aplicado el método de predicción de la Teoría de la Solución Ideal Adsorbida (IAST) a este mismo caso de estudio, ya que permite estimar la adsorción competitiva de los compuestos en una mezcla de gases a partir de las isothermas de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

los compuestos puros, siendo éste un método ampliamente utilizado para evaluar la idoneidad de un adsorbente en un proceso de separación.

Hay que tener en cuenta que el método que se desarrolla en este trabajo obliga a que los adsorbatos de la mezcla tengan diferente peso molecular y que ambos sean gases a temperatura ambiente.

Para ello, se han utilizado diferentes zeolitas como adsorbentes, en concreto, las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR. Con la particularidad de que la zeolita B-DDR ha sido sintetizada sin la utilización de agentes orgánicos directores de estructura³¹, lo que representa una mejora sustancial en los gastos de producción de la misma si se compara con las zeolitas ITQ-29 y Beta. Además, hay que mencionar que la zeolita Beta se ha seleccionado como adsorbente no selectivo, ya que se trata de una zeolita de tamaño de poro grande en la que no se espera adsorción selectiva significativa de CO₂ respecto a CH₄.

4.2.2.- Caracterización de las zeolitas:

4.2.2.1.- Zeolita Beta

La zeolita Beta ha sido sintetizada en composición puramente silíceo y es un material altamente cristalino, tal como se demuestra por difracción de rayos X de polvo. El difractograma

de rayos X (Figura 4-17), muestra el perfil característico de este tipo de zeolita, con picos de difracción poco resueltos debido a la presencia de intercrecimientos de distintos polimorfos, principalmente los llamados polimorfos A y B de la zeolita Beta (BEA y BEB)³².

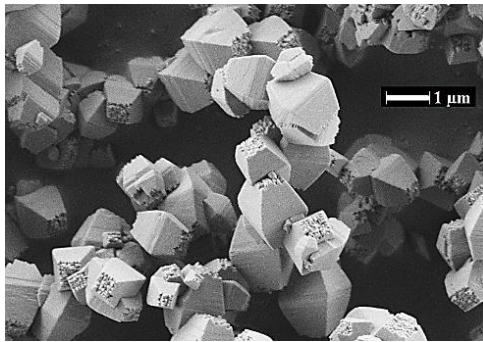


Figura 4-16 Imagen FESEM de la zeolita Beta.

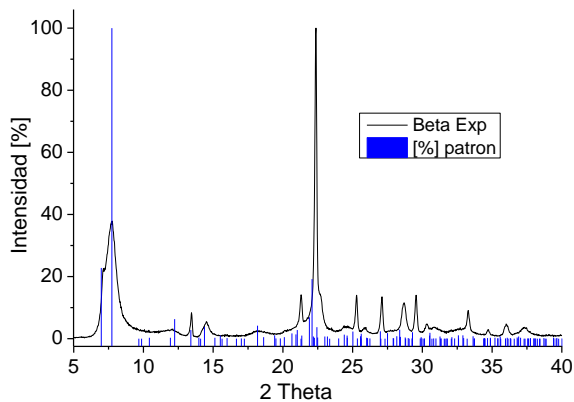


Figura 4-17 Difractograma de rayos X de la zeolita Beta comparando con el patrón de la base de datos de la IZA.

En la imagen de FESEM se observa que la zeolita no contiene material amorfo detectable, y posee la típica morfología bipiramidal truncada esperada para esta zeolita³² (Figura 4-16).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el análisis químico de la muestra mediante IPC no se detectó Al ($\text{Si}/\text{Al} \sim \infty$). Los valores de área BET y de volumen de microporo calculados a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 77K, fueron $458 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente.

4.2.2.2.- Zeolita ITQ-29.

La zeolita ITQ-29 es el análogo pura sílice de la zeolita LTA ($\text{Si}/\text{Al} \sim \infty$)³³. La muestra empleada en este estudio posee una superficie BET de $695 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de microporo de $0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$, tal como se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K.

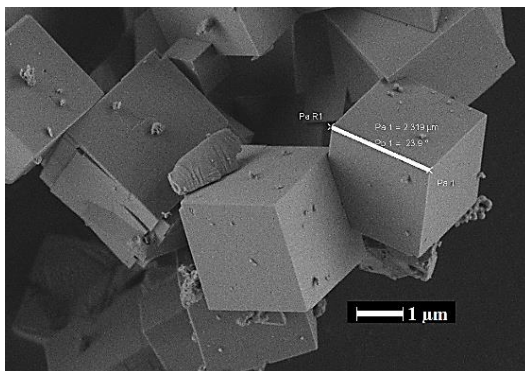


Figura 4-18 Imagen FESEM de la zeolita ITQ-29.

En la Figura 4-18 se muestra la imagen de FESEM que evidencian la morfología cubica típica de los cristales de la zeolita LTA, de aproximadamente $2,5 \mu\text{m}$ de lado.

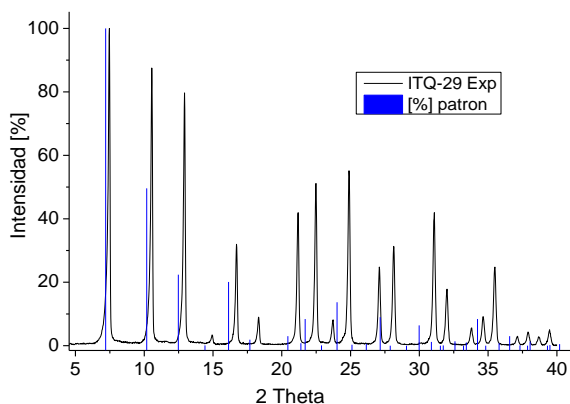


Figura 4-19 Difractograma de rayos X de la zeolita ITQ-29 comparando con el patrón LTA de la base de datos de la IZA

La pureza y elevada cristalinidad de la muestra utilizada en este estudio fue verificada por medio de difracción de rayos X, tal como se muestra en la Figura 4-19. Los picos de difracción corresponden con el patrón de la estructura LTA, observándose un desplazamiento de los picos de difracción de la muestra ITQ-29 respecto al patrón de LTA de la IZA. Hay que tener en cuenta que este último está reportado para una zeolita de relación Si/Al = 1³⁴. El menor tamaño del Si⁴⁺ respecto al Al³⁺ hacen que el parámetro de celda unidad disminuya y por tanto los picos de difracción de rayos X de la muestra de Si-ITQ-29 se desplacen hacia ángulos 2 Theta mayores que las encontradas en una zeolita de relación Si/Al = 1. El parámetro de la celda unidad calculado para la muestra ITQ-29 empleada en este estudio es de 11,8Å³³.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.2.3.- Zeolita B-DDR

El análisis químico de la muestra B-DDR empleada en este estudio corresponde a una relación molar Si/B = 20.

La imagen de FESEM muestra una morfología de aglomerados esféricos (Figura 4-20), con distribución de tamaño heterogénea (entre 0,6 y 1,5 μm). Estos aglomerados están formados por nanocristales de B-DDR de tamaño muy pequeño. También se muestra la presencia de otros cristales cúbicos como impurezas en la zeolita B-DDR, en muy baja proporción.

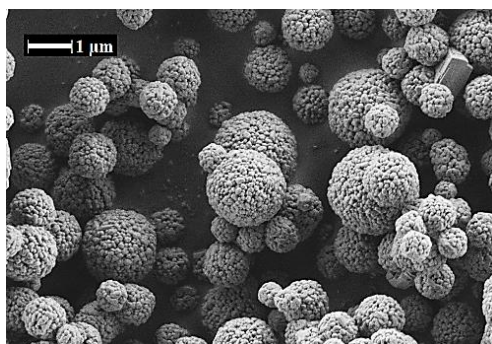


Figura 4-20 Imagen FESEM de la zeolita B-DDR.

El difractograma de rayos X de la zeolita B-DDR se muestra en la Figura 4-21, y se compara con la zeolita DDR de la base de datos de la IZA³⁵. Las pequeñas diferencias son posiblemente debidas a la presencia de Boro y/o defectos estructurales en forma de grupos silanol, así como a las impurezas detectadas por microscopía electrónica.

A partir de la isoterma de N₂ se obtuvo que la zeolita B-DDR posee un área BET de 251 m²/g y un volumen microporo de 0,11 cm³/g.

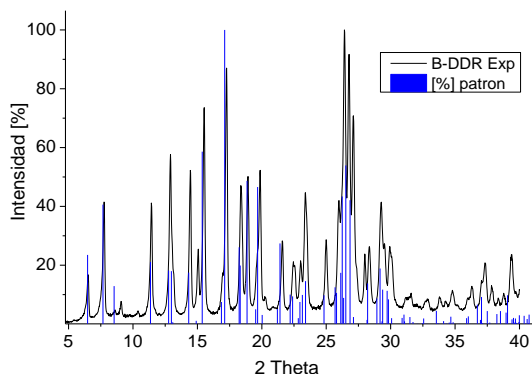


Figura 4-21 Difractograma de rayos X de la zeolita B-DDR comparando con un patrón de la base de datos de la IZA.

4.2.3.- Medidas experimentales de las isothermas de adsorción de CO₂ y CH₄.

Las isothermas de adsorción de los compuestos puros y de las mezclas de CO₂ y CH₄ se midieron en un instrumento volumétrico (iSorb-HP1) en el intervalo de presiones hasta 16 bar (1600 KPa), y en un instrumento gravimétrico (IGA-3), para presiones hasta 10 bar (1000 KPa).

A continuación, se muestran las condiciones experimentales para la medida de las isothermas para cada una de las zeolitas y los adsorbatos:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Para la zeolita Beta, las isothermas volumétricas se midieron de 10 a 60°C para los gases puros CO₂, CH₄ y la mezcla CO₂/CH₄ (20/80) (ver Figura 4-22). Adicionalmente, se midieron las isothermas de adsorción en el equipo gravimétrico para la mezcla CO₂/CH₄ (20/80).

- ✓ Para la zeolita ITQ-29, las isothermas obtenidas en el equipo volumétrico se midieron entre 10 y 60°C de temperatura para los gases puros CO₂ y CH₄. También se utilizaron estas temperaturas para las isothermas de las mezclas de CO₂/CH₄ (20/80 y 5/95) (ver la Figura 4-23) Las isothermas obtenidas por el método gravimétrico, se han estudiado a temperaturas entre 10 y 40°C para los gases CO₂ y CH₄ puros y para las mezclas CO₂/CH₄ (20/80 y 5/95).

- ✓ En la Figura 4-24 se muestran las isothermas obtenidas con el equipo volumétrico para la zeolita B-DDR en un intervalo de temperaturas entre 10 y 60°C para los gases puros CO₂, CH₄ y las mezclas de gases CO₂/CH₄ con proporciones 5/95 y 20/80. Las isothermas de adsorción medidas en el equipo gravimétrico se han realizado con los gases puros CO₂ y CH₄ y la mezcla CO₂/CH₄ (20/80).

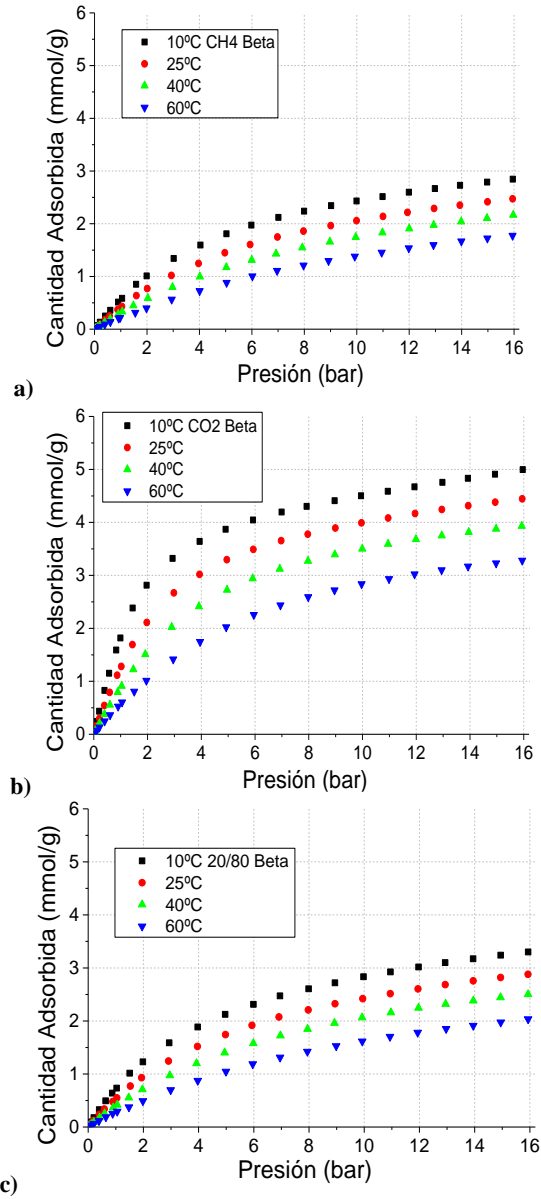


Figura 4-22 Isotermas volumétricas de adsorción sobre zeolita Beta utilizando como adsorbato a) CH₄, b) CO₂ y c) mezcla CO₂/CH₄ 20/80.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

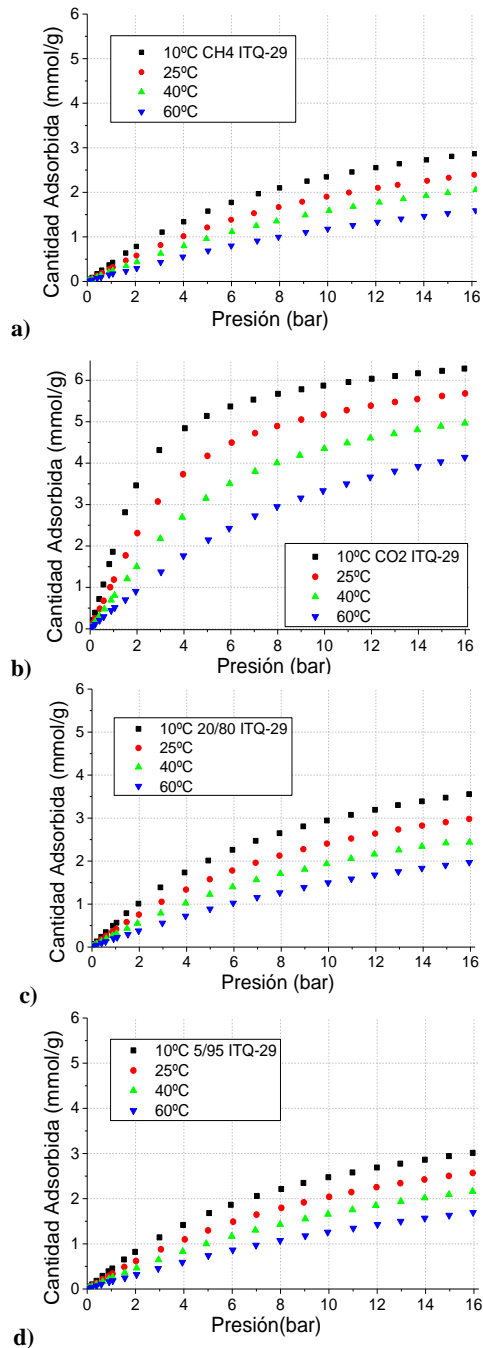


Figura 4-23 Isothermas volumétricas de adsorción sobre la zeolita ITQ-29 utilizando como adsorbato a) CH₄, b) CO₂, c) CO₂/CH₄ 20/80 y d) CO₂/CH₄ 5/95.

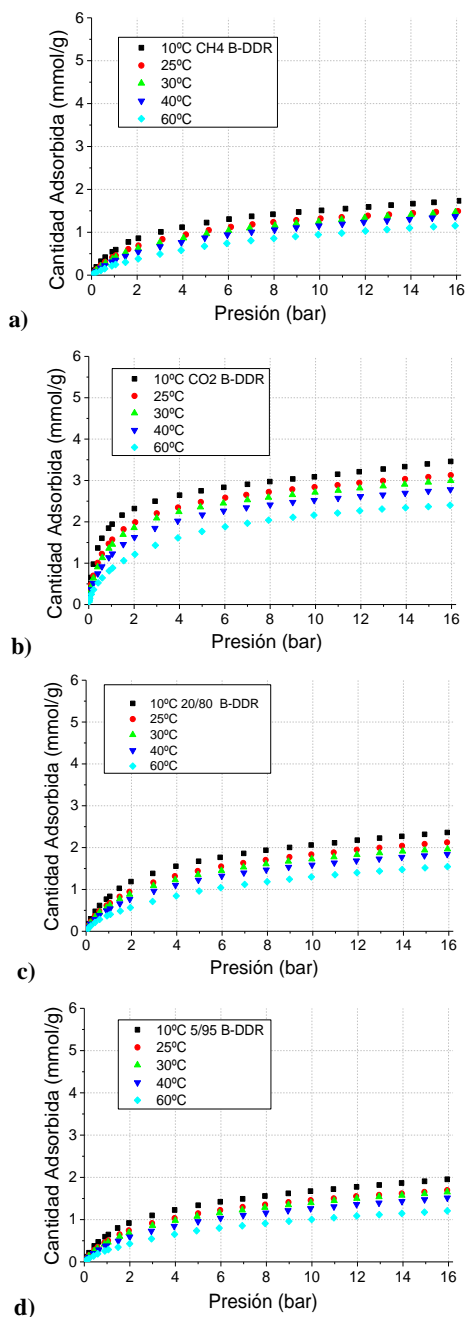


Figura 4-24 Isothermas volumétricas de adsorción sobre la zeolita B-DDR utilizando como adsorbato a) CH₄, b) CO₂ c) CO₂/CH₄ 20/80 y d) CO₂/CH₄ 5/95.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar el sistema de adsorción multicomponente a partir de las isothermas volumétricas y gravimétricas de las mezclas de gases sobre las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR, se procedió como sigue:

- ✓ Se han comparado las isothermas obtenidas en los equipos volumétrico y gravimétrico para los gases puros CH_4 y CO_2 sobre las zeolitas ITQ-29 y B-DDR, comprobando que las medidas de ambos equipos resultaron superponibles y prácticamente equivalentes para todas las temperaturas. Como ejemplo de tal superposición en la Figura 4-25 se representa la adsorción en mmol/g de CO_2 puro sobre la zeolita ITQ-29 a 25°C utilizando ambos equipos.

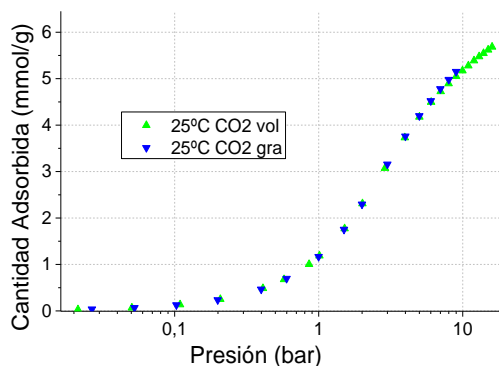


Figura 4-25 Isothermas volumétrica (vol) y gravimétrica (gra) para CO_2 sobre ITQ-29 a 25°C

- ✓ Una vez comprobada la equivalencia de las isothermas volumétricas y gravimétricas utilizando los gases puros, se han registrado las isothermas de las mezclas de gases

(CO₂/CH₄ en proporciones 20/80 y 5/95) en ambos equipos, volumétrico y gravimétrico, sobre las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR.

- ✓ Al tratarse de mezclas de gases los resultados de las isothermas se reportan en unidades totales adsorbidas de mezcla en mmol/g (obtenido por conversión de cm³/g a mmol/g) o mg/g, según se utilice el equipo volumétrico o gravimétrico, respectivamente.
- ✓ Se ha elegido el modelo Toth (ecuación 10) para ajustar las isothermas volumétrica y gravimétrica obtenidas para las mezclas de gases (20/80 y 5/95 CO₂/CH₄).
- ✓ Se ha calculado la cantidad de cada gas adsorbido (CH₄ o CO₂) a partir de la isoterma de la mezcla, empleando los datos del ajuste, obteniendo así, la cantidad adsorbida (mmol totales y mg totales) para cada punto de presión dado, correspondiente a la isoterma volumétrica y gravimétrica a la misma temperatura, y se han relacionado estas cantidades utilizando las ecuaciones (12) y (13):
$$\eta_T = \eta_1 + \eta_2 \text{ y } m_T = m_1 + m_2 = \eta_1 M_1 + \eta_2 M_2,$$
 respectivamente. De la misma manera se ha obtenido la cantidad adsorbida de cada gas para ambas mezclas a las diferentes temperaturas para todas las zeolitas.

4.2.4.- Discusión de resultados

4.2.4.1.- Isotermas de adsorción

Las isotermas volumétricas obtenidas para los gases CH₄ y CO₂ puros y sus mezclas a diferentes temperaturas para las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR, se muestran en las Figuras 4-22, 4-23 y 4-24 (ver sección 4.2.3). Por otro lado, las isotermas gravimétricas se muestran más adelante en el apartado de adsorción competitiva.

En este trabajo se ha utilizado la zeolita Beta como un ejemplo de selectividad termodinámica. La zeolita Beta posee diámetros de poro mayores (5,6-5,6 Å y 7,6-6,4 Å) que los de las zeolitas ITQ-29 (4,1 Å) y B-DDR (3,6-4,4 Å). De esta manera, la transferencia de masa en el proceso de adsorción de los gases CO₂ y CH₄ sobre la zeolita Beta se rige principalmente por equilibrio termodinámico (los diámetros cinéticos de las moléculas de CO₂ y CH₄ son 3,30 y 3,80 Å respectivamente).

En las isotermas de adsorción de la zeolita Beta, se observa que la cantidad de CH₄ adsorbida es menor que la de CO₂ para la misma temperatura (ver Figura 4-22a y b). La diferencia entre estos valores se puede atribuir al mayor momento cuadrupolar del CO₂ respecto al CH₄ lo que favorece una mayor interacción

adsorbato-adsorbente en el sistema CO₂/Beta que en el sistema CH₄/Beta.

La adsorción preferencial de CO₂ frente al CH₄ se observa también y en mayor proporción para las zeolitas ITQ-29 y B-DDR. Sin embargo, hay algunas diferencias importantes que mencionar:

- ✓ La primera es que las cantidades adsorbidas de CH₄ y CO₂ sobre la zeolita B-DDR (Figura 4-24 a y b) en comparación con la zeolita ITQ-29 (Figura 4-23 a y b), son inferiores. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la zeolita ITQ-29 tiene un volumen de microporo mayor (0,32cm³/g) que la zeolita B-DDR (0,11cm³/g), justificándose así la menor capacidad de adsorción de CH₄ y CO₂ sobre la zeolita B-DDR.

- ✓ El orden creciente de cantidad adsorbida observado en las Figuras 4-22, 4-23 y 4-24 para los gases puros CO₂ y CH₄ es el siguiente: B-DDR < Beta < ITQ-29. Este orden está de acuerdo con el volumen de microporo de cada zeolita.

Para el caso de las isotermas de adsorción de las mezclas de gases CO₂/CH₄ 5/95 y 20/80, se observa que, al aumentar la cantidad de CH₄ presente, las isotermas de las mezclas para todas las

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

temperaturas tienden a los valores de las isothermas del CH₄ puro (Figura 4-23 y 24, b y c).

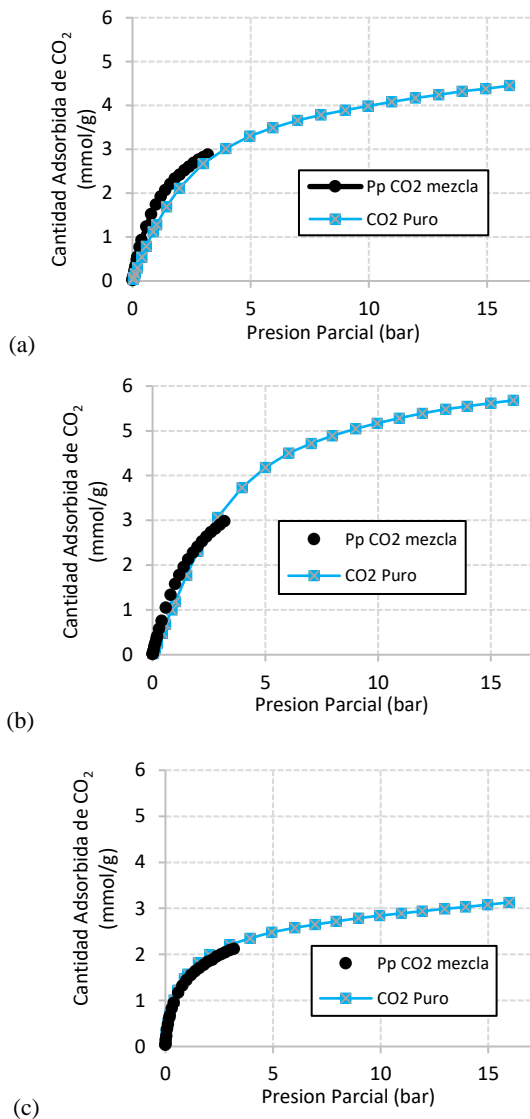


Figura 4-26 Comparación de las isothermas para presiones parciales del CO₂ (mezcla 20/80) frente la presión total de CO₂ puro para las zeolitas (a) Beta, (b) ITQ-29 y (c) B-DDR a 25°C.

Para analizar si existe adsorción competitiva entre los adsorbatos CO_2 y CH_4 en las mezclas, se ha representado en la Figura 4-26 la cantidad adsorbida de CO_2 a partir de la mezcla frente a la presión parcial de CO_2 , y se ha comparado con las isothermas de CO_2 puro a la misma temperatura.

En todos los casos, la casi coincidencia de la cantidad adsorbida del CO_2 de la mezcla y el CO_2 puro parece indicar que esencialmente el CH_4 funciona como un diluyente y no compete con el CO_2 en el proceso de adsorción sobre las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR. Sin embargo, en el caso de la zeolita ITQ-29 y Beta se observa que la cantidad adsorbida de la mezcla 20/80 (CO_2/CH_4) aparecen por encima del CO_2 puro en la mayor parte de la isoterma, lo que sugiere que el CH_4 está siendo adsorbido y que no hay adsorción preferencial del CO_2 sobre el CH_4 para las zeolitas ITQ-29 y Beta. Por tanto, se requiere un análisis más cuidadoso de la selectividad, lo cual se verá más adelante en la combinación de isothermas volumétricas-gravimétricas.

4.2.4.2.- Ajuste de las isothermas de CO_2 y CH_4

El modelo de Langmuir (ecuación 07) describe muy bien las isothermas obtenidas para las zeolitas Beta e ITQ-29. Pero, para la mayoría de los datos experimentales de la zeolita B-DDR el modelo de Langmuir ajusta las isothermas experimentales con mayor desviación. Los modelos como Toth (ecuación 10),

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Langmuir Dual-Site (ecuación 9) y Virial (ecuación 11) permiten ajustar mejor los datos experimentales para esta zeolita.

W. Zhu y Col. han descrito que el volumen libre de la caja 19-hedro para una zeolita DDR es capaz de acomodar más de una molécula de propeno pudiendo tener éstas diferentes energías de adsorción, por lo que proponen utilizar el modelo Langmuir Dual-Site para ajustar las isothermas de adsorción para esta zeolita³⁶.

Los modelos de Toth y Virial también permiten describir de forma conveniente los datos experimentales (como se muestra en el apartado 3.4.1). Esta conclusión se podría esperar, ya que el modelo Toth incorpora las heterogeneidades en los procesos de adsorción, tales como los producidos por la presencia de diferentes canales donde se puede dar la adsorción. Los parámetros de ajuste de los modelos Langmuir Dual-Site, Toth y Virial de las isothermas de adsorción de los gases puros CO₂ y CH₄ sobre las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR obtenidos a diferentes temperaturas se muestran en las Tablas 4-5, -6 y -7.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Beta	T (°C)	Virial	Langmuir Dual Site				Toth			
		K_H	Q_{Amax}^*	α_A	Q_{Bmax}^*	α_B	n	α	Q_{max}^*	K_H
CH ₄	10	0,7	30,0	0,0	3,7	0,2	1,0	0,2	3,9	0,7
	25	0,5	3,5	0,1	16,0	0,0	1,0	0,1	3,6	0,5
	40	0,3	3,5	0,1	5,4	0,0	1,0	0,1	3,6	0,4
	60	0,2	-3,3	0,1	6,5	0,1	1,1	0,1	3,1	0,2
CO ₂	10	2,5	2,9	0,5	2,6	0,5	1,0	0,5	5,5	2,7
	25	1,6	2,0	0,3	3,3	0,3	1,1	0,3	5,0	1,6
	40	1,1	1,8	0,2	3,3	0,2	1,2	0,2	4,6	1,0
	60	0,7	1,9	0,1	2,9	0,1	1,3	0,1	4,1	0,6

Tabla 4-5 Parámetros de ajuste de los datos experimentales para las isothermas de adsorción en la zeolita Beta.

* Q_{Amax} , Q_{Bmax} y Q_{max} (mmol/g). K_H (mmol g⁻¹ bar⁻¹)

ITQ-29	T (°C)	Virial	Langmuir Dual Site				Toth			
		K_H	Q_{Amax}^*	α_A	Q_{Bmax}^*	α_B	n	α	Q_{max}^*	K_H
CH ₄	10	0,5	4,5	0,2	0,1	0,2	1,2	0,1	4,1	0,4
	25	0,3	1,2	0,1	3,2	0,1	1,2	0,1	3,7	0,3
	40	0,3	-25	0,0	22	0,0	1,3	0,1	3,4	0,2
	60	0,2	2,4	0,0	1,7	0,0	1,4	0,1	2,8	0,2
CO ₂	10	2,1	183	1,1	-176	1,2	1,7	0,3	6,4	2,2
	25	1,3	-154	0,1	157	0,1	1,7	0,2	6,0	1,3
	40	0,9	-93	0,4	100	0,4	1,8	0,1	5,5	0,8
	60	0,5	4,4	0,1	3,3	0,1	1,6	0,1	5,3	0,5

Tabla 4-6 Parámetros de ajuste de los datos experimentales para las isothermas de adsorción sobre la zeolita ITQ-29.

* Q_{Amax} , Q_{Bmax} y Q_{max} (mmol/g). K_H (mmol g⁻¹ bar⁻¹)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

B-DDR	T (°C)	Virial	Langmuir Dual Site				Toth			
		K_H	Q_{Amax}^*	α_A	Q_{Bmax}^*	α_B	n	α	Q_{max}^*	K_H
CH ₄	10	1,2	1,2	0,8	1,5	0,0	0,6	0,6	2,7	1,5
	25	0,7	0,8	0,7	1,3	0,1	0,6	0,4	2,4	0,9
	30	0,6	0,8	0,6	1,6	0,1	0,5	0,3	2,7	0,9
	40	0,5	0,8	0,5	1,5	0,1	0,6	0,2	2,6	0,6
	60	0,3	0,4	0,5	1,3	0,1	0,7	0,2	2,0	0,3
CO ₂	10	49,7	2,3	0,1	2,3	3,8	0,4	7,0	4,7	32,6
	25	25,8	2,1	0,2	1,5	3,9	0,4	3,2	4,5	14,2
	30	21,5	1,3	3,9	2,1	0,2	0,4	2,6	4,3	11,3
	40	13,3	2,5	0,3	0,7	7,0	0,5	1,7	4,2	6,9
	60	5,9	0,4	8,0	2,5	0,2	0,5	0,8	4,2	3,6

Tabla 4-7 Parámetros de ajuste de los datos experimentales para las isothermas de adsorción en la zeolita B-DDR.

* Q_{Amax} , Q_{Bmax} y Q_{max} (mmol/g). K_H (mmol g⁻¹ bar⁻¹)

Es importante mencionar que el modelo Langmuir Dual Site en algunos casos proporciona valores que no son coherentes físicamente (valores de adsorción negativos, ver Tablas 4-5 y -6). Para estos casos este modelo solo se ha considerado por el ajuste matemático de la isoterma y no por su significado físico.

Entre los parámetros del modelo Toth se puede notar que el exponente “n” da una idea de la heterogeneidad del sistema. Cuando el valor de “n” tiende o se acerca a la unidad, la ecuación de Toth se acerca a la de Langmuir y por consiguiente favorece el modelo de adsorción en monocapa, como sucede para la zeolita Beta en la adsorción de CH₄, observando que el valor de este exponente “n” para todas las temperaturas es ~ 1 (ver Figura 4-27). El sistema adsorbato/adsorbente tiende a comportarse de

forma homogénea en presencia de los gases puros. Los sitios sobre la zeolita Beta son muy similares en términos energéticos para la adsorción, siendo la interacción CH₄/Beta más cercana al valor 1 que la del CO₂.

Los valores de “n” son superiores a 1 para la adsorción sobre la zeolita ITQ-29, e inferiores a 1 para la zeolita B-DDR (ver Figura 4-27). Es decir, la interacción adsorbato/adsorbente es heterogénea para la zeolita ITQ-29 (mayor para la interacción CO₂/ITQ-29 que para la interacción CH₄/ITQ-29), posiblemente por una interacción más fuerte del CO₂ con la pared de la zeolita. Por otro lado, para la zeolita B-DDR, la interacción adsorbato/adsorbente se produce en dos sitios de adsorción diferentes.

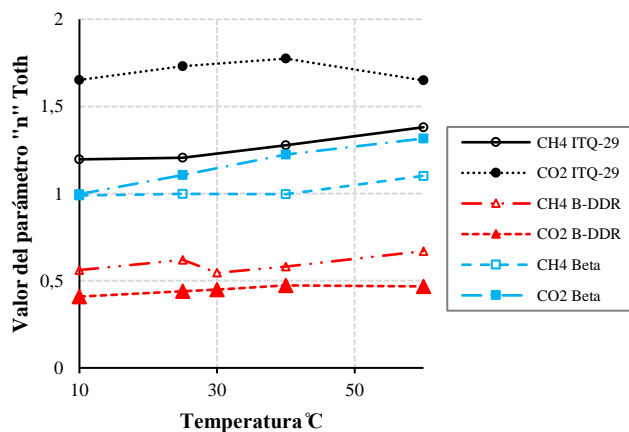


Figura 4-27 Valor del parámetro “n” para la ecuación de Toth (10).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Además, la constante “ α ” que proporciona el modelo Toth corresponde a la constante de adsorción a una temperatura dada y está relacionada con la afinidad del gas por el sólido.

Para las zeolitas ITQ-29 y Beta, “ α ” del CO_2 es mayor que “ α ” del CH_4 . Sin embargo, para la zeolita B-DDR, “ α ” del CO_2 es alrededor de un orden de magnitud mayor que “ α ” del CH_4 , es decir, esta afinidad es mucho mayor para el caso del CO_2 sobre la zeolita B-DDR. La capacidad máxima de adsorción Q_{max} en conjunto fue mayor para el CO_2 .

También se ha aplicado el ajuste Virial para los datos experimentales, siendo este ajuste del tipo polinómico y sin ninguna hipótesis inicial sobre el proceso de adsorción, pero proporciona un valor muy preciso de la constante de Henry (K_H) a partir del parámetro A_0 ($K_H = \exp(-A_0)$).

En este trabajo se ha encontrado que la ecuación de un polinomio de grado cuarto es capaz de describir adecuadamente todas las isothermas estudiadas a las diferentes temperaturas. En las Tablas 4-5, -6 y -7 se incluyen también los valores calculados de K_H a partir del parámetro A_0 del ajuste de Virial. Adicionalmente, se ha representado este valor frente a la temperatura en la Figura 4-28a.

En la literatura se encuentra otra forma de calcular K_H a partir de los coeficientes del modelo de Toth³⁷. Así, K_H puede obtenerse a partir del producto de los parámetros Q_{max} y α de la ecuación de Toth (Figura 4-28b). En las Tablas 4-5, -6 y -7 se muestran también los valores calculados de la constante de Henry a partir del ajuste de Toth aplicado a las isothermas de ambos gases CH_4 y CO_2 para todas las zeolitas.

Se ha reportado que en el límite de bajas presiones el ajuste de Virial es más fiable y el cálculo de la K_H es más preciso³⁷. Sin embargo, los datos obtenidos indican que K_H calculado por ambos métodos (Virial y Toth) para las zeolitas ITQ-29 y Beta arrojan resultados similares no diferenciados en más de un 10% (Figura 4-28), mientras que sí hay algo más de discrepancia en el caso de la zeolita B-DDR.

Para la zeolita B-DDR los valores calculados de K_H para CO_2 son mucho más altos que los obtenidos para las zeolitas ITQ-29 y Beta, lo que sugiere que el proceso de adsorción es diferente y más energético. Esto podría estar relacionado con un mayor efecto caja o interacción pared/ CO_2 , en el caso de la zeolita B-DDR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

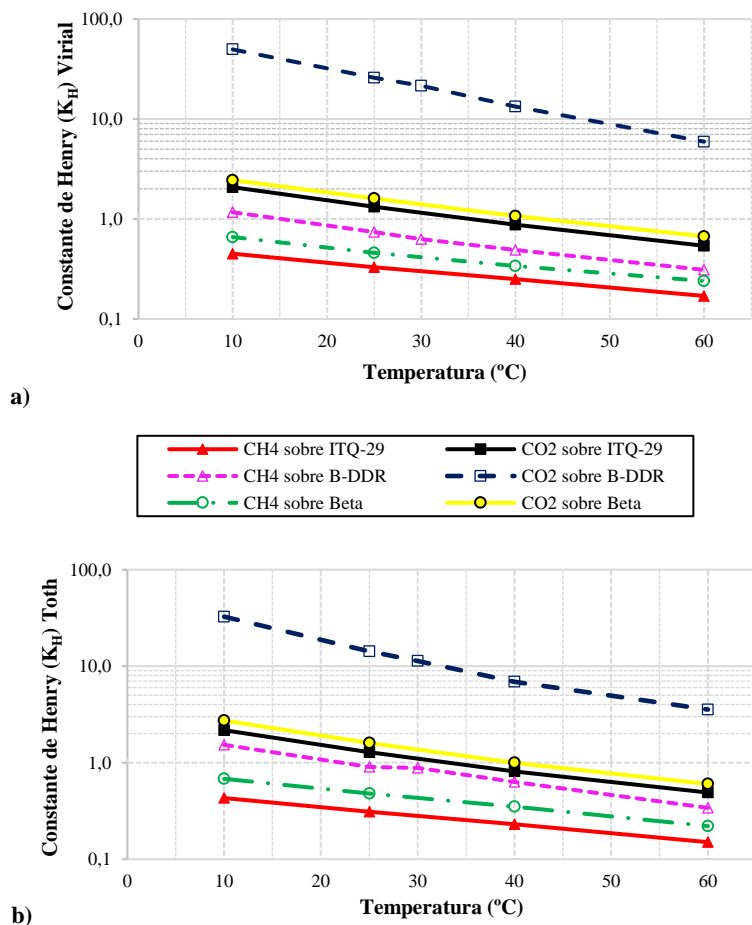


Figura 4-28 Comparación de los valores de la constante de Henry K_H según a) ajuste Virial b) modelo de Toth.

Si se comparan los valores de las K_H para la adsorción de CO_2 y CH_4 para todas las zeolitas se observa que éstos son mayores en un orden de magnitud para la zeolita B-DDR sobre las zeolitas ITQ-29 y Beta (ver Figura 4-28). Estos resultados claramente indican que la energía de adsorción de los gases CO_2 y CH_4 es mayor en la zeolita B-DDR comparado con el resto, probablemente debido al menor volumen de microporo de esta

zeolita lo que maximiza las interacciones del adsorbato con la pared del adsorbente. Mientras, en las zeolitas Beta e ITQ-29 con mayor capacidad de adsorción y mayor volumen de microporo las interacciones laterales entre adsorbatos son más relevantes.

4.2.4.3.- Calor isostérico:

Se ha empleado el modelo de Toth para el ajuste de las isotermas de adsorción y calcular posteriormente el calor isostérico empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 04). Los calores isostéricos de adsorción del CO₂ y CH₄ se mantienen relativamente constantes con el recubrimiento para las diferentes zeolitas, como se muestra en la Figura 4-29.

Sin embargo, en el caso del CO₂ sobre las zeolitas ITQ-29 y Beta, se observa que el calor isostérico aumenta ligeramente a altos recubrimientos. Esto, como ya se ha mencionado, podría ser debido al aumento de las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas de CO₂, ya que este efecto es importante sólo a altas cargas de adsorbato sobre superficies homogéneas.

También en la misma Figura 4-29 se observa que, para el CO₂ adsorbido sobre B-DDR, al aumentar el recubrimiento del gas se produce una ligera disminución en el calor isostérico, lo que puede atribuirse a que los sitios de adsorción de alta energía son preferiblemente ocupados a bajas presiones y los sitios de menor

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

energía se ocupan preferiblemente a altas presiones³⁸. Esto concuerda con lo que se había expuesto en la sección anterior acerca de la heterogeneidad de la zeolita B-DDR dado por el parámetro “n” del ajuste de Toth, para el CO₂ (Tabla 4-7). Este resultado podría estar relacionado con la presencia del Boro en la estructura.

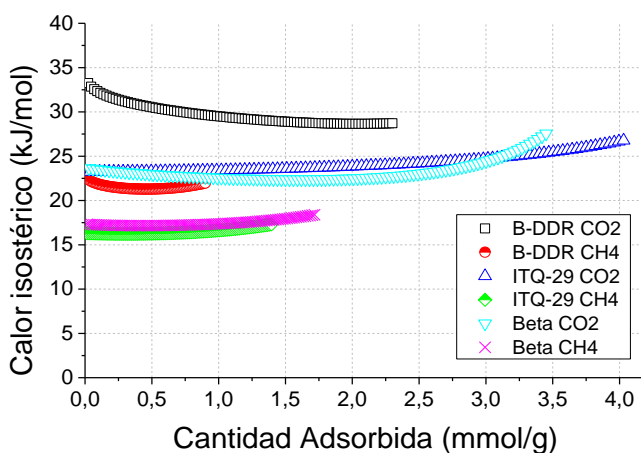


Figura 4-29 Calor Isotérico para el CH₄ y CO₂ sobre las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR.

Además, se observa que el calor de adsorción tanto del CO₂ como del CH₄ en la mezcla B-DDR es superior al correspondiente de las zeolitas ITQ-29 y Beta, lo que confirma la mayor interacción de estos gases en la estructura DDR, tal como se deducía también a partir de las constantes de Henry.

4.2.4.4.- Comparación de los métodos volumétrico y gravimétrico.

En la Figura 4-30 se muestran las isothermas de adsorción de los gases puros CO_2 y CH_4 obtenidas por métodos gravimétrico y volumétrico para distintas temperaturas, sobre las zeolitas ITQ-29 y B-DDR. Como se puede observar, son casi superponibles. La equivalencia en todos los casos es mayor a menores presiones, obteniéndose ligeras desviaciones para altas presiones en algunos casos como el CH_4 sobre ITQ-29 a 25 y 40°C, el CH_4 sobre B-DDR a 60°C y el CO_2 sobre B-DDR a 10°C.

En la Figura 4-31 se muestran las isothermas obtenidas para las mezclas de gases CO_2/CH_4 20/80 y 5/95, mediante los métodos gravimétrico y volumétrico. En el eje de las ordenadas principal se encuentra el valor de la cantidad adsorbida en mg/g para las isothermas medidas por el método gravimétrico y en el eje de las ordenadas secundario (derecha) el valor de la cantidad adsorbida en mmol/g obtenida en el equipo volumétrico. Se representan los datos experimentales obtenidos por cada método (como puntos), y el ajuste de estos valores según el modelo de Toth (como líneas discontinuas).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

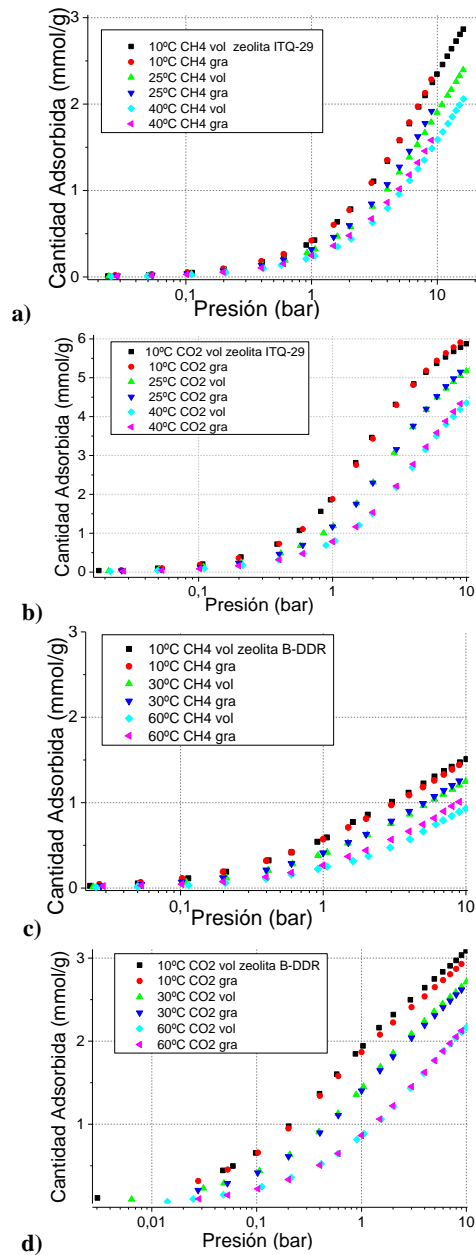


Figura 4-30 Comparación de los métodos volumétrico (vol) y gravimétrico (gra) para a) CH₄ y b) CO₂ sobre ITQ-29 y c) CH₄ y d) CO₂ sobre B-DDR.

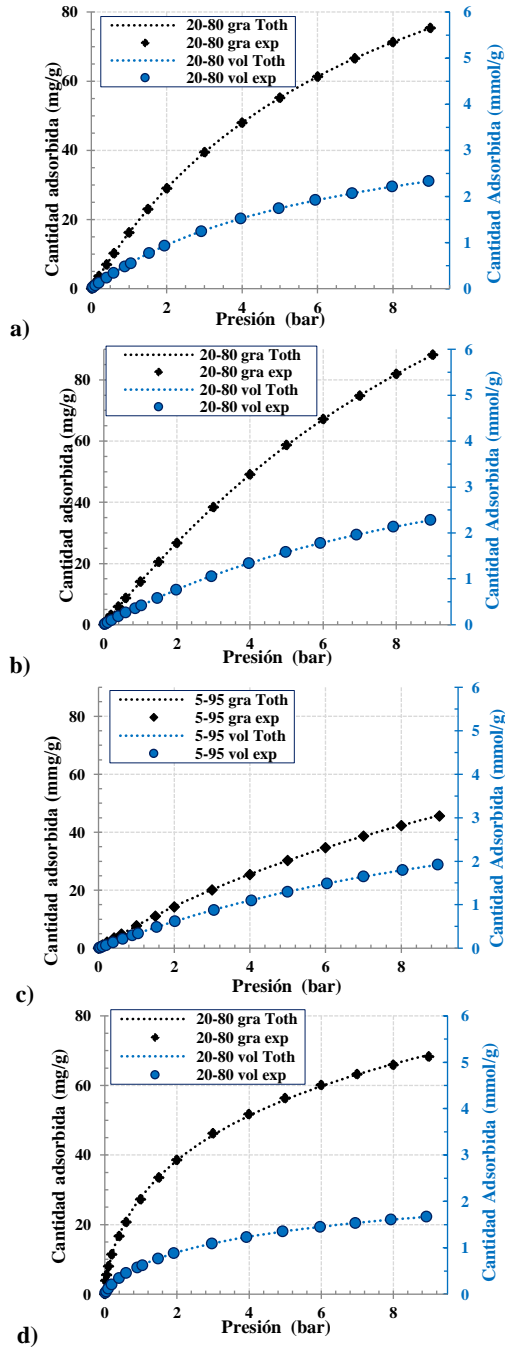


Figura 4-31 Isothermas obtenidas por métodos volumétrico y gravimétrico para las mezclas CO_2/CH_4 a) 20/80 sobre Beta a 25°C. b) 20/80 sobre ITQ-29 a 25°C c) 5/95 sobre ITQ-29 a 25°C d) 20/80 sobre B-DDR a 30°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha realizado el balance de masa como se explica en el apartado 4.2.3, utilizando para ello las ecuaciones (12) y (13) para calcular la cantidad adsorbida de cada uno de los gases componentes de las distintas mezclas a partir de la combinación de ambas isotermas. En concreto se han obtenido las isotermas de CO₂ y CH₄ por separado a partir de la mezcla 20/80 (CO₂/CH₄) sobre las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR (Figura 4-32). Además, se muestra la selectividad (S_{CO₂/CH₄}) (ver Figura 4-33), calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{x_{\text{CO}_2}/y_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CH}_4}/y_{\text{CH}_4}} = \frac{P^{\circ}_{\text{CH}_4}}{P^{\circ}_{\text{CO}_2}}$$

En primer lugar, se evaluó la mezcla 20/80 (CO₂/CH₄) a 25°C para la zeolita Beta. Los resultados se muestran en la Figura 4-32a. Para bajas presiones la cantidad adsorbida de ambos gases es equivalente y, a medida que aumenta la presión, la cantidad de CO₂ adsorbido aumenta ligeramente en comparación con la cantidad adsorbida de CH₄. En consecuencia, se observa que la selectividad presenta valores bajos en comparación con las zeolitas ITQ-29 y B-DDR, es decir, la zeolita Beta no ofrece ventajas en la adsorción preferencial de un gas sobre el otro (Figura 4-33). Estos valores de selectividad son los esperados ya que la zeolita Beta en el presente trabajo representa un modelo de adsorbente no selectivo y por tanto un punto de comparación para las selectividades CO₂/CH₄ de las zeolitas ITQ-29 y B-DDR.

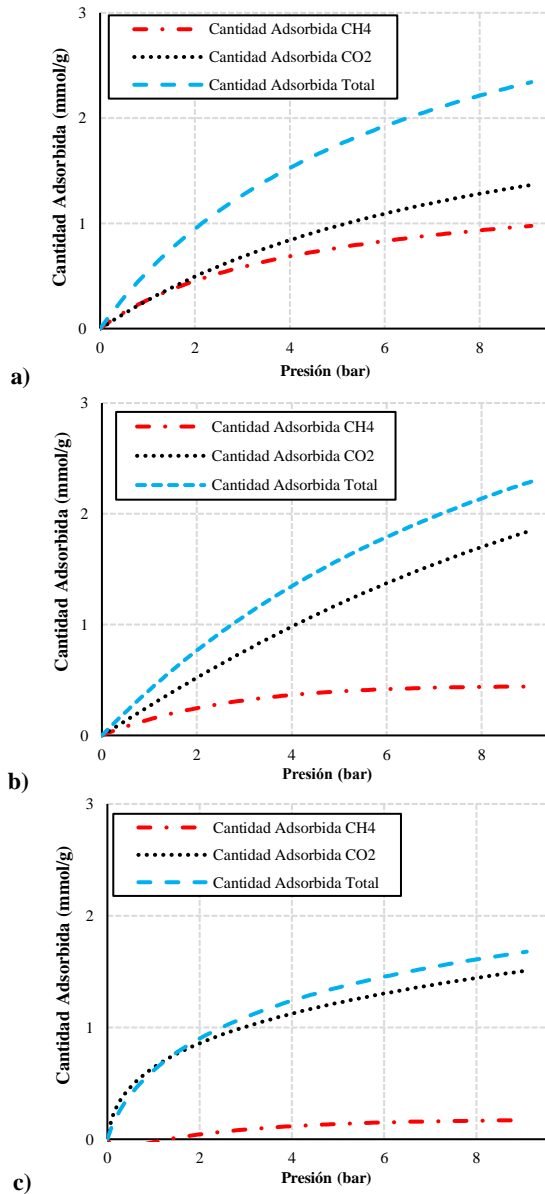


Figura 4-32 Cantidad adsorbida de CO₂ y CH₄ desde las mezclas a) 20/80 sobre Beta a 25°C. b) 20/80 sobre ITQ-29 a 25°C c) 20/80 sobre B-DDR a 30°C

Para la mezcla 20/80 (CO₂/CH₄) sobre la zeolita ITQ-29 a 25°C (Figura 4-32b), la cantidad de CO₂ que se adsorbe es mayor que

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la cantidad de CH_4 y esta diferencia se hace mayor a medida que se aumenta la presión, lo que se evidencia claramente con el aumento de la selectividad en la misma dirección (ver Figura 4-33).

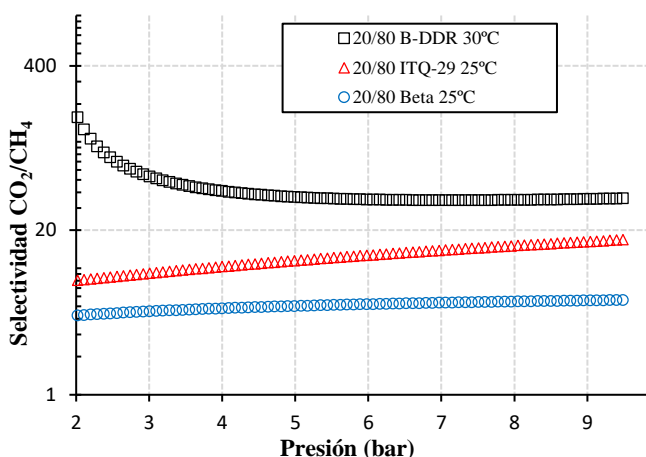


Figura 4-33 Selectividad a partir de las mezclas 20/80 CO_2/CH_4 sobre las zeolitas Beta, ITQ-29 y BDDR.

Para la zeolita B-DDR y la mezcla 20/80 (CO_2/CH_4) a 30°C, los resultados se muestran en la Figura 4-32c. Se encontró que la cantidad de CH_4 adsorbido es despreciable por debajo de 1,5 bar, por lo que la selectividad de adsorción de CO_2 tiende a infinito. Es decir, el CH_4 es completamente excluido durante el proceso de adsorción para bajas presiones.

En la Figura 4-33 se observa para la zeolita B-DDR que a medida que aumenta la presión y aumenta la cantidad de CH_4 adsorbido, la selectividad disminuye, sin embargo, sigue siendo mucho mayor la cantidad adsorbida de CO_2 en comparación con el CH_4

(Figura 4-32c), y por tanto la selectividad es muy superior a la obtenida en el caso de la zeolita ITQ-29. Se debe notar que la escala en el eje de las ordenadas de la Figura 4-33 donde se representa la selectividad, está en escala logarítmica.

Adicionalmente, se han obtenido las isotermas de CO₂ y CH₄ a partir de la mezcla CO₂/CH₄ (5/95) sobre la zeolita ITQ-29 y se ha comparado con los resultados obtenidos para la mezcla CO₂/CH₄ (20/80) (Figura 4-34).

Para la mezcla 5/95 (CO₂/CH₄) sobre la zeolita ITQ-29 se observa que el gas que se adsorbe en mayor proporción es el CH₄. La cantidad adsorbida de CH₄ es responsable en mayor parte de la cantidad total de gas adsorbido por la zeolita, como cabe esperar para una mezcla tan pobre en CO₂ (ver Figura 4-34a). La cantidad adsorbida de CO₂ es significativamente inferior a la obtenida para la mezcla 20/80 (CO₂/CH₄) sobre la zeolita ITQ-29, tal como se muestra en las Figura 4-34 a y b.

Asimismo, se observa que la selectividad tiende a permanecer constante a medida que aumenta la presión en el sistema 5/95 ITQ-29 (Figura 4-34c). El valor de selectividad es inferior al obtenido para la mezcla 20/80, lo que implica que se necesitaría una mayor concentración de CO₂ para desplazar al CH₄ de la superficie de la zeolita ITQ-29. Esto es debido a la gran proporción de CH₄ presente en la mezcla, lo que hace que su

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

comportamiento sea similar al del gas puro, como se ha visto en otros estudios de sistemas binarios³⁹.

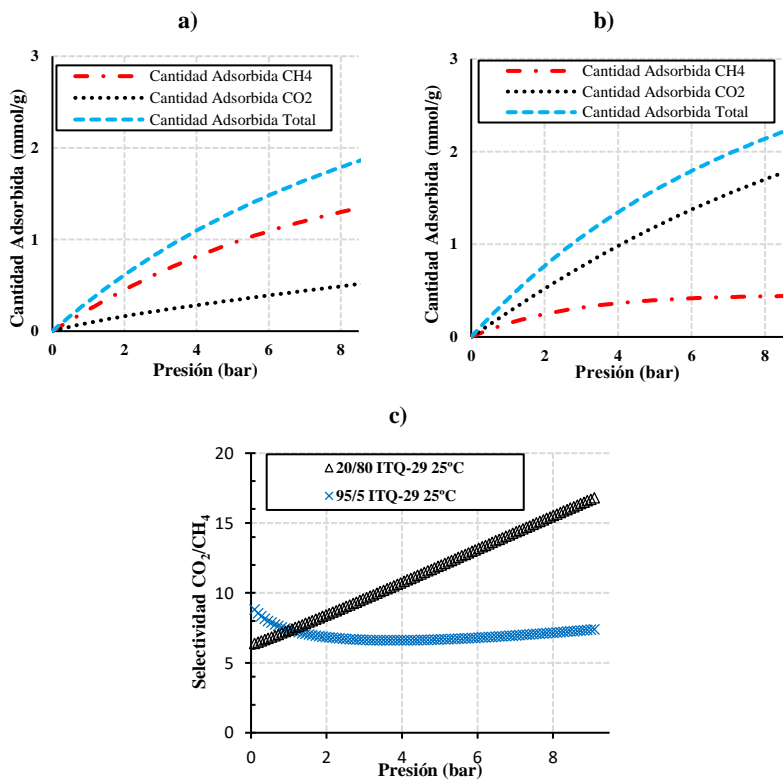


Figura 4-34 Cantidad adsorbida de CO₂ y CH₄ para la mezcla de CO₂/CH₄ a) 5/95 y b) 20/80 sobre la zeolita ITQ-29 a 25°C c) selectividad CO₂/CH₄.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el estudio de las mismas mezclas empleando el método IAST, que predice las isotermas de las mezclas a partir de las isotermas de los gases individuales puros.

4.2.4.5.- Teoría de la solución ideal adsorbida (IAST):

La predicción IAST depende en gran medida de la precisión de los ajustes para las isothermas experimentales. Aunque el modelo de Langmuir desde el punto de vista matemático presenta la solución analítica más sencilla para la integración de la ecuación (15), este modelo no describe de forma correcta las isothermas de adsorción de los gases puros sobre la zeolita B-DDR (ver apartado 3.4.1).

Así, en la Figura 4-35 se compara la selectividad ($S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) obtenida mediante de la predicción IAST a partir del ajuste de Langmuir comparado con la predicción empleando el ajuste Langmuir Dual-Site para la zeolita B-DDR a 25°C en mezclas de distinta composición. Se puede observar que la selectividad calculada a partir del ajuste de Langmuir es menor que la selectividad calculada con Langmuir Dual-Site para ambas mezclas. Sin embargo, esta desviación era esperada ya que el ajuste Langmuir de las isothermas experimentales de los gases CH_4 y CO_2 para la zeolita B-DDR a 25°C no es bueno, lo que coincide con resultados similares reportados por Akten y col⁴⁰ para la zeolita NaA. En este caso, la utilización de un ajuste incorrecto de las isothermas podría subestimar la selectividad CO_2/CH_4 . Por ello, se ha empleado el ajuste de Langmuir Dual-Site para realizar los cálculos de la predicción IAST y obtener los valores de la selectividad CO_2/CH_4 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

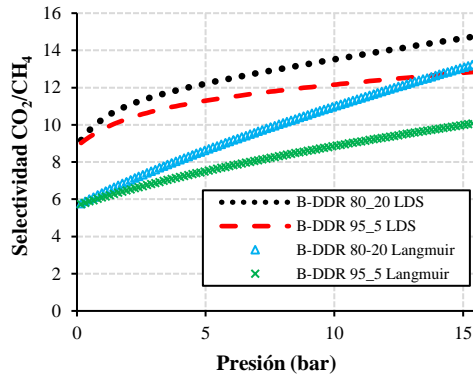


Figura 4-35 Predicción de selectividades IAST según ajuste Langmuir frente a Langmuir Dual-Site (LDS) para las mezclas 20/80 y 5/95 sobre B-DDR a 25°C.

Aunque el ajuste Langmuir Dual-Site proporciona algunos resultados sin sentido físico (como cantidades adsorbidas negativas), sin embargo, se ha utilizado para hacer los cálculos IAST en todas las zeolitas sólo por la buena descripción matemática de las isothermas. La solución analítica para la integración de la ecuación (15) utilizando la ecuación Langmuir Dual-Site está disponible en la bibliografía¹⁸.

4.2.4.6.- Selectividad “ S_{CO_2/CH_4} ”:

Las selectividades IAST S_{CO_2/CH_4} de las diferentes zeolitas estudiadas para la separación de mezclas 20/80 y 5/95 (CO_2/CH_4) se muestran en la Figura 4-36.

En todos los casos, la selectividad para las mezclas 20/80 es mayor que para las mezclas 5/95, debido a la adsorción preferencial del CO_2 sobre el CH_4 en todas las zeolitas. En el caso

de las zeolitas Beta e ITQ-29, estas diferencias son menos pronunciadas que en el caso de la zeolita B-DDR.

Además, en la Figura 4-36 se observa que la zeolita B-DDR presenta la mayor selectividad IAST, seguida de la zeolita ITQ-29 y por último de la zeolita Beta, lo que concuerda con los resultados obtenidos en la sección anterior. La zeolita Beta presenta la menor selectividad, tal como cabía esperar por ser esta zeolita de mayor tamaño de poro y haberse seleccionado en este trabajo como modelo de adsorbente no selectivo.

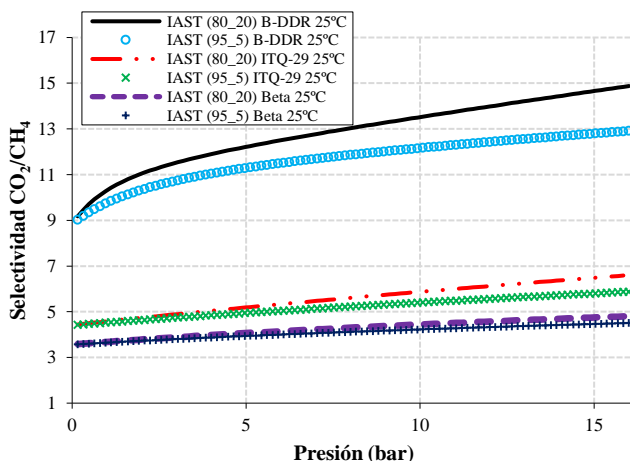


Figura 4-36 Predicción IAST de selectividades para las mezclas 20/80 y 5/95 sobre las zeolitas ITQ-29, Beta y B-DDR a 25°C.

Según la curva del calor isostérico de adsorción del CO₂ sobre la zeolita B-DDR (ver Figura 4-29), a bajas coberturas el llenado inicial se produce en los sitios altamente energéticos, para los cuales el CO₂ es adsorbido más fuertemente. Este hecho podría

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ser el causante de los altos valores de selectividad, en contraste, la volatilidad del CH_4 es también más fuerte ($\alpha_{\text{CH}_4} = S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}^{-1}$), haciendo que éste último tienda a desorberse.

4.2.4.7.- El diagrama de equilibrio de adsorción.

La fracción molar de CO_2 de la fase adsorbida frente a la fracción molar de CO_2 de la fase gas calculado a partir de la predicción IAST se presenta en la Figura 4-37 para las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR a 25°C . En este tipo de representación, para cada valor de la composición de la fase gas de CO_2 (en el eje de las abscisas) existe asociado una composición definida y en equilibrio de la fase adsorbida de CO_2 (en el eje de las ordenadas).

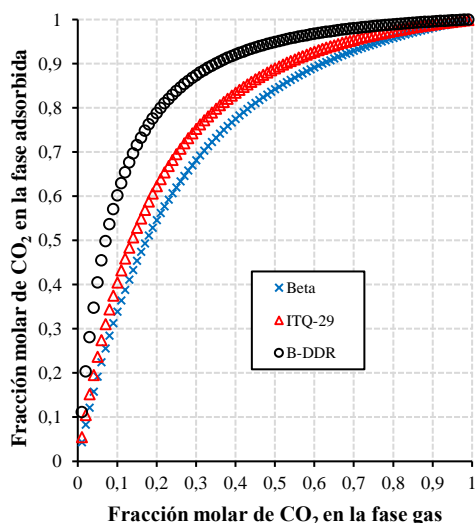


Figura 4-37 Diagramas de equilibrio de adsorción para el sistema CO_2/CH_4 de las zeolitas ITQ-29, B-DDR y Beta a 25°C .

De este modo, la Figura 4-37 proporciona información de la cantidad de CO₂ adsorbida de la mezcla CO₂/CH₄ según la fracción molar de CO₂ de la fase gas.

En todos los casos, la fracción molar de CO₂ adsorbido sobre las zeolitas, es mayor para la zeolita B-DDR, seguida de las zeolitas ITQ-29 y Beta, respectivamente. Este elevado valor de la fase adsorbida en relación con la fase gaseosa en el equilibrio para el CO₂, significa que la transferencia de masa desde la fase gaseosa hacia la fase adsorbida se ve favorecida para la zeolita B-DDR sobre las zeolitas ITQ-29 y Beta. Los resultados anteriores concuerdan con la mayor selectividad de esta zeolita.

4.2.4.8.- Comparación entre los resultados obtenidos por medio de la predicción IAST y los obtenidos desde adsorción competitiva.

En la Figura 4-38 se comparan las selectividades S_{CO_2/CH_4} calculadas por medio de la predicción IAST con las selectividades obtenidas a partir de los resultados de adsorción competitiva de la combinación de isothermas volumétricas-gravimétricas. En ella se observa que los valores de selectividad IAST subestiman las selectividades obtenidas por el método de adsorción competitiva.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

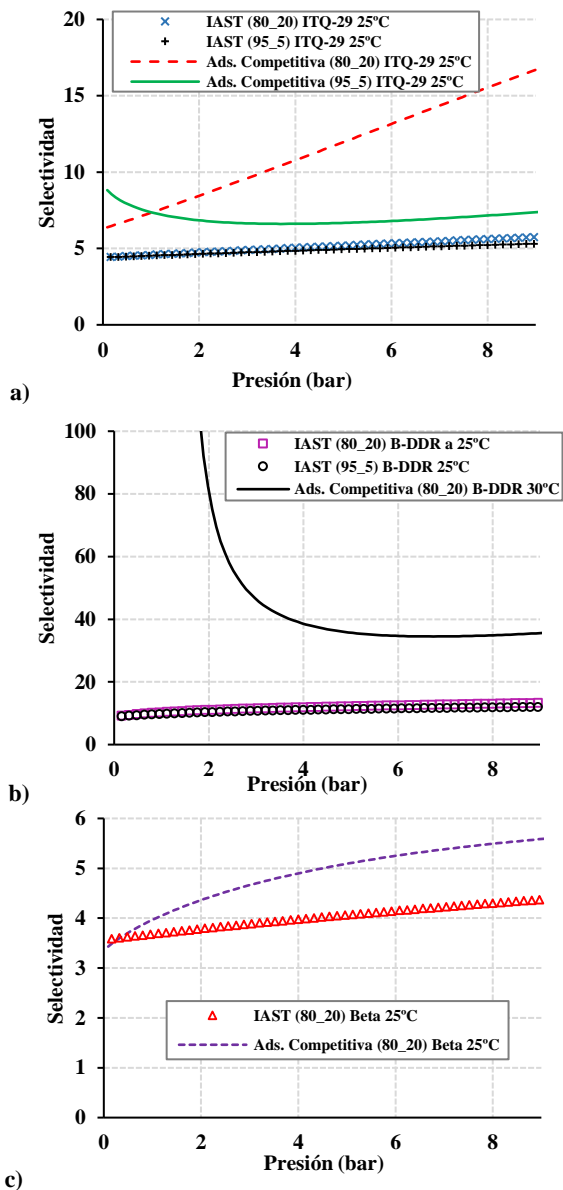


Figura 4-38 Comparación de selectividades CO₂/CH₄ las mezclas 20/80 y 5/95 sobre las zeolitas a) ITQ-29 b) B-DDR y c) Beta a 25°C obtenidas por ambos métodos: IAST y adsorción competitiva.

Es importante destacar que la consideración de idealidad sobre la cual se basa el cálculo IAST suele alejar los resultados de los valores reales encontrados (por ejemplo en mezclas de azeótropos⁴¹), o en los casos de adsorción preferencial¹⁵, como la adsorción de CO₂ sobre B-DDR que nos ocupa en este trabajo (Figura 4-38b). De tal forma que los valores de selectividad calculada por ambos métodos que más se asemejan son los correspondientes a la zeolita Beta, que es la zeolita seleccionada como modelo de adsorbente no selectivo (Figura 4-38c). Estos resultados indican que el cálculo IAST no contempla fenómenos de condensación capilar, ni fenómenos de selectividad por efecto de tamiz molecular y sólo es apropiado para materiales con poros muy grandes y/o alta superficie externa. Este comportamiento ya se ha observado para la zeolita DDR en presencia de mezclas CO₂/CH₄⁴².

4.2.5.- Conclusiones parciales

- ✓ El análisis de las constantes de afinidad y los valores de las constantes de Henry, K_H , provenientes de los modelos de ajuste de las isothermas, reflejan que existe una adsorción preferencial de CO₂ frente a CH₄ para la zeolita B-DDR sobre las zeolitas ITQ-29 y Beta. Adicionalmente, el calor de adsorción de CO₂ y CH₄ es mayor en la zeolita B-DDR que en ITQ-29 y Beta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Se ha desarrollado un método de análisis de adsorción competitiva de los gases CH_4 y CO_2 , mediante la combinación de los resultados de las isothermas volumétricas y gravimétricas de mezclas CO_2/CH_4 sobre las zeolitas ITQ-29, Beta y B-DDR.

- ✓ El estudio de adsorción competitiva ha permitido cuantificar la selectividad termodinámica en condiciones de adsorción competitiva para el sistema CO_2/CH_4 en las zeolitas ITQ-29, Beta y B-DDR.

- ✓ Se ha empleado el método IAST para predecir la selectividad en la adsorción competitiva de CO_2/CH_4 a partir de las isothermas de los gases puros. La estimación termodinámica IAST difiere enormemente de los resultados experimentales, lo que indica que este método no es adecuado para la determinación de la selectividad en procesos de adsorción preferencial sobre los sólidos microporosos estudiados.

4.3.- Estudio de la adsorción dinámica de CO₂ y CH₄. Curvas de ruptura.

4.3.1.- Introducción

La tecnología de adsorción en lecho fijo es una alternativa interesante para los procesos de separación en la industria, debido a su bajo consumo energético, bajas emisiones y necesidad de abaratar costes. La captura de dióxido de carbono mediante adsorción se basa principalmente en la adsorción preferencial de este gas en un adsorbente poroso.

Diversas zeolitas se han descrito como adsorbentes selectivos de CO₂ en distintas aplicaciones y, entre ellos, la zeolita 13X es una de las más estudiadas. Así, se ha descrito la zeolita 13X como un adsorbente selectivo del CO₂ frente al N₂⁴³. También se ha empleado esta zeolita para el estudio de la adsorción de CO₂ en reactores de lecho fijo y la separación de mezclas de CO₂/N₂⁴⁴ y CO₂/N₂/H₂ utilizando ciclos PSA⁴⁵. Igualmente, destaca su utilización para la purificación de CH₄ del gas natural o para el secuestro de CO₂ del gas de combustión^{46,47}.

Por consiguiente, se ha elegido la zeolita 13X como adsorbente modelo en la separación de N₂ y CO₂ para la puesta a punto de un equipo de curvas de ruptura. Se han determinado las curvas de ruptura para mezclas de CO₂/N₂ en distintas proporciones sobre

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la zeolita 13X comercial (Sigma-Aldrich) a 25°C y distintas presiones.

Una vez puesto a punto el método, se ha determinado la capacidad de separación de CO₂ y CH₄ de las zeolitas ITQ-29 y Beta, determinando las curvas de ruptura de distintas mezclas de CO₂/CH₄ sobre estas zeolitas a 25°C y diferentes presiones.

4.3.2.- Caracterización de la zeolita 13X.

El análisis químico por IPC mostró que la zeolita 13X estudiada posee una relación Si/Al de 1,5. En cuanto a sus propiedades texturales, posee un área BET de 556 m²/g y un volumen de microporo de 0,25 cm³/g, tal como se determinó a partir de la isoterma de N₂ a 77K.

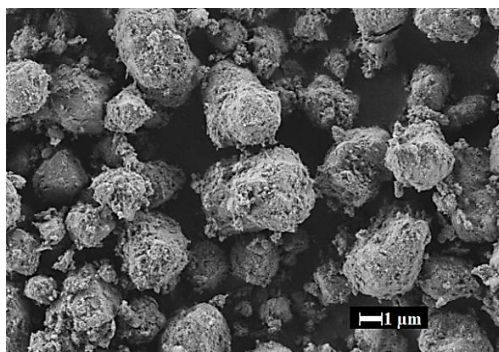


Figura 4-39 Imagen FESEM de la zeolita 13X.

La imagen FESEM de la Figura 4-39 muestra la forma poco definida de los cristales de la zeolita 13X, la cual posee una

distribución muy heterogénea de agregados de nanocristales. El difractograma de rayos X de la zeolita 13X (Figura 4-40) coincide con el patrón de la base de datos para la estructura FAU.

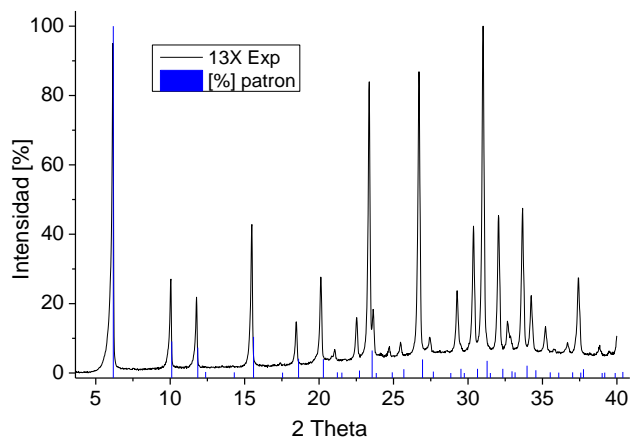


Figura 4-40 Rayos X de la zeolita 13X comparando con un patrón de la base de datos de la IZA.

4.3.3.- Medidas experimentales de la adsorción dinámica de CO₂ y CH₄. Curvas de ruptura.

Los experimentos de adsorción multicomponente mediante el estudio de curvas de ruptura de una mezcla de gases que fluye a través de una columna de adsorbente se realizaron empaquetando la zeolita en la columna de adsorción y utilizando lana de cuarzo para evitar que el lecho se mueva durante el experimento. Se ha utilizado He con un flujo de 40 ml min⁻¹ durante 24h a una temperatura de 250°C para deshidratar la zeolita.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez tratada la zeolita se disminuye la temperatura de la columna de adsorción a 25°C, mediante un baño refrigerador de agua (T en la Figura 4-41). A su vez, los flujos de los gases puros CO₂ y CH₄ o CO₂ y N₂ se mezclan y se dirigen al medidor de flujo másico tipo Coriolis y a un espectrómetro de masas en línea para comprobar la correcta composición de la mezcla de partida. Por otro lado, los controladores de presión aseguran que todo el sistema se encuentre a presión constante durante todo el tiempo de medida (BP).

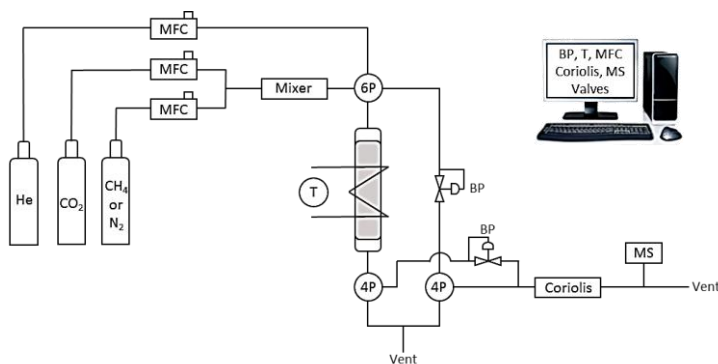


Figura 4-41 Diagrama del equipo de adsorción dinámica para medir curvas de ruptura.

La curva de ruptura de los distintos componentes de la mezcla se determina al medir continuamente la concentración del flujo de salida del lecho mientras el sistema se encuentra a una temperatura constante y se hace pasar a su través una mezcla de gases de composición constante y conocida. Para comenzar con la medida de la curva de ruptura, se gira la válvula 6P (tiempo t_0 del experimento) para redirigir el flujo saliente del mezclador en

dirección a la columna de adsorción, al medidor de flujo másico tipo Coriolis y al espectrómetro de masas. Las medidas de concentración en función del tiempo permiten establecer el tiempo de ruptura (t_R). La capacidad de adsorción de equilibrio del gas retenido se obtiene integrando la curva de ruptura completa.

Para los experimentos de adsorción dinámica de los gases puros la puesta en marcha es básicamente igual que en los experimentos de adsorción binaria, a diferencia de que se alimenta sólo uno de los gases en lugar de la mezcla.

Las curvas de ruptura sobre la zeolita 13X se midieron de 2, 3 y 4 bar de presión absoluta de la mezcla de gases, a 25°C de temperatura, utilizando mezclas de CO₂/N₂ con proporciones de 20/80 y 50/50. A continuación, se midieron las curvas de ruptura de forma análoga sobre las zeolitas ITQ-29 y Beta, pero utilizando mezclas de CO₂/CH₄ con proporciones de 20/80 y 5/95.

En la Tabla 4-8 se muestran las características de los lechos de adsorción empleados para las diferentes medidas. Las zeolitas fueron previamente tamizadas en tamaño de partícula comprendido entre 0,2 y 0,4 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Zeolita	altura del lecho (cm)	Masa de la zeolita hidratada (g)
ITQ-29	7,0	0,641
Beta	15,5	1,092
13X	11,0	1,555

Tabla 4-8 Características de los lechos de adsorción empleados en las medidas de curvas de ruptura.

Los caudales de alimentación de la mezcla de gases se fijaron en 40 ml min⁻¹. Se registraron los tiempos correspondientes al muestreo del gas que eluye de la columna y se corrigió con el correspondiente tiempo muerto. Para cada experimento se analizó la composición del flujo de gas a la salida del lecho en función del tiempo.

4.3.4.- Discusión de resultados

4.3.4.1.- Curvas de ruptura para la zeolita 13X:

Las curvas de ruptura fueron realizadas en primer lugar para los gases puros N₂ y CO₂ sobre la zeolita 13X. En la Figura 4-42a y b se muestra como varía el flujo relativo de los gases puros N₂ y CO₂ en función del tiempo a 25°C y 2 bar de presión.

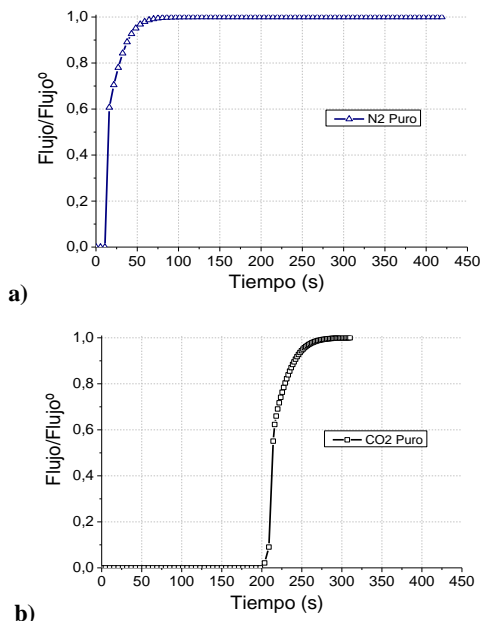


Figura 4-42 Curvas de Ruptura de a) N₂ y b) CO₂ puros a 2 bar y 25°C sobre la zeolita 13X.

El tiempo de ruptura para el N₂ resultó ser muy inferior al del CO₂. El N₂ atraviesa el lecho sin adsorberse prácticamente sobre la zeolita 13X, mientras que el CO₂ es adsorbido en el lecho zeolítico y eluye una vez saturado, por lo que el tiempo de ruptura es mucho mayor que el del N₂. Este hecho se atribuye a que la adsorción de CO₂ se ve favorecida por la presencia de campos electrostáticos en la zeolita 13X, como consecuencia de la presencia de cationes en sus cavidades⁴⁸, lo que conduce a mayores interacciones CO₂/13X y mayor capacidad de adsorción de CO₂.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las cantidades adsorbidas de N_2 y CO_2 puros calculadas a partir de las curvas de ruptura de la Figura 4-42 (0,4 y 3,7 mmol/g respectivamente), ha resultado ser comparables a los reportados en la literatura^{46,47}. Por lo tanto, estos resultados confirman que el sistema experimental empleado mide adecuadamente la capacidad de adsorción en modo dinámico.

A continuación, se procedió a la determinación de las curvas de ruptura para mezclas de gases N_2/CO_2 sobre la zeolita 13X. En la Figura 4-43 se representan las curvas de ruptura en términos del flujo molar normalizado para las mezclas CO_2/N_2 de composición 50/50 y 20/80 a 25°C y distinta presión.

Los resultados obtenidos muestran la forma típica de las curvas binarias de ruptura de equilibrio. En ellos, los valores de flujo relativo (Flujo/Flujo^o) mayores que la unidad para el componente adsorbido débilmente (N_2) se explican porque a medida que ocurre la transferencia de masa, el movimiento del frente de adsorción de CO_2 es más lento en comparación con el frente de adsorción de N_2 . Tan pronto como el CO_2 llega a los sitios de adsorción local, desplaza las moléculas de N_2 adsorbidas, que se suman a las moléculas en la fase fluida que fluye a lo largo de la columna. Esto aumenta la concentración de salida de N_2 con respecto a su concentración de alimentación, manteniéndose hasta el tiempo de ruptura (t_R) del CO_2 . Este comportamiento, conocido como roll-up, indica que existe competencia para la

adsorción de sitios y existe adsorción preferencial de CO_2 sobre N_2 para la zeolita 13X.

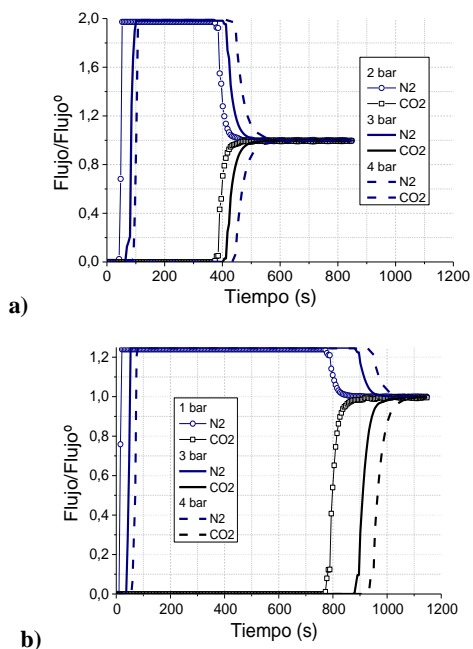


Figura 4-43 Curvas de ruptura CO_2/N_2 para la zeolita 13X a 25°C
a) CO_2/N_2 50/50 y b) CO_2/N_2 20/80.

En el análisis de las curvas de ruptura para ambas proporciones de mezcla (Figura 4-43), se observa que los tiempos de ruptura del CO_2 son mayores para la mezcla CO_2/N_2 (20/80) que para la mezcla CO_2/N_2 (50/50). Esto se debe a que la menor concentración de CO_2 presente en la mezcla, hace que el CO_2 tarde más tiempo en saturar completamente la superficie de la zeolita 13X. Por otro lado, una mayor concentración de CO_2 en la mezcla CO_2/N_2 (50/50) desplaza una mayor proporción de N_2 en

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

un menor tiempo de los sitios de adsorción, observándose que el flujo relativo de N_2 para esta mezcla alcanza un valor de ~ 2 .

4.3.4.2.- Curvas de ruptura para los gases puros sobre las zeolitas Beta e ITQ-29.

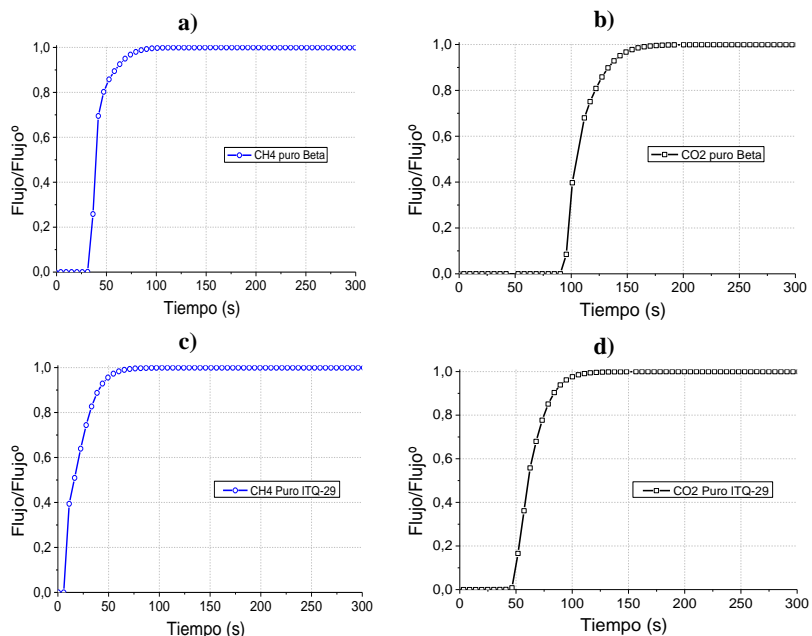


Figura 4-44 Curvas de ruptura de CH_4 y CO_2 puros a 2 bar y $25^\circ C$ sobre las zeolitas a) y b) Beta y c) y d) ITQ-29.

La Figura 4-44 muestra las curvas de ruptura para los gases puros CH_4 y CO_2 sobre las zeolitas Beta e ITQ-29, respectivamente. Estas medidas fueron tomadas a $25^\circ C$ y 2 bar de presión. Es importante mencionar que sería incorrecto comparar las curvas de ruptura entre las zeolitas ITQ-29 y Beta, ya que las cantidades de adsorbente son diferentes (ver Tabla 4-8), y la cantidad adsorbida

de CO₂ y CH₄ depende de la masa de zeolita presente en la columna de adsorción.

Por ello, se han calculado las cantidades adsorbidas por gramo de adsorbente, para los gases puros CO₂ y CH₄ sobre las zeolitas Beta e ITQ-29 a partir de las curvas de ruptura de la Figura 4-44 (ver Tabla 4-9). Adicionalmente, se comparan con los valores de adsorción obtenidos por los gases puros a las mismas condiciones a partir de las isotermas medidas por el método estático volumétrico (ver apartado 4.2.3).

Zeolita	Cantidad adsorbida (mmol/g) Curvas de ruptura		Cantidad adsorbida (mmol/g) (datos experimentales, apartado 4.2)	
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
ITQ-29	2,41	0,57	2,31	0,58
Beta	2,28	0,89	2,11	0,77

Tabla 4-9 Comparación de la cantidad adsorbida para los gases puros CO₂ y CH₄ entre los métodos dinámicos y estáticos (para 25°C y 2 bar).

En la Tabla 4-9 se observa que los valores de las cantidades adsorbidas para los gases puros CO₂ y CH₄ por métodos dinámicos y estáticos son similares para ambas zeolitas. En los dos casos el tiempo de ruptura del CH₄ se alcanza antes que el del CO₂, lo que concuerda con lo mencionado en el apartado 4.2.4.2 acerca de que el CO₂ es más fuertemente adsorbido que el CH₄ para ambas zeolitas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por lo tanto, se puede concluir que el equipo de curvas de ruptura empleado reproduce correctamente los resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción obtenidas por métodos volumétricos y, por consiguiente, se puede utilizar para evaluar la separación de mezclas de gases CO_2/CH_4 sobre las zeolitas Beta e ITQ-29.

4.3.4.3.- Curvas de ruptura para las mezclas de gases CO_2/CH_4 (20/80 y 5/95), sobre la zeolita ITQ-29.

Los equilibrios de adsorción binaria para las mezclas CO_2/CH_4 en proporciones 20/80 y 5/95, sobre la zeolita ITQ-29 se realizaron a 25°C y presiones de 2, 3 y 4 bar.

En la Figura 4-45a se muestra para la mezcla binaria CO_2/CH_4 20/80, que el CH_4 tiene un tiempo de ruptura menor con una zona de transferencia de masa casi vertical. El tiempo de ruptura del CO_2 es mayor que el del CH_4 , pero la zona de transferencia de masa para este último es menos abrupta que la del CH_4 . Este efecto de dispersión del CO_2 es aún más pronunciado para la mezcla CO_2/CH_4 (5/95) (Figura 4-45b), y se acentúa a medida que se aumenta la presión en ambas mezclas lo que podría estar relacionado con un desfavorable intercambio CO_2/CH_4 .

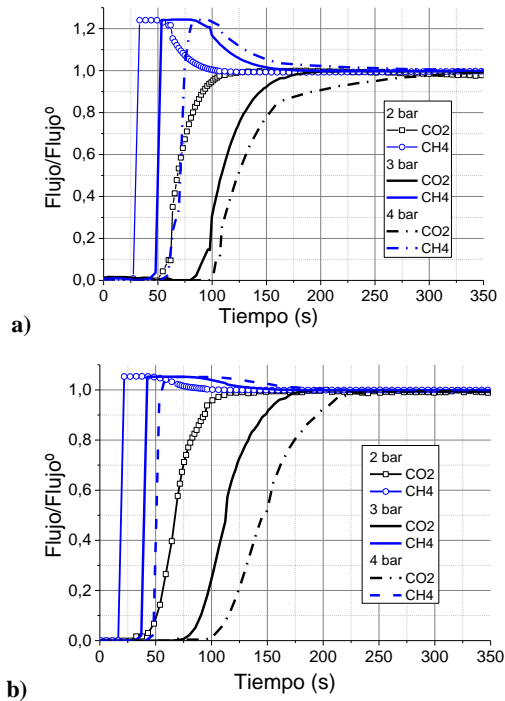


Figura 4-45 Curvas de ruptura CO₂/CH₄ para la zeolita ITQ-29 a 25°C
a) CO₂/CH₄ 20/80 **b)** CO₂/CH₄ 5/95

Es decir, este proceso podría atribuirse a una mayor resistencia a la transferencia de masa del CO₂ sobre el lecho en comparación con el CH₄. Estas amplias zonas de transferencia de masa son indeseables ya que hace al proceso de separación ineficiente y menos selectivo, aumentando los tiempos de separación.

Igualmente, los valores de flujo relativo (Flujo/Flujo⁰) por encima de la unidad para el CH₄ reflejan que el CO₂ está reemplazando al CH₄ en los sitios de adsorción, siendo este efecto mayor en la mezcla 20/80, al tener mayor proporción de CO₂.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.4.4.- Curvas de ruptura para las mezclas de gases CO_2/CH_4 (20/80 y 5/95) sobre la zeolita Beta.

Para la zeolita Beta se han determinado las curvas de ruptura de las mezclas binarias CO_2/CH_4 en proporciones 20/80 y 5/95 a 25°C y presiones de 2, 3 y 4 bar.

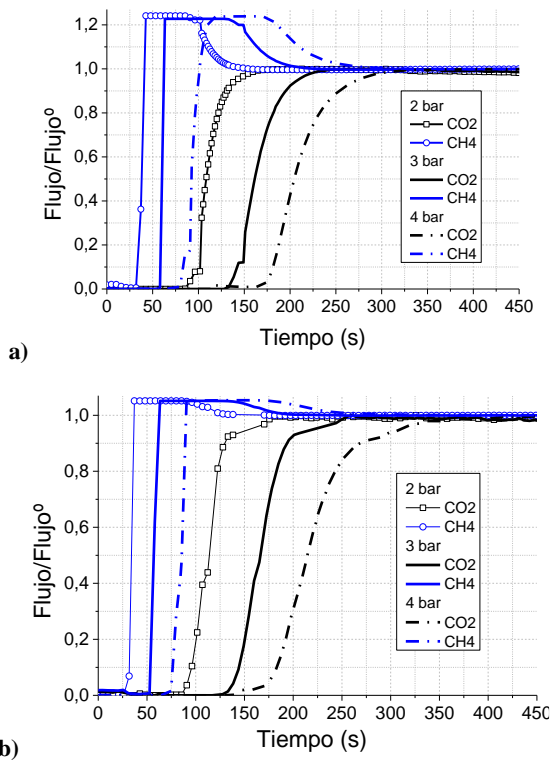


Figura 4-46 Curvas de ruptura CO_2/CH_4 para la zeolita Beta a 25°C
a) CO_2/CH_4 20/80 b) CO_2/CH_4 5/95

En la Figura 4-46a se observan las curvas de ruptura del CH_4 y CO_2 para la mezcla CO_2/CH_4 20/80. El CH_4 se detecta antes en la

salida del lecho, con un tiempo de ruptura mucho menor al tiempo de ruptura del CO₂.

De igual forma que para las zeolitas ITQ-29 y 13X, en el caso de la zeolita Beta una mayor presión en la etapa de adsorción hace que se incremente la presión parcial del CH₄ y CO₂ en la fase gas y, por tanto, la capacidad de adsorción aumenta, así como el tiempo que requiere el frente de concentración para alcanzar la salida del lecho.

Para las curvas de ruptura de la mezcla CO₂/CH₄ con proporción 5/95 (Figura 4-46b), se puede apreciar que la zona de transferencia de masa (entre el punto de ruptura y el de saturación) presenta una anchura mayor con el incremento de la presión, posiblemente debido a una mayor resistencia a la transferencia de materia dentro del lecho. Este efecto es más pronunciado en la zeolita Beta que el observado para la zeolita ITQ-29.

La mezcla CO₂/CH₄ 5/95 solo muestra un pequeño aumento por encima de la unidad en los valores de Flujo relativo (Flujo/Flujo^o), ya que al haber menos CO₂ presente, éste solo puede desplazar una pequeña cantidad de CH₄ del lecho de adsorción.

4.3.5.- Conclusiones parciales

- ✓ En las curvas de ruptura de las mezclas CO_2/N_2 en las proporciones 50/50 y 20/80 para la zeolita 13X, se observa la adsorción preferencial de CO_2 sobre N_2 . El CO_2 es retenido de forma selectiva por la zeolita 13X.
- ✓ La adsorción dinámica de los gases puros CO_2 y CH_4 ha sido evaluada en las zeolitas ITQ-29 y Beta, obteniéndose valores similares por métodos dinámicos y estáticos para estas zeolitas.
- ✓ La zona de transferencia de masa (entre el punto de ruptura y el de saturación) en las curvas de ruptura del CO_2 es menos abrupta que la del CH_4 para las mezclas CO_2/CH_4 20/80 y 5/95 sobre la zeolita ITQ-29. Este efecto es aún más pronunciado para las mezclas binarias CO_2/CH_4 20/80 y 5/95 sobre la zeolita Beta, y se acentúa a medida que aumenta la presión en ambas zeolitas. Estas amplias zonas de transferencia de masa son indeseables ya que disminuyen la selectividad en el proceso de separación.

4.4.- **Referencias bibliográficas:**

1. Ferreira, A. F. P. *et al.* Suitability of Cu-BTC extrudates for propane-propylene separation by adsorption processes. *Chem. Eng. J.* **167**, 1–12 (2011).
2. Sun, M. S., Shah, D. B., Xu, H. H. & Talu, O. Adsorption Equilibria of C 1 to C 4 Alkanes , CO 2 , and SF 6 on Silicalite. *J. Phys. Chem. B* **102**, 1466–1473 (1998).
3. Granato, M. a., Lamia, N., Vlugt, T. J. H. & Rodrigues, A. E. Adsorption equilibrium of isobutane and 1-butene in zeolite 13X by molecular simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 6166–6174 (2008).
4. Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H. and Meier, W. M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* **272**, 437–438 (1978).
5. Baerlocher, Ch., Gramm, F., Massüger, L., McCusker, L.B., He, Z., Hovmöller, S. and Zou, X. Structure of the polycrystalline zeolite catalyst IM-5 solved by enhanced charge flipping. *Science (80-.)*. **315**, 1113–1116 (2007).
6. Gramm, F. *et al.* Complex zeolite structure solved by combining powder diffraction and electron microscopy. *Nature* **444**, 79–81 (2006).
7. Krishna, R., Smit, B. & Calero, S. Entropy effects during sorption of alkanes in zeolites. *Chem. Soc. Rev.* **31**, 185–194 (2002).
8. Denayer, J. F., Souverijns, W., Jacobs, P. A., Martens, J. A. & Baron, G. V. High-Temperature Low-Pressure Adsorption of Branched C 5 –C 8 Alkanes on Zeolite Beta, ZSM-5, ZSM-22, Zeolite Y, and Mordenite. *J. Phys. Chem. B* **102**, 4588–4597 (1998).
9. Bleken, F. *et al.* Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2539–2549 (2011).

10. Krishna, R. & Paschek, D. Molecular simulations of adsorption and siting of light alkanes in silicalite-1. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 453–462 (2001).
11. Smit, B. & Maesen, T. Molecular Simulations of Zeolites : Adsorption , Diffusion , and Shape Selectivity Molecular Simulations of Zeolites : Adsorption , Diffusion , and Shape. *Chem. Rev.* **108**, 4125–4184 (2008).
12. Vlugt, T. J. H. *et al.* Adsorption of linear and branched alkanes in the zeolite silicalite-1. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5599–5600 (1998).
13. Vlugt, T. J. H. & Schenk, M. Influence of framework flexibility on the adsorption properties of hydrocarbons in the zeolite silicalite. *J. Phys. Chem. B* **106**, 12757–12763 (2002).
14. Zhu, W., Kapteijn, F. & Moulijn, J. a. Adsorption of light alkanes on silicalite-1: Reconciliation of experimental data and molecular simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1989–1995 (2000).
15. Chen, H. & Sholl, D. S. Examining the accuracy of ideal adsorbed solution theory without curve-fitting using transition matrix Monte Carlo simulations. *Langmuir* **23**, 6431–6437 (2007).
16. Zhou, Q. Pure component adsorption of methane, ethylene, propylene and carbon dioxide in silicalite. (Cleveland State University, 2013).
17. Mathias, P. M. *et al.* Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **5885**, 2477–2483 (1996).
18. Santori, G., Luberti, M. & Ahn, H. Ideal adsorbed solution theory solved with direct search minimisation. *Comput. Chem. Eng.* **71**, 235–240 (2014).
19. Pan-echeverría, G., Gaumer-araujo, T. & Pacho-carrillo, D. Separación y estabilización de gas y condensados simulation and optimization of a gas separation and

- stabilization plant. *Tecnol. Cienc. Ed.(IMIQ)* **24**, 66–75 (2009).
20. Rios, R. B. *et al.* Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon. *Brazilian J. Chem. Eng.* **30**, 939–951 (2013).
 21. Muñoz Camacho, E. *Ingeniería química*. (UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia , 2013).
 22. Long, J. R. & McDonald, T. M. Cooperative chemical adsorption of acid gases in functionalized metal-organic frameworks. Patente US20170087531 A1. (2017).
 23. Amooghin, A. E., Sanaeepur, H., Pedram, M. Z., Omidkhah, M. & Kargari, A. New advances in polymeric membranes for CO₂ separation. *Polym. Sci. Res. Adv. Pract. Appl. Educ. Asp. A. Méndez-Vilas* 354–368 (2016).
 24. Newpoint, G. <https://www.newpointgas.com/>. *Services, LNG Pretreatment* (2018).
 25. Bayliff, T. A. *et al.* Methods and systems for reducing pressure of natural gas and methods and systems of delivering natural gas. Patente US9625097 B2. (2017).
 26. Wills, J., Oil, T., Company, P. & Shemaria, M. Production of Pipeline Quality Natural Gas With the Molecular Gate™ CO₂ Removal Process. *SPE Prod. Facil.* **19**, 4–8 (2004).
 27. Tagliabue, M. *et al.* Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. *Chem. Eng. J.* **155**, 553–566 (2009).
 28. Moreira, M. A., Ribeiro, A. M., Ferreira, A. F. P. & Rodrigues, A. E. Cryogenic pressure temperature swing adsorption process for natural gas upgrade. *Sep. Purif. Technol.* **173**, 339–356 (2017).
 29. Pellegrini, L. A., Moiola, S. & Gamba, S. Energy saving in a CO₂ capture plant by MEA scrubbing. *Chem. Eng. Res. Des.* **89**, 1676–1683 (2011).
 30. Abdeen, F. R. H., Mel, M., Jami, M. S., Ihsan, S. I. & Ismail, A. F. A review of chemical absorption of carbon

- dioxide for biogas upgrading. *Chinese J. Chem. Eng.* **24**, 693–702 (2016).
31. Iyoki, K., Itabashi, K. & Okubo, T. Progress in seed-assisted synthesis of zeolites without using organic structure-directing agents. *Microporous Mesoporous Mater.* **189**, 22–30 (2014).
 32. Newsam, J. M., Treacy, M. M. J., Koetsier, W. T. & De Gruyter, C. B. Structural characterization of zeolite beta. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **420**, 375–405 (1988).
 33. Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M. J. & Valencia, S. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature* **431**, 287–290 (2004).
 34. Gramlich, V. and Meier, W. M. The crystal structure of hydrated NaA: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure. *Z. Krist.* **133**, 134–149 (1971).
 35. Gies, H. Studies on clathrasils. IX. Crystal structure of deca-dodecasil 3R, the missing link between zeolites and clathrasils. *Z. Krist.* **175**, 93–104 (1986).
 36. Zhu, W., Kapteijn, F., Moulijn, J. a., Den Exter, M. C. & Jansen, J. C. Shape selectivity in adsorption on the all-silica DD3R. *Langmuir* **16**, 3322–3329 (2000).
 37. Garce, S. I., Villarroel-Rocha, J., Sapag, K., Korili, S. A. & Gil, A. Comparative Study of the Adsorption Equilibrium of CO₂ on Microporous Commercial Materials at Low Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 6785–6793 (2013).
 38. Sicar, S. & Cao, D. V. Heat of Adsorption. *Chem. Eng. Technol.* **25**, 945–948 (2002).
 39. Talu, O. Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76–77**, 227–269 (1998).
 40. Akten, E. D., Siriwardane, R. & Sholl, D. S. Monte Carlo Simulation of Single- and Binary-Component Adsorption

- of CO₂, N₂, and H₂ in Zeolite Na-4A. *Energy & Fuels* **17**, 977–983 (2003).
41. Henson, T. L. & Kabel, R. L. On Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J.* **12**, 606–608 (1966).
 42. Krishna, R. & van Baten, J. M. Influence of segregated adsorption on mixture diffusion in DDR zeolite. *Chem. Phys. Lett.* **446**, 344–349 (2007).
 43. Cavenati, S., Grande, C. A. & Rodrigues, A. E. Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 3893–3906 (2006).
 44. Dantas, T. L. P. *et al.* Modeling of the fixed - bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide - nitrogen mixture on zeolite 13X. *Brazilian J. Chem. Eng.* **28**, 533–544 (2011).
 45. Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P. & Poston, J. A. Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon. *Energy and Fuels* **15**, 279–284 (2001).
 46. Cavenati, S. Adsorption equilibrium of Methane, Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolite 13X at high pressures. *J. Chem. Eng. Data* **49**, 1095–1101 (2004).
 47. Ko, D., Siriwardane, R. & Biegler, L. T. Optimization of a Pressure-Swing Adsorption Process Using Zeolite 13X for CO₂ Sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 339–348 (2003).
 48. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.* (Academic, 1999).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.1.- Los parámetros de ajuste de las isothermas de adsorción de los hidrocarburos propano, isobutano, n-pentano y neopentano sugieren la existencia de dos sitios de adsorción energéticamente diferentes en las zeolitas ZSM-5, IM-5 y TNU-9. En concreto, estos sitios corresponderían a los canales y las intersecciones de éstos, lo que explicaría la forma de las isothermas de isobutano y neopentano. Para las zeolitas IM-5 y ZSM-5 las capacidades de adsorción a 25°C y 0.3 bar, en orden decreciente, son las siguientes: propano > n-pentano > isobutano > neopentano. Sin embargo, la cantidad adsorbida por número de carbono es mayor para el pentano que para el propano en ambas zeolitas.

Las características texturales y estructurales hacen que, de entre las zeolitas estudiadas, la zeolita TNU-9 presente una mayor capacidad de adsorción de los hidrocarburos ramificados isobutano y neopentano.

Se ha encontrado a partir de los cálculos para la solución ideal adsorbida (IAST) que, aunque la zeolita TNU-9 adsorba más cantidad de cada uno de los adsorbatos por separado, cuando se tiene una mezcla binaria propano/isobutano en proporción 50/50,

es la zeolita ZSM-5 la que ejerce un mayor efecto tamiz molecular separando mejor esta mezcla, seguida de las zeolitas IM-5 y TNU-9.

5.2.- Se ha desarrollado un método de análisis de adsorción competitiva de los gases CH₄ y CO₂, mediante la combinación de los resultados de las isothermas volumétricas y gravimétricas de mezclas CO₂/CH₄ sobre las zeolitas ITQ-29, Beta y B-DDR.

El análisis de las constantes de afinidad de adsorción según el modelo Toth y Virial y los valores de las constantes de Henry reflejan que existe una adsorción preferencial de CO₂ frente a CH₄ para la zeolita B-DDR sobre las zeolitas ITQ-29 y Beta. Adicionalmente, el calor de adsorción de CO₂ y CH₄ es mayor en la zeolita B-DDR que en las zeolitas ITQ-29 y Beta.

El estudio de adsorción competitiva ha permitido cuantificar la selectividad termodinámica en condiciones de adsorción competitiva para el sistema CO₂/CH₄ en estas zeolitas, obteniéndose la mayor selectividad para la zeolita B-DDR.

Se ha empleado el método IAST para predecir la selectividad en la adsorción competitiva de CO₂/CH₄ a partir de las isothermas de los gases puros. La estimación termodinámica IAST difiere de los resultados experimentales, lo que indica que este método no es

CONCLUSIONES

adecuado para la determinación de la selectividad en procesos de adsorción preferencial sobre los sólidos microporosos estudiados.

5.3.- La adsorción dinámica de las mezclas de CO₂ y CH₄ evaluada a través de sus curvas de ruptura ha sido estudiada en las zeolitas ITQ-29 y Beta. En primer lugar, se ha comprobado que las capacidades de adsorción obtenidas a partir de las curvas de ruptura de los gases puros coinciden con las obtenidas en las isotermas volumétricas, encontrándose valores muy similares por métodos dinámicos y estáticos para estas zeolitas.

Además, se ha confirmado mediante las curvas de ruptura de las mezclas que las zeolitas ITQ-29 y Beta son capaces de separar CO₂ y CH₄. Sin embargo, en el caso de las curvas de ruptura de la zeolita Beta, se encuentra que la zona de transferencia de masa es menos abrupta que en el caso de la zeolita ITQ-29, confirmando que la zeolita Beta es un adsorbente menos eficiente para llevar a cabo la separación de esta mezcla.

RESUMEN

Los procesos de separación de mezclas de hidrocarburos y gases ligeros mediante adsorción selectiva empleando sólidos microporosos son de interés en numerosas aplicaciones industriales. El objetivo de este trabajo se centra en la purificación de productos gaseosos de interés en la industria petroquímica y la separación de mezclas de CH_4/CO_2 para la valorización de gas natural. Se pretende evaluar diferentes métodos sencillos que permitan determinar de forma experimental las isothermas de los gases puros a partir de mezclas, y por tanto evaluar la termodinámica de los procesos de adsorción competitiva de forma rigurosa. También se utiliza el método de cálculo de la teoría de la solución ideal adsorbida (IAST Ideal adsorbed Solution Theory) para estimar la adsorción binaria de los compuestos en una mezcla de gases a partir de las isothermas de los compuestos puros y se compara con los valores experimentales de adsorción competitiva.

En primer lugar, se evalúa la capacidad de diferentes zeolitas de poro medio, ZSM-5, IM-5 y TNU-9, en procesos de separación de mezclas de hidrocarburos ligeros lineales y ramificados (propano, isobutano, n-pentano y neopentano). Se establecen los modelos de ajuste de las isothermas de adsorción, así como las ecuaciones que permiten calcular el calor isostérico de adsorción y el cálculo de la predicción IAST.

RESÚMENES

En un segundo apartado se ha desarrollado un método que, combinando isothermas gravimétricas y volumétricas de mezclas de dos gases de diferente peso molecular, permite obtener las isothermas de cada uno de los adsorbatos por separado. Para ello, se han utilizado mezclas de CO_2 y CH_4 en distintas proporciones y las zeolitas Beta, ITQ-29 y B-DDR como adsorbentes. Se debe tener en cuenta que la zeolita Beta se utiliza como modelo de adsorbente no selectivo y como punto de comparación para las otras zeolitas. La combinación de isothermas volumétricas y gravimétricas permitió calcular la isoterma completa de cada gas en una mezcla binaria durante un proceso de adsorción competitiva. Por otro lado, se ha aplicado el método de cálculo IAST a este mismo caso de estudio. Los resultados obtenidos por ambos métodos no coinciden, especialmente para el caso de la zeolita B-DDR que presenta una adsorción muy preferencial por el CO_2 . Sin embargo, la estimación termodinámica IAST se acerca mucho a los resultados experimentales obtenidos por la zeolita Beta, lo que indica que este método no es adecuado para la determinación de la selectividad en procesos de separación sobre sólidos microporosos en los que hay adsorción preferencial.

En un tercer apartado se presenta el estudio de la adsorción dinámica de mezclas CO_2/CH_4 en condiciones variables de presión y composición a temperatura constante, sobre diferentes zeolitas. Como primera etapa, se llevó a cabo la adsorción dinámica de CO_2 y N_2 sobre la zeolita 13X con el objeto de poner

a punto un nuevo equipo de curvas de ruptura diseñado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), logrando encontrar resultados que están de acuerdo con los publicados en la literatura para esta separación. Adicionalmente, se han evaluado las propiedades de separación de mezclas de gases CO_2/CH_4 por métodos dinámicos sobre las zeolitas Beta e ITQ-29, encontrando que los valores obtenidos para los gases puros CO_2 y CH_4 por métodos dinámicos y estáticos son muy similares para estas zeolitas y que, efectivamente, éstas son capaces de separar mezclas de CO_2 y CH_4 . Sin embargo, en el caso de las curvas de ruptura para las mezclas CO_2/CH_4 sobre la zeolita Beta, se encuentran zonas de transferencia de masa menos abruptas que en el caso de la zeolita ITQ-29, confirmando que la zeolita Beta es un adsorbente menos eficiente para la separación de esta mezcla.

RESUM

Els processos de separació de mescles d'hidrocarburs i gasos lleugers mitjançant adsorció selectiva emprant sòlids microporosos són d'interès en nombroses aplicacions industrials. L'objectiu d'aquest treball se centra en la purificació de productes gasosos d'interès en la indústria petroquímica i la separació de mescles de CH₄/CO₂ per a la valorització de gas natural. Es pretén avaluar diferents mètodes senzills que permeten determinar de forma experimental les isoterms dels gasos purs a partir de mescles, i per tant avaluar la termodinàmica dels processos d'adsorció competitiva de forma rigorosa. També s'utilitza el mètode de càlcul de la teoria de la solució ideal adsorbida (IAST Ideal Adsorbed Solution Theory) per a estimar l'adsorció binària dels compostos en una mescla de gasos a partir de les isoterms dels compostos purs i es compara amb els valors experimentals d'adsorció competitiva.

En primer lloc, s'avalua la capacitat de diferents zeolites de porus mitjà, ZSM-5, IM-5 i TNU-9, en processos de separació de mescles d'hidrocarburs lleugers lineals i ramificats (propà, isobutano, n-pentà i neopentano). S'estableixen els models d'ajust de les isoterms d'adsorció, així com les equacions que permeten calcular la calor isostérico d'adsorció i el càlcul de la predicció IAST.

En un segon apartat s'ha desenvolupat un mètode que, combinant isoterms gravimètriques i volumètriques de mescles de dos gasos de diferent pes molecular, permet obtenir les isoterms de cadascun dels adsorbats per separat. Per a açò, s'han utilitzat mescles de CO_2 i CH_4 en diferents proporcions i les zeolites Beta, ITQ-29 i B-DDR com a adsorbents. S'ha de tenir en compte que la zeolita Beta s'utilitza com a model d'adsorbent no selectiu i com a punt de comparació per a les altres zeolites. La combinació d'isoterms volumètriques i gravimètriques va permetre calcular la isoterma completa de cada gas en una mescla binària durant un procés d'adsorció competitiva. D'altra banda, s'ha aplicat el mètode de càlcul IAST a aquest mateix cas d'estudi. Els resultats obtinguts per tots dos mètodes no coincideixen, especialment per al cas de la zeolita B-DDR que presenta una adsorció molt preferencial pel CO_2 . No obstant açò, l'estimació termodinàmica IAST s'acosta molt als resultats experimentals obtinguts per la zeolita Beta, la qual cosa indica que aquest mètode no és adequat per a la determinació de la selectivitat en processos de separació sobre sòlids microporosos en els quals hi ha adsorció preferencial.

En un tercer apartat es presenta l'estudi de l'adsorció dinàmica de mescles CO_2/CH_4 en condicions variables de pressió i composició a temperatura constant, sobre diferents zeolites. Com a primera etapa, es va dur a terme l'adsorció dinàmica de CO_2 i N_2 sobre la zeolita 13X amb l'objecte de posar a punt un nou equip de corbes de ruptura dissenyat en l'Institut de Tecnologia Química (ITQ),

RESÚMENES

aconseguint trobar resultats que estan d'acord amb els publicats en la literatura per a aquesta separació. Addicionalment, s'han avaluat les propietats de separació de mescles de gasos CO_2/CH_4 per mètodes dinàmics sobre les zeolites Beta i ITQ-29, trobant que els valors obtinguts per als gasos purs CO_2 i CH_4 per mètodes dinàmics i estàtics són molt similars per a aquestes zeolites i que, efectivament, aquestes són capaces de separar mescles de CO_2 i CH_4 . No obstant açò, en el cas de les corbes de ruptura per a les barreges CO_2/CH_4 sobre la zeolita Beta, es troben zones de transferència de massa menys abruptes que en el cas de la zeolita ITQ-29, confirmant que la zeolita Beta és un adsorbent menys eficient per a la separació d'aquesta mescla.

ABSTRACT

The separation processes of hydrocarbons and light gas mixtures by selective adsorption using microporous solids are interesting in numerous industrial applications. The objective of this work focuses on the purification of gaseous products of interest in the petrochemical industry and the separation of CH₄/CO₂ mixtures in order to increase the natural gas' value. The aim is to evaluate different simple methods that allow to determine experimentally the isotherms of pure gases from mixtures, and therefore to evaluate the thermodynamics of competitive adsorption processes in a rigorous way. The Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) calculation method is also used to estimate the binary adsorption of the compounds in a mixture of gases from the isotherms of the pure compounds and it is compared to the values of competitive adsorption experiments.

Firstly, the capacity of different medium pore zeolites, ZSM-5, IM-5 and TNU-9, is evaluated in separation processes of linear and branched light hydrocarbon mixtures (propane, isobutane, n-pentane and neopentane). The adjustment models of the adsorption isotherms are established, as well as the equations that allow to calculate the isotheric heat of adsorption and the calculation of the IAST prediction.

In a second section, a method has been developed that, combining gravimetric and volumetric isotherms of mixtures of two gases of different molecular weight, allows to obtain the isotherms of each of the adsorbates separately. For this, mixtures of CO₂ and CH₄ have been used in different proportions and zeolites Beta, ITQ-29 and B-DDR as adsorbents. It must be taken into account that zeolite Beta is used as a model of a non-selective adsorbent and as a point of comparison for the other zeolites. The combination of volumetric and gravimetric isotherms allowed to calculate the complete isotherm of each gas in a binary mixture during a competitive adsorption process. On the other hand, the IAST calculation method has been applied to this same case study. The results obtained by both methods do not coincide, especially for the case of zeolite B-DDR which presents a very preferential adsorption by CO₂. However, the thermodynamic estimation with IAST is very close to the experimental results obtained by the zeolite Beta, which indicates that this method is not suitable for the determination of the selectivity in separation processes on microporous solids in which there is preferential adsorption.

In a third section we present the study of the dynamic adsorption of CO₂/CH₄ mixtures under variable conditions of pressure and composition at constant temperature, on different zeolites. As a first step, the dynamic adsorption of CO₂ and N₂ was carried out on the 13X zeolite in order to fine-tune the breakthrough curve equipment designed by the Chemical Technology Institute (ITQ),

achieving results that are in accordance with the published results in the literature for this separation. Additionally, the separation properties of CO₂/CH₄ gas mixtures were evaluated by dynamic methods on Beta and ITQ-29 zeolites, finding that the values obtained for pure CO₂ and CH₄ gases by dynamic and static methods are very similar for these zeolites and that, indeed, they are capable of separating mixtures of CO₂ and CH₄. However, in the case of the breakthrough curves for the CO₂/CH₄ mixtures on the Beta zeolite, less abrupt mass transfer zones are found than in the case of the ITQ-29 zeolite, confirming that the Beta zeolite is an adsorbent less efficient for the separation of this mixture.