

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

MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

MEMORIA DEL TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Empleo de materiales porosos como adsorbentes selectivos en la separación de olefinas/parafinas.

Autora:

Antía Pintor Labandeira

Directores:

Susana Valencia Valencia

Fernando Rey García

Tutor experimental:

Eduardo Pérez Botella

30 de julio de 2020



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
LIGANDOS	2
RESUMEN/ABSTRACT	4
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. Contextualización del TFM	6
1.2. Interés de la separación olefinas-parafinas	6
1.3. Diferencias entre olefinas y parafinas	7
1.4. Alternativas a la destilación criogénica	8
1.4.1. Absorción	9
1.4.2. Membranas	10
1.4.3. Adsorción	12
1.5. Zeolitas	15
1.5.1. Separación termodinámica (en equilibrio)	16
1.5.2. Separación cinética (control difusional)	17
1.6. Redes metal-orgánicas (MOFs)	19
1.6.1. Separación termodinámica (en equilibrio)	20
1.6.2. Separación cinética (control difusional)	23
1.7. Otros materiales porosos	24
2. OBJETIVOS	27

3. NUEVOS MATERIALES.....	28
3.1. Zeolitas.....	28
3.2. Redes metal-orgánicas (MOFs)	31
3.2.1. MOFs con selectividad hacia etileno.....	31
3.2.2. MOFs con selectividad hacia etano.....	35
3.3. Otros adsorbentes	45
CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	49
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXO.....	57

ABREVIATURAS

6-FDA: *4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride*

AC: *Active carbon*

CMS: *Carbon molecular sieve*

COF: *Covalent organic framework*

DFT: *Density functional theory*

HCP: *Hyper-crosslinked polymers*

HOFF: *Hydrogen-bonded organic frameworks*

IAST: *Ideal adsorbed solution theory*

IR: *Infrared spectroscopy*

MOF: *Metal-organic framework*

MR: *Member ring*

POP: *Porous organic polymer*

PSA: *Pressure swing adsorption*

PVDC: *Polyvinylidene chloride copolymer*

TSA: *Temperature swing adsorption*

UMS: *Unsaturated metal site*

VSA: *Vacuum swing adsorption*

XPS: *X-ray photoelectron spectroscopy*

ZIF: *Zeolitic imidazolate frameworks*

LIGANDOS

bdc: *1,4-benzenedicarboxylic acid*

bim: *benzimidazole*

bipy: *2,2'-bipyridine*

bta: *benzotriazole*

btc: *benzene-1,3,5-tricarboxylate*

btec: *1,2,4,5-benzene-tetra-carboxylic acid*

dabco: *1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane*

dmbdc: *2,5- dimethylterephthalate*

dobdc: *2,5-dioxido-1,4-benzene-dicarboxylate*

h₄abtc: *3,3',5,5'- azobenzenetetracarboxylic acid*

hceb: *hexakis(4-carboxyphenylethynyl)-benzene*

ndc: *1,4-naphthalenedicarboxylate*

pzdc: *pyrazine-2,3-dicarboxylate*

ted: *triethylenediamine*

tmbdc: *2,3,5,6-tetramethylterephthalic acid*

tpbz: *1,3,5-tri(4-pyridyl)-benzene*

tppy: *2,4,6-tris(4-pyridyl)pyridine*

tpt: *2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine*

RESUMEN/*ABSTRACT*

Olefinas ligeras tales como etileno y propileno son importantes productos primarios de la industria de polímeros, y se obtienen fundamentalmente a partir de craqueo de nafta y alcanos de cadena corta, como etano y propano. Debido a sus propiedades físicas similares, la separación de olefinas y parafinas ligeras, se lleva a cabo empleando tecnologías que implican un gran consumo energético, como es el caso de la destilación criogénica. Por ello, el desarrollo de una vía alternativa más eficiente desde el punto de vista energético para la separación de etano-etileno es de gran interés en la industria petroquímica.

La búsqueda de adsorbentes selectivos que puedan llevar a cabo estos procesos de separación con el mínimo consumo energético posible es de gran relevancia en la actualidad. En este sentido, zeolitas, MOFs y otros materiales porosos poseen las características adecuadas para ello, siendo posible seleccionar el material más apropiado para que se produzca la adsorción preferencial de un componente frente a otro y, como consecuencia, pueda emplearse con éxito en la separación de mezclas.

El objetivo principal del trabajo es realizar una revisión exhaustiva de los materiales porosos existentes con potencial aplicación en la separación de olefinas y parafinas ligeras, concretamente, de la fracción C2. Para ello, se realiza una revisión bibliográfica tanto de los materiales capaces de actuar como adsorbentes selectivos para llevar a cabo estas separaciones como de los distintos mecanismos de separación posibles.

As primary feedstocks in the petrochemical industry, light olefins such as ethylene and propylene are mainly obtained from steam cracking of naphtha and short chain alkanes, such as ethane and propane. Due to their similar physical properties, the separations of light olefins and paraffins, are typically performed by highly energy-intensive cryogenic distillation. So, developing an energy-efficient ethane-ethylene separation process is highly desired for the petrochemical industry.

The search for selective adsorbents that can carry out these separation processes with the minimum energy consumption is of great importance. In this regard, zeolites, MOFs and other porous materials have the right features for it, being possible to select the most appropriate material so that the preferential adsorption of one component over another takes place and, as a consequence, can be used successfully in the separation of mixtures.

The main objective of the work is to carry out an exhaustive review of the existing porous materials with potential application in the separation of light olefins and paraffins, specifically, the C2 fraction. For this purpose, a bibliographic review is carried out both of the materials capable of acting as selective adsorbents to carry out these separations and of the different possible separation mechanisms.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contextualización del TFM

El objetivo inicial del presente trabajo de fin de máster era realizar la síntesis de la zeolita SSZ-45 (ESR-18) y evaluar su utilidad como adsorbente selectivo para su empleo en procesos de separación de mezclas etano-etileno. Debido a la pandemia provocada por el SARS-CoV-2 y causante de la nueva enfermedad infecciosa COVID-19, todas las actividades consideradas no esenciales se han visto interrumpidas, priorizándose el trabajo telemático. Es por ello que se ha redefinido el trabajo de fin de máster para adecuarlo a la nueva situación y, al no poder realizarse los experimentos en el laboratorio, se ha planteado un trabajo de revisión bibliográfica de adsorbentes selectivos para la separación de olefinas-parafinas.

1.2. Interés de la separación olefinas-parafinas

Las olefinas ligeras son importantes materias primas de la industria química y petroquímica. De especial interés son el etileno y propileno, precursores de polietileno y polipropileno, respectivamente, cuya producción anual se sitúa en torno a 200 millones de toneladas y su valor de mercado en 2016 fue de 254.6\$ mil millones, se espera que este siga aumentando y que para finales de 2023 llegue a alcanzar los 475.8\$ mil millones.^[1]

Los principales procesos de producción de olefinas ligeras son el craqueo catalítico, hidro craqueo y deshidrogenación catalítica de parafinas, siendo el más utilizado el craqueo de hidrocarburos C_4 seguido de deshidrogenación. Como resultado de estos procesos se produce una mezcla equimolar de olefinas y parafinas, con pequeñas cantidades de H_2 , CH_4 y C_2H_2 . Para la posterior utilización de las olefinas es necesaria su separación de la corriente gaseosa y su purificación.^[2] La separación de los componentes de las fracciones de hidrocarburos producidas en distintos procesos de craqueo e hidro craqueo se lleva a cabo mediante destilación, proceso de separación que se basa en la diferencia en los puntos de ebullición de los componentes de una mezcla. Sin embargo, la ligera diferencia en el punto de ebullición de olefinas y parafinas de una misma fracción conlleva un encarecimiento considerable del proceso. En la actualidad el proceso industrial mediante el cual se obtienen olefinas con el grado de pureza necesario para su uso en la industria de polímeros es la

destilación criogénica, lo cual requiere temperaturas de hasta 113 K y presiones elevadas (7-28 bar). El gasto energético de esta separación es equivalente al gasto energético anual de Singapur y supone el 0.3% del consumo energético mundial,^[3] de ahí el especial interés en el desarrollo de procesos alternativos de separación que permitan reducir los costes económicos y energéticos. Algunas de las estrategias más estudiadas son el empleo de membranas y adsorbentes porosos tales como zeolitas, carbones porosos y MOFs (Metal Organic Frameworks).^[4]

1.3. Diferencias entre olefinas y parafinas

Las tecnologías de separación aprovechan diversas diferencias entre los componentes olefínicos y parafínicos de las distintas fracciones para llevar a cabo su separación. Además de la pequeña diferencia entre los puntos de ebullición utilizada en la destilación criogénica, las olefinas presentan polarizabilidad y momentos dipolares/cuadrupolares distintos (**Tabla 1**).^[5]

Una diferencia importante desde el punto de vista de la estructura química es el doble enlace de las olefinas, lo que les confiere capacidad para donar electrones π . De este modo, las olefinas pueden actuar como bases de Lewis que interaccionan con ácidos de Lewis tales como metales de transición. En la **Figura 1** se esquematiza la interacción de la olefina con el catión metálico: los electrones π de las olefinas pueden ser aceptados por las vacantes de los orbitales s del metal generando la componente σ del enlace de coordinación. Además, el enlace presenta cierto carácter π , como consecuencia de la retrodonación de electrones desde los orbitales d del catión metálico a los orbitales vacíos π^* de la olefina.^[6]

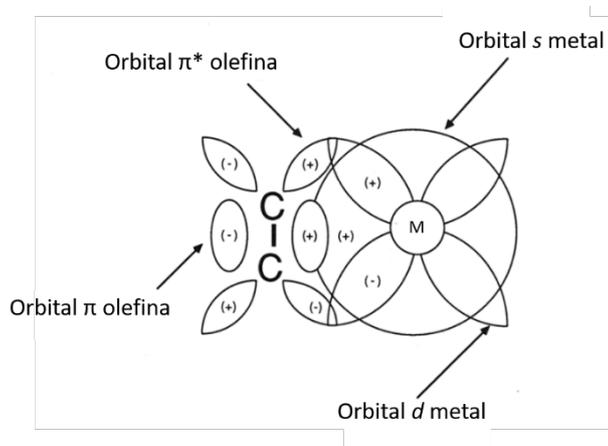


Figura 1. Coordinación catión metálico-olefina.^[6]

Las olefinas y parafinas también presentan velocidades de difusión diferentes en soportes porosos. Generalmente, debido al mayor peso molecular y diámetro cinético de las parafinas, sus velocidades de difusión son menores que las de las correspondientes olefinas. En el caso extremo, si el tamaño de poro es suficientemente pequeño, el impedimento estérico puede llegar a imposibilitar la entrada de la parafina en el poro, pero no la de la olefina, lo que daría lugar a un proceso de tamizado molecular. Por otro lado, debido a la diferencia en los pesos moleculares, las interacciones de van der Waals con los adsorbentes serán mayores para las parafinas, por lo que estas interacciones son otro parámetro importante a considerar para el diseño de adsorbentes selectivos.

Tabla 1. Propiedades físicas de olefinas ligeras interesantes para su separación.^[5]

Compuesto	Punto de ebullición [K]	Diámetro cinético [Å]	Polarizabilidad $\times [10^{25} \text{ cm}^3]$	Momento dipolar $\times [10^{18} \text{ esu cm}]$	Momento cuadrupolar $\times [10^{26} \text{ esu cm}^2]$
C ₂ H ₄	169.42	4.163	42.52	0	1.50
C ₂ H ₆	184.55	4.443	44.3–44.7	0	0.65
C ₃ H ₆	225.46	4.678	62.6	0.366	–
C ₃ H ₈	231.02	4.3–5.118	62.9–63.7	0.084	–

1.4. Alternativas a la destilación criogénica

El diseño de diferentes estrategias propuestas como tecnologías alternativas o complementarias a la destilación criogénica está basado en las diferencias entre olefinas y parafinas expuestas en el apartado anterior. Las principales alternativas que se estudian para la separación de olefinas-parafinas son las tecnologías de absorción, adsorción y membranas.

La absorción es el proceso mediante el cual un compuesto (absorbato), generalmente gaseoso o líquido, es retenido por otro (absorbente), que puede ser sólido o líquido. Se trata de un mecanismo que tiene lugar en la propia matriz del absorbente. En procesos de separación, la mezcla fluida se pone en contacto con el absorbente y uno de sus componentes resulta absorbido preferentemente.

La adsorción se define como un aumento de la concentración de una sustancia (adsorbato) en la interfase entre una fase condensada (adsorbente) y una fase

líquida/gaseosa, debido a fuerzas superficiales. En procesos de separación, la mezcla fluida se pone en contacto con el adsorbente y uno de sus componentes resulta adsorbido preferentemente. Como puede observarse, la diferencia entre absorción y adsorción es sutil y reside en la localización del fenómeno (matriz o superficie, respectivamente).

Una membrana se define como una capa continua formada a partir de un material semipermeable. Su mecanismo de acción en aplicaciones de separación está basado en un proceso de adsorción/absorción reversible, según el cual uno de los componentes de la mezcla fluida pasa a través de la membrana a una mayor velocidad que los otros.

1.4.1. Absorción

Según la definición de la IUPAC, la absorción es el proceso mediante el cual un compuesto (absorbato) es retenido por otro (absorbente)^[7]. Tradicionalmente, los sistemas de absorción química para separación de olefinas-parafinas emplean columnas con disoluciones que contengan cationes de metales de transición, de modo que la olefina interacciona preferentemente con la fase líquida, a través del mecanismo esquematizado en la **Figura 1**, y la parafina permanece en la fase gaseosa.

Un factor importante a tener en cuenta es la electronegatividad del catión metálico, ya que está directamente relacionado con la fortaleza del enlace π . Si la electronegatividad es muy baja la interacción con la olefina no será lo suficientemente fuerte para que la separación se produzca. Sin embargo, si la electronegatividad es muy elevada también lo será la energía necesaria para desorber la olefina tras la separación. Así, se considera que aquellos metales con electronegatividades en el rango 1.6–2.3 como Ag(I) y Cu(I) son los más adecuados para la separación de olefinas-parafinas por este método.^[4,6,8] Como absorbentes se emplean disoluciones acuosas de sales inorgánicas (AgBF_4 o AgNO_3) u orgánicas (CuCF_3COO).

Otra estrategia en torno a la cual ha surgido un interés creciente en los últimos años es el empleo de líquidos iónicos como absorbentes selectivos. Tienen propiedades únicas tales como presión de vapor despreciable, alta estabilidad térmica y posibilidad de modificar el catión o anión para optimizar la interacción con el compuesto a separar.^[2] Por ejemplo, la introducción de Ag^+ como catión mejora la separación de olefinas-parafinas con mismo número de átomos de carbono, pero también conlleva a un mayor gasto energético

provocado por el aumento en la viscosidad. Otra limitación importante que afecta a estos sistemas es la rápida desactivación de los agentes complejantes (Ag^+ , Cu^+) por la presencia de impurezas en la alimentación gaseosa (H_2 , C_2H_2 , H_2S). Para evitarlo es necesario realizar una purificación de la corriente de entrada previa al proceso de absorción, lo que incrementa el coste total del proceso.^[9]

1.4.2. Membranas

Una membrana es, en términos generales, una capa continua formada a partir de un material semipermeable (IUPAC).^[7] El empleo de membranas permite realizar una separación continua de componentes que presenten diferentes permeabilidades a través de la misma. El proceso de separación se inicia con la adsorción y disolución de las moléculas de la corriente gaseosa en la membrana. A continuación, las moléculas difunden a través de la membrana, impulsadas por un gradiente de presión, temperatura o concentración. Por último, se produce la desorción de las moléculas tras atravesar toda la membrana.

La permeabilidad (P_i) de un componente en una membrana se puede expresar como el producto del coeficiente de difusión (D_i) por el coeficiente de solubilidad (S_i)^[10]:

$$P_i = D_i \times S_i \quad (1)$$

Un parámetro relacionado con la permeabilidad y empleado con mayor frecuencia es la permeación, que es igual al cociente de la permeabilidad entre el grosor de la membrana. La selectividad de la membrana viene dada por la relación entre las permeabilidades de los componentes a separar.^[10]

$$\alpha_{1/2} = \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{D_1}{D_2}\right) \times \left(\frac{S_1}{S_2}\right) \quad (2)$$

En general, para que la separación de olefinas-parafinas empleando membranas sea competitiva en términos económicos con la destilación criogénica se necesita una permeabilidad de 1 Barrer (3.35×10^{-16} mol m/m² s Pa, unidades del SI) y una selectividad de 35.^[8] En los últimos años las membranas empleadas para la separación de olefinas y parafinas se pueden dividir en tres grupos en función de su composición: poliméricas, inorgánicas y de matriz mixta. A continuación, se detallan las estrategias más empleadas en el diseño de membranas para la separación de olefinas-parafinas.

1.4.2.1. Membranas poliméricas

Las membranas poliméricas tradicionales, sin transportador, como las celulósicas o de poliimida son muy empleadas debido a su bajo coste y excelente procesabilidad en solución. No obstante, la permeación y selectividad que presentan son insuficientes para su aplicación a gran escala. En general, las olefinas tienen mayores permeabilidades que las correspondientes parafinas. Esto es debido a la presencia del doble enlace, lo que da lugar a su forma rígida y plana y a mayores coeficientes de difusión. Una familia muy estudiada de membranas poliméricas son las poliimidadas fluoradas que emplean 6-FDA (anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)diftálico) como monómero, el principal inconveniente que presentan es la plasticización de las membranas en las condiciones de operación industriales. La plasticización ocurre cuando la membrana se expone a especies muy solubles que provocan el hinchamiento de la matriz polimérica, provocando un aumento de la movilidad del polímero y del volumen libre.

1.4.2.2. Membranas de transporte facilitado

En este caso, la membrana contiene agentes complejantes, concretamente, especies de Ag^+ y Cu^+ , conocidos como sitios activos o transportadores que aumentan la solubilidad de la olefina en la membrana. Sin embargo, la parafina atraviesa la membrana por difusión simple, sin interactuar con estos centros. Se acentúa la diferencia en la permeabilidad de los dos componentes y como consecuencia se aumenta la eficacia de la separación. Dependiendo de si los sitios activos están unidos covalentemente al polímero de la membrana o se mueven a través de ella (encapsulación física del metal) se distinguen las membranas de transportador fijo o móvil, respectivamente. En ambos casos el movimiento de la olefina se produce a favor del gradiente de concentración, pero en las membranas de transportador móvil lo que difunde es el aducto olefina-transportador, mientras que en las de transportador fijo la olefina va avanzando formando y deshaciendo enlaces reversiblemente entre sitios activos consecutivos (**Figura 2**). El principal inconveniente de esta técnica es la inestabilidad del transportador, que suele desactivarse rápidamente por exposición a la luz (fotorreducción) y/o en presencia de H_2 o H_2S ; como consecuencia de esto se produce una pérdida en la selectividad a largo plazo.^[8,10]

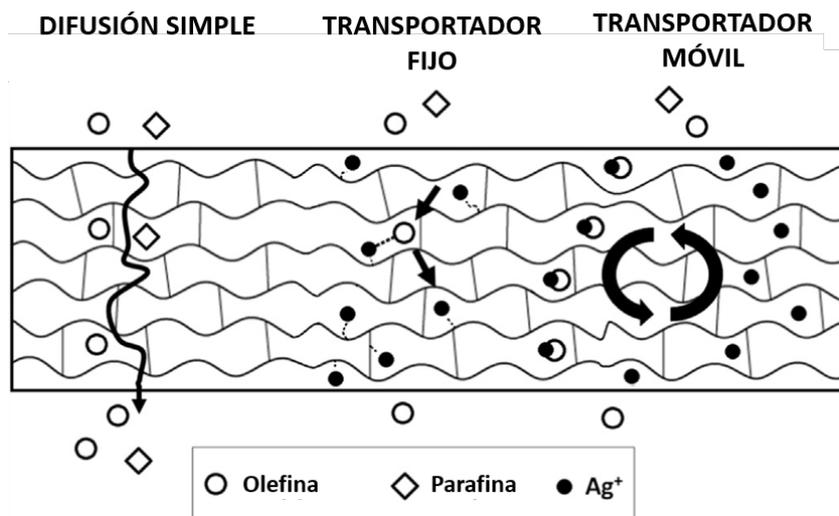


Figura 2. Esquema de los mecanismos de difusión simple, transporte facilitado con transportador fijo y móvil.^[11]

1.4.2.3. Membranas con estructuras porosas

La introducción de estructuras porosas en las membranas permite acelerar la difusión del gas a través de la membrana, y, además, si el diámetro de poro se encuentra entre el tamaño de los dos componentes a separar funcionará como tamiz molecular, esto permitirá el paso a través de la membrana únicamente del componente más pequeño. Otra estrategia para discriminar olefinas y parafinas es por su forma, de manera que solamente moléculas de una determinada geometría puedan atravesar las membranas selectivamente. Los materiales porosos más empleados para la fabricación de este tipo de membranas son zeolitas, MOFs y COFs (Covalent Organic Frameworks), por sus buenas propiedades como adsorbentes selectivos. Los principales problemas que presentan son la dificultad para fabricar membranas sin defectos y de elevada área.^[8] Para vencer dichas limitaciones se han desarrollado membranas formadas por combinación de polímeros tradicionales y materiales porosos, lo que se conocen como membranas de matriz mixta, en las que se aprovecha la facilidad de fabricación de los polímeros y la alta selectividad de los tamices moleculares.

1.4.3. Adsorción

La adsorción se define como un aumento de la concentración de una sustancia disuelta en la interfase, entre una fase condensada y una fase líquida/gaseosa, debido a fuerzas superficiales (IUPAC).^[7] Se trata de un proceso espontáneo y exotérmico, en el que las moléculas de las sustancias a separar (adsorbato) se adhieren a la superficie de una sustancia

sólida (adsorbente) formando una capa muy fina. Los sistemas de adsorción para separación de olefinas-parafinas emplean mayormente materiales sólidos porosos como adsorbentes. Dependiendo de la fuerza de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato se distinguen dos tipos de adsorción, la quimisorción y la fisisorción.

- Quimisorción: es una interacción fuerte, en la que se produce la formación de enlaces químicos, se trata por tanto de un proceso irreversible y específico. Debido a la interacción, el adsorbato y adsorbente se ven modificados químicamente. Los calores de adsorción y las energías de activación de estos procesos suelen ser altos.
- Fisisorción: es una interacción débil, a través de fuerzas de van der Waals y electrostáticas, se trata de un proceso reversible y no específico en el que la naturaleza química de adsorbato y adsorbente no se ven modificadas. Los calores de adsorción son más bajos que en el caso de la quimisorción y, como no hay reacción química la energía de activación es prácticamente nula.

En términos prácticos y de aplicación industrial la fisisorción resulta más interesante que la quimisorción en general, ya que, por ser un proceso reversible, el consumo energético necesario para recuperar el adsorbato de interés y regenerar el adsorbente es menor. Normalmente en materiales porosos la interacción con el adsorbato es mediante fisisorción y, dependiendo del mecanismo que gobierne la separación, diferenciamos varios tipos de procesos, separaciones termodinámicas, cinéticas y por tamizado molecular.

- Separación termodinámica: se produce en situación de equilibrio debido a diferencias en propiedades termodinámicas, concretamente en los calores de adsorción, que refleja la adsorción preferencial de uno de los adsorbatos. Por ejemplo, como las olefinas son más polares que las correspondientes parafinas se adsorben preferentemente en adsorbentes polares tales como la zeolita 4A. Por otra parte, algunos adsorbentes con entornos menos polares adsorben preferentemente la parafina frente a la olefina.^[4] La selectividad termodinámica se calcula a partir de las isothermas de adsorción de los componentes puros, no obstante, para obtener una estimación del comportamiento del adsorbente con una mezcla de los compuestos a separar es necesario emplear modelos teóricos, ya que el proceso de obtención de datos de las isothermas de adsorción de mezclas gaseosas es complejo. De este modo en muchas ocasiones se indica la selectividad

IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory), un modelo termodinámico eficiente que permite estimar la selectividad de mezclas gaseosas binarias o multicomponente a partir de las isothermas de adsorción individuales de los diferentes compuestos.^[12]

- Separación cinética: se lleva a cabo en una situación en la que no se ha alcanzado el equilibrio, no obstante, si los coeficientes de difusión de los compuestos a separar son significativamente diferentes se puede producir la separación. Los adsorbatos con mayores velocidades de difusión se adsorberán más rápido, mientras que aquellos que difundan más lentamente no se adsorben en cantidad considerable en el tiempo que dura el proceso y así se consigue la separación. Normalmente, las olefinas tienen mayores velocidades de difusión que las parafinas.
- Separación estérica o por tamizado molecular: si la apertura de poro es suficientemente estrecha de modo que uno de los componentes no puede penetrar se considera que su velocidad de difusión es nula, por lo tanto, se trata de una separación cinética en su situación más extrema. Materiales que permiten discriminar moléculas por su tamaño se conocen como tamices moleculares.

En los procesos de separación de olefinas-parafinas normalmente el adsorbente está empaquetado en columnas, a través de las cuales se hace pasar el gas. Es necesario realizar una regeneración periódica de los adsorbentes, para liberar las moléculas adsorbidas, por ello, para que el sistema funcione en continuo es necesario tener al menos dos columnas, una en la que se está produciendo el proceso de separación por adsorción y otra regenerándose. Dependiendo de las condiciones de regeneración se conocen los procesos PSA (Pressure Swing Adsorption), VSA (Vacuum Swing Adsorption) en los que se disminuye la presión y TSA (Temperature Swing Adsorption) en los que se aumenta la temperatura.^[13]

Un adsorbente adecuado para su aplicación industrial no sólo debe tener buenas propiedades mecánicas y elevadas capacidades de adsorción, además tiene que mantenerlas durante varios ciclos de adsorción-desorción. Por otra parte, para que el gasto energético no sea muy elevado la regeneración del adsorbente ha de ser sencilla y eficiente.

En las siguientes secciones se comentan algunos de los materiales más destacables dentro de cada grupo de adsorbentes, así como las estrategias más empleadas para mejorar las propiedades de adsorción y separación.

1.5. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, es decir, poseen un sistema de poros ordenado y de dimensiones moleculares. Su estructura está formada por tetraedros TO_4 (donde $T = Si, Al$) que comparten vértices, siendo su estequiometría TO_2 . La presencia de átomos trivalentes en coordinación tetraédrica con el oxígeno da lugar a una red cargada negativamente. Esta carga negativa suele ser compensada con cationes extrarreticulares, inorgánicos u orgánicos, que se ubican en los poros. Además de silicio y aluminio, hay otras especies que pueden estar en el centro de los tetraedros, ya sean tetravalentes (Ge, Ti) o trivalentes (Ga, B, Fe). Por otro lado, se conocen análogos estructurales de zeolitas, como son los aluminofosfatos y silicoaluminofosfatos.

Según el número de tetraedros que forman la apertura de los poros, las zeolitas se clasifican en:

- Zeolitas de poro pequeño: apertura delimitada por anillos de 8 tetraedros.
- Zeolitas de poro medio: apertura delimitada por anillos de 10 tetraedros.
- Zeolitas de poro grande: apertura delimitada por anillos de 12 tetraedros.
- Zeolitas de poro ultragrande: apertura delimitada por anillos de más de 12 tetraedros.

La porosidad y la reactividad química (ácido-base, redox) aportada por su estructura y composición ha hecho de estos materiales unos excelentes adsorbentes, catalizadores y/o intercambiadores iónicos para determinadas aplicaciones desde que comenzó su producción industrial en la década de 1950.^[14] Son materiales ampliamente empleados en la industria debido a la posibilidad de sintetizarlos a partir de materias primas de uso común y a la disponibilidad comercial de una cantidad considerable de estructuras a un precio competitivo. Poseen una excelente estabilidad estructural, química y térmica. Son materiales muy versátiles química y estructuralmente y pueden emplearse como adsorbentes para llevar a cabo separaciones termodinámicas, cinéticas y de tamizado molecular.

1.5.1. Separación termodinámica (en equilibrio)

Al incorporar Al en la red de la zeolita se genera un defecto de carga (sustitución conceptual de Si^{4+} por Al^{3+}) que es compensado por la presencia de cationes metálicos en el interior de los poros, como resultado de lo cual se genera un entorno de elevada polaridad. El etileno y propileno tienen momentos cuadrupolares y dipolares mayores que las correspondientes parafinas, respectivamente, por lo que la interacción de la olefina con zeolitas catiónicas será más fuerte que la de la parafina.

Tres familias muy estudiadas de zeolitas catiónicas para la separación de etano-etileno y propano-propileno son las de tipo A, X e Y, teniendo la primera estructura LTA y las otras FAU.^[15] Para mejorar las propiedades adsorbentes de las zeolitas para una determinada aplicación una estrategia muy empleada es intercambiar los cationes de compensación de carga mediante intercambio iónico. Con esto se consigue alterar la densidad de carga en el interior del poro, lo cual afectará a la interacción zeolita-adsorbato, y, además, se puede modificar el tamaño de poro. Por ejemplo, el intercambio del catión monovalente Na^+ de la zeolita 4A (llamada así por su tamaño de poro, 4 Å) por el catión divalente de Ca^{2+} da lugar a la zeolita 5A, cuyo diámetro de poro es de 5 Å.^[15] El intercambio de Na^+ por Li^+ en la zeolita 13X incrementa la capacidad de carga de propano y propileno, sin afectar a la cinética de adsorción, mientras que si se intercambia por Ca^{2+} se consigue un aumento de la selectividad en la separación de etano-etileno, debido a una mayor interacción del doble enlace del etileno con el catión divalente.^[16]

Siguiendo la misma estrategia de intercambio catiónico se pueden incluir especies de Ag(I) y Cu(I) para aumentar la interacción de la olefina con el adsorbente mediante interacciones π . La zeolita 13X intercambiada con Ag^+ (AgX) se estudió para la separación de etano-etileno, observándose que el calor de adsorción de etileno en la zeolita AgX es mayor que en la zeolita 13X, lo que demuestra la mayor interacción de la olefina con la zeolita intercambiada.^[17] Como se ha mencionado anteriormente, el principal problema del dopaje con Ag^+ es la rápida desactivación por reducción en presencia de venenos como H_2 , que acompañan a la corriente de alimentación. Además de Ag^+ se ha intercambiado la zeolita Y con Cu^+ para evaluar su aplicación en la separación de etano-etileno, logrando una interacción más fuerte con la olefina en el rango de bajas presiones y también un aumento de las capacidades de adsorción a altas presiones.^[18]

Otro grupo de materiales microporosos con potenciales aplicaciones en separación de olefinas-parafinas son titanosilicatos microporosos, que en lugar de tetraedros de aluminio como las zeolitas comunes tiene octaedros de titanio (TiO_8). Un ejemplo es la familia ETS-10, que tiene cationes Na^+ para compensar la carga.^[4]

Mediante separaciones termodinámicas empleando materiales zeolíticos se pueden obtener selectividades en torno a 5-8, y se puede mejorar por intercambio catiónico de Ag^+ o Cu^+ . No obstante, esta estrategia conlleva un aumento del gasto energético por regeneración del adsorbente y recuperación de la olefina, que suele ser el producto de interés. Además, cuanto más drásticas sean las condiciones de regeneración mayor probabilidad de que se produzca la oligomerización de la olefina en la etapa de desorción.^[19,20] Por eso, recientemente se ha puesto mayor empeño en el estudio de adsorbentes cinéticamente selectivos.

1.5.2. Separación cinética (control difusional)

Es posible llevar a cabo una separación cinética de dos o más compuestos siempre que sus coeficientes de difusión en el adsorbente sean suficientemente distintos. Las zeolitas más apropiadas para la separación cinética de hidrocarburos ligeros son las de tamaño de poro pequeño.

La zeolita 5A (de poro pequeño) además de separar propano-propileno por afinidad, como se ha visto en el apartado anterior, puede discriminar ambas moléculas por su coeficiente de difusión. Para separar etano de etileno la zeolita 4A es más apropiada que la 5A por su menor tamaño de poro, no obstante, la selectividad obtenida no es lo suficientemente elevada para su aplicación práctica (**Figura 3**).^[15] Lo que sugieren estos estudios es que tanto en separaciones termodinámicas como cinéticas es la olefina la que interacciona mayormente con las zeolitas 4A y 5A, por lo que ambas estrategias se podrían combinar para mejorar el rendimiento de la separación.^[4]

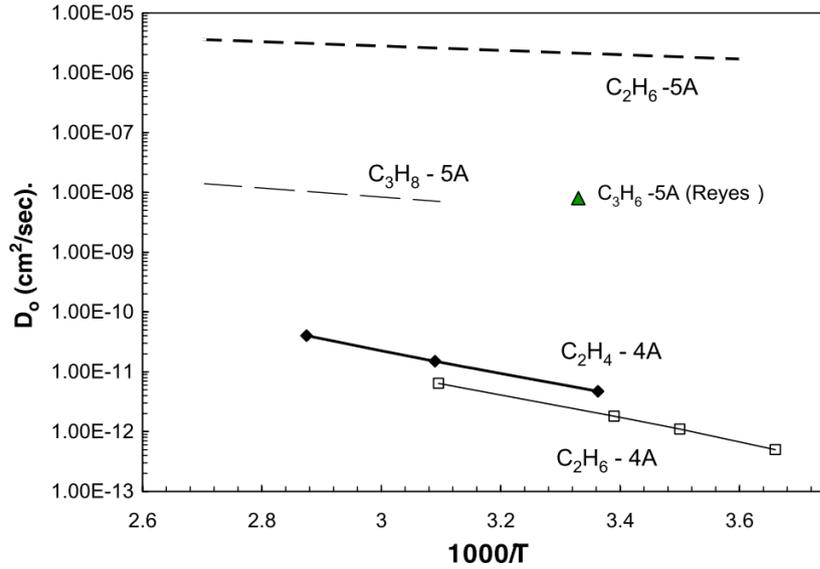


Figura 3. Coeficientes de difusión de propano-propileno en la zeolita 5A y etano-etileno en la zeolita 4A.^[15]

Las zeolitas tienen algunas ventajas sobre otros materiales, en términos de estabilidad físicoquímica. Por ejemplo, zeolitas de composición puramente silíceas, sin Al, resultan interesantes para la separación de olefinas ligeras, debido a que la ausencia de acidez y polaridad de la red evitan su oligomerización y aumenta el tiempo de vida útil del adsorbente.^[21,22,23] Zeolitas con potencial aplicación para la separación de propano-propileno son las zeolitas ITQ-29, ITQ-12, Si-CHA e ITQ-32, todas ellas pura sílice y con tamaños de poro pequeño.^[13] La selectividad cinética calculada a partir de la relación entre los coeficientes de difusión de propano y propileno en la zeolita ITQ-12 es 9500 (se considera que para que una separación sea efectiva esta relación debe ser superior a 50)^[24] a 303 K, en Si-CHA la difusión de propileno es 43000 veces más rápida que la de propano y en la zeolita ITQ-32 la constante de difusión del propileno es tres órdenes de magnitud mayor que la del propano. Para la separación de etano-etileno con la zeolita ITQ-55, también pura sílice y de poro pequeño, la selectividad cinética obtenida a 385 K es de 50, la más alta de los materiales porosos no iónicos.^[25] La zeolita ITQ-55 tiene una estructura ultramicroporosa, con tamaño de poro tan pequeño que no adsorbe N₂ ni Ar, por lo que no se esperaría que fuese útil para separar moléculas de mayor tamaño. No obstante, se trata de un material con flexibilidad estructural, y en presencia de etileno aumenta su tamaño medio de poro (de 2.38 a 3.08 Å) (Figura 4). Como consecuencia, es posible la difusión de ambos componentes en el interior de la estructura, siendo la del etileno superior a la del etano.

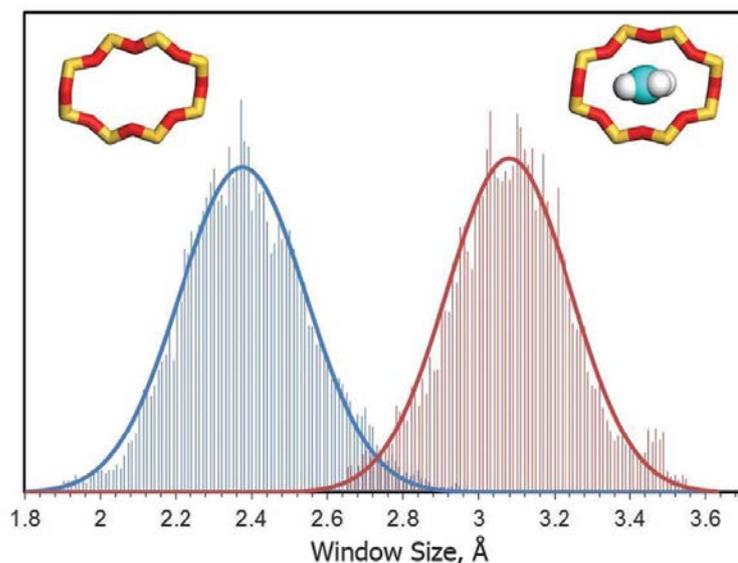


Figura 4. Distribuciones de la apertura mínima de poro para la zeolita ITQ-55 en ausencia de etileno (izquierda) y en presencia del mismo (derecha).^[25]

A pesar de los resultados prometedores obtenidos con materiales zeolíticos puramente silíceos, los costes de producción son mayores que los de los aluminosilicatos convencionales, lo cual limita su aplicación industrial.

1.6. Redes metal-orgánicas (MOFs)

Las redes metal-orgánicas, conocidas como MOFs por sus siglas en inglés (Metal Organic Frameworks), son sólidos porosos cristalinos formados por una red de iones metálicos (o agregados, también conocidos como clusters, en inglés) conectados mediante enlaces de coordinación a moléculas orgánicas polidentadas que actúan como espaciadores. En los últimos años se ha puesto un gran esfuerzo en el diseño y desarrollo de nuevos MOFs para su aplicación en procesos de separación de hidrocarburos ligeros. Esto se debe a la posibilidad de modificar con mucha precisión la topología de la red y el tamaño de poro cambiando el ligando o el metal. Además, estos materiales poseen un área superficial y volumen de poro muy elevados.

Los mecanismos que rigen las separaciones de olefinas-parafinas en MOFs son similares a los de zeolitas. Además, algunos MOFs adsorben preferentemente la parafina frente a la olefina, mientras que las zeolitas, en su mayoría, son selectivas hacia la olefina.

1.6.1. Separación termodinámica (en equilibrio)

1.6.1.1. Selectividad hacia la olefina

Muchas de las separaciones más efectivas de olefinas-parafinas en MOFs se basan en diferencias de afinidad por el adsorbente. En este sentido, el diseño de MOFs con centros metálicos insaturados, UMS por sus siglas en inglés (Unsaturated Metal Sites), es una táctica muy empleada para el diseño de adsorbentes con selectividad hacia la olefina.

El primer ejemplo de MOF con UMS aplicado a la separación de etano-etileno es $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, también conocido HKUST-1, formado por dímeros de Cu(II) en los cuales cada átomo de Cu está coordinado con 4 átomos de O de los ligandos btc (benzene-1,3,5-tricarboxylate). Tras la activación térmica del material, por deshidratación, se generan centros de Cu(II) coordinativamente insaturados, capaces de interactuar preferentemente con el etileno, lo cual se refleja en las isothermas de adsorción.^[26] Cálculos teóricos indican que el etileno se une con mayor fuerza que el etano como resultado de enlaces de hidrógeno con los átomos de O más fuertes, además de una mayor interacción electrostática con los átomos de Cu de la red. No obstante, el cálculo de los calores isostéricos de adsorción de ambas moléculas a bajo recubrimiento revela que la diferencia entre ambos es de tan sólo 3 kJ mol^{-1} , insuficiente para obtener una selectividad elevada. También se ha estudiado su funcionamiento para la separación de propano-propileno, obteniéndose resultados similares a los vistos con la fracción C2, aunque con selectividades ligeramente superiores, entre 3 y 4.^[27]

Otro ejemplo de MOF que también ha sido estudiado para la separación de propano-propileno es el MIL-100(Fe), formado por trímeros de hierro unidos con el ligando btc. Los centros metálicos parcialmente insaturados Fe(II) se generan por activación a vacío y elevada temperatura (423-523 K), e interactúan con el propileno por retrodonación de electrones π . A 313 K la selectividad calculada a partir de experimentos de curvas de ruptura es igual a 29, sin embargo, la presión de trabajo es muy baja, tan sólo 2.5 kPa, y al aumentar a 5 kPa disminuye a 18, que sigue siendo más de tres veces superior a la obtenida con HKUST-1.^[28]

Una familia muy popular de MOFs es la M-MOF-74 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) también conocida como $\text{M}_2(\text{dobdc})$ (dobdc = 2,5-dioxido-1,4-benzene-dicarboxylate) o CPO-27-M. Todos tienen una densidad elevada de centros metálicos insaturados, por lo que adsorben preferentemente etileno y propileno. Además, todos tienen mayor selectividad para la fracción C3 que para la C2. Los mejores resultados de selectividad IAST (para mezclas equimolares) se obtuvieron con Fe-MOF-74, entre 13 y 18, para la separación de etano-

etileno, y con Mn-MOF-74 selectividad de 24 para propano-propileno. A pesar de las buenas selectividades y capacidades de adsorción, esta serie de materiales presentan dos limitaciones importantes para su aplicación práctica; la primera es la fuerte interacción con la olefina, lo cual incrementa el coste de regeneración del adsorbente, la segunda, y más importante, es la rápida desactivación por humedad.^[29]

Modificando el ligando se pueden mejorar las propiedades electrónicas de los centros metálicos, fortaleciendo la interacción olefina-MOF. Siguiendo esta estrategia se obtienen isómeros estructurales de los MOF-74, denominados $M_2(m\text{-dobdc})$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$). El isomorfo de Fe es el que presenta mayor selectividad IAST (**Figura 5**) en condiciones moderadas (1 bar y 298 K) tanto para la separación de etano-etileno (56) como propano-propileno (73).^[30]

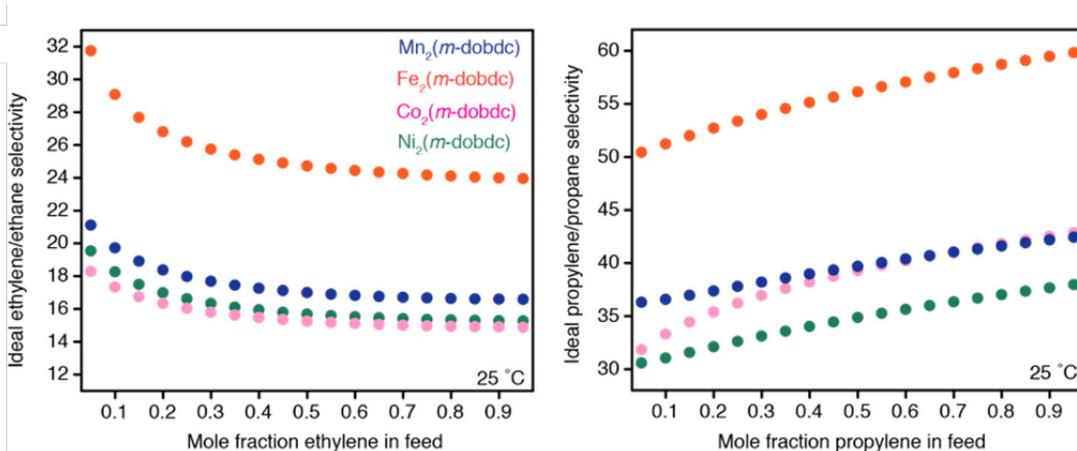


Figura 5. Selectividad IAST de los isómeros $M_2(m\text{-dobdc})$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) para la separación de etano-etileno (izquierda) y propano-propileno (derecha).^[30]

Otra alternativa para aumentar la interacción con la olefina es la introducción de agentes π -complejantes, Ag(I) y Cu(I), ya vista en la sección de zeolitas. El MOF Cr-MIL-101-SO₃Ag se caracteriza por la inmovilización de Ag(I) en los grupos sulfónicos, las selectividades IAST obtenidas (a 303K y 100 kPa) para la separación de etano-etileno y propano-propileno son elevadas, 16 y 32, respectivamente.^[31] Los calores isostéricos de adsorción de ambas olefinas superan los 100 kJ mol⁻¹, reflejando la fortaleza de la interacción con el adsorbente, lo cual podría ser un inconveniente en la etapa de regeneración al tiempo que aumenta la posibilidad de oligomerización. Siguiendo una estrategia similar, en el MOF MIL-101(Cr) se mejoró la selectividad etano-etileno de 2 a 16.5 mediante la adición de nanopartículas de CuCl en los poros.^[32] A pesar de las buenas selectividades, la producción de estos materiales en cantidades industriales está limitada por la toxicidad del Cr y los requerimientos de seguridad asociados.^[4,29]

Uno de los MOFs que presenta mayores selectividades IAST para la separación etano-etileno es NOTT-300 (48.7) que, a diferencia de los vistos hasta ahora, no interacciona con el etileno a través de UMS ni agentes complejantes, sino a través de interacciones supramoleculares. Mediante análisis estructural y simulaciones teóricas (DFT) se observa que el etileno interacciona con NOTT-300 a través de la formación de enlaces de hidrógeno débiles con las unidades Al-OH. Dichos enlaces se ven reforzados por interacciones π del doble enlace del etileno con los anillos aromáticos de los ligandos. Con el etano no se produce ninguna de estas interacciones, y como resultado su afinidad por el MOF es mucho menor que la del etileno.^[33]

1.6.1.2. Selectividad hacia la parafina

En general, en los procesos de separación olefinas-parafinas resulta de interés recuperar la olefina, por su interés en la industria de polímeros. En los procesos con selectividad hacia la olefina el primer componente en salir de la columna es la parafina, porque se queda menos retenida y la olefina se recupera posteriormente en la etapa de regeneración del adsorbente. Debido a la presencia de pequeñas cantidades de la parafina no adsorbida en la fase móvil se produce la contaminación de la fase olefínica recuperada, de modo que la pureza más alta que se puede alcanzar en un ciclo de adsorción-desorción es del 99%, y son necesarios al menos cuatro ciclos para obtener el 99.95% de pureza requerida por el reactor de polimerización.^[34]

El primer material microporoso descrito que muestra una adsorción preferencial de etano y propano frente a etileno y propileno es ZIF-7, un ejemplo de MOF con flexibilidad estructural. Al superarse una presión umbral de alguno de los componentes a separar se produce la apertura de la red, y las moléculas de dicho componente difunden a través de los poros. La presión umbral de las parafinas es menor que la de las correspondientes olefinas, por lo tanto, hay un margen de presiones en el que el etano puede difundir a través de los poros, pero el etileno no, hasta que alcance su presión umbral. La diferencia en las presiones umbrales se debe a la formación de un complejo de adsorción del alcano con los ligandos bim (bim = benzimidazole) del ZIF-7, que bloquea los poros inhibiendo la entrada de otros gases.^[35]

Los mejores resultados para la separación de etano-etileno, en términos de selectividad, se han descrito para MAF-49, un MOF ultramicroporoso con dimensiones de poro del orden de los diámetros cinéticos de etano y etileno. La separación se basa en la diferencia en la cantidad de interacciones supramoleculares de los dos compuestos con los grupos

funcionales electropositivos y electronegativos de la superficie del poro. Con el etano se forman 3 enlaces de hidrógeno fuertes, mientras que con el etileno sólo dos y estos son más débiles. La selectividad IAST (9) es la más elevada de todos los MOFs con selectividad hacia etano.^[29]

También para la separación de etano-etileno con el MOF Ni(bdc)(ted)_{0.5} (bdc = 1,4-benzenedicarboxylic acid; ted = triethylenediamine) se consiguen selectividades IAST alrededor de 2, y la capacidad de adsorción de etano es de 6.93 mmol g⁻¹ a 273 K y 100 kPa.^[36] Aunque ligeramente inferiores, en el mismo rango se encuentran las selectividades obtenidas con IRMOF-8 y PCN-250.^[37,38] Mejores resultados se obtienen con el MOF Cu(Qc)₂, con selectividades que doblan las anteriores. Esto se debe a la interacción del etano con mayor número de ligandos de la red respecto al etileno, provocada por un cambio conformacional inducido por la presencia del primero.^[39]

1.6.2. Separación cinética (control difusional)

La separación cinética de etano-etileno y propano-propileno se puede conseguir con MOFs cuyas dimensiones de poro sean comparables a los diámetros cinéticos de los compuestos a separar.

Una familia de MOFs muy estudiada para este tipo de separaciones son los ZIFs (Zeolite Imidazolate Frameworks), formados por el anclaje de cationes divalentes como Zn²⁺ o Co²⁺ a través de ligandos derivados del imidazol. En el ZIF-8 bajo condiciones de equilibrio no se observan diferencias significativas entre las capacidades de adsorción de propano y propileno, además, sus calores isostéricos de adsorción son similares, lo cual impide que se pueda llevar a cabo la separación termodinámica de propano-propileno con este material. Sin embargo, a partir de los estudios de difusión de ambos componentes por separado, se deduce que la separación cinética podría ser posible, ya que la relación entre las velocidades de difusión del propileno/propano es 125. Debido a esto el ZIF-8 es uno de los MOFs más estudiados para la fabricación de membranas de matriz mixta para la separación de propano-propileno.^[35]

Se incluyen también en este apartado los MOFs con propiedades de tamiz molecular, permitiendo el paso de tan sólo uno de los componentes a separar. Por ejemplo, el MOF NbOFFIVE-1-Ni (también conocido como KAUST-7) tiene un tamaño de poro que impide la

difusión de propano al tiempo que permite la del propileno, tal como se puede observar en las isotermas de adsorción de cada componente y los experimentos de curvas de ruptura (Figura 6).^[40]

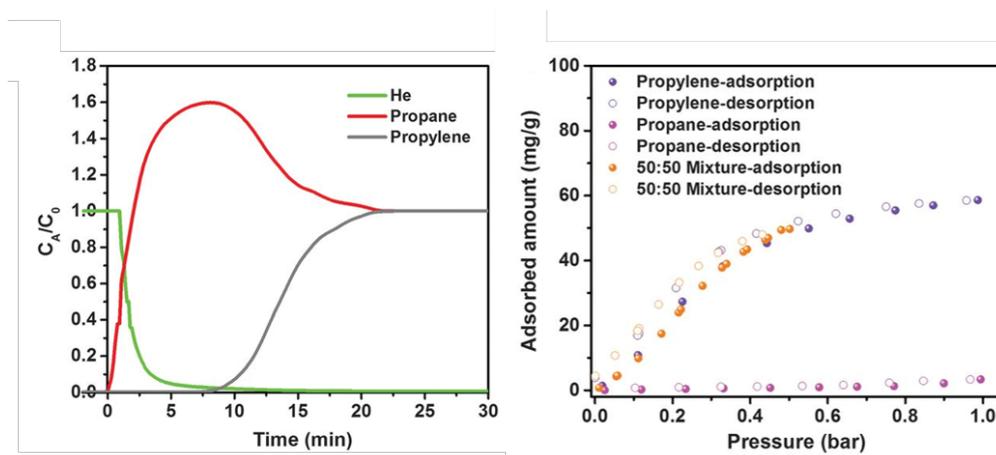


Figura 6. Experimentos de curvas de ruptura (izquierda) para una mezcla equimolar de propano-propileno a 298 K y 1 bar (izquierda) e isotermas de adsorción de los componentes por separado (derecha).^[40]

Para la separación de etano-etileno destacan los resultados obtenidos con los MOFs Mg-gallate y UTSA-280, ambos con potencial aplicación práctica por su elevada estabilidad frente a la humedad y posibilidad de escalar su producción a cantidades industriales en condiciones moderadas.^[41,42]

1.7. Otros materiales porosos

Aunque los resultados más prometedores se han obtenido con zeolitas o MOFs, recientemente se han producido avances en el desarrollo de otros materiales porosos para la separación de olefinas-parafinas de la fracción C2 y C3.

Los polímeros orgánicos porosos (POPs) son materiales amorfos con porosidad y áreas superficiales elevadas. Además, tienen buena estabilidad química y su producción se puede escalar a niveles industriales con reacciones en cascada (“one-pot”). Para obtener valores de selectividad competitivos con otros adsorbentes es necesario incluir agentes complejantes, Ag(I) o Cu(I). Siguiendo esta estrategia se obtiene PAF-1-SO₃Ag, mejorando tanto la capacidad de adsorción de etileno como la selectividad, que aumenta de un valor de 0.88 obtenido con PAF-1-SO₃H a 27 con PAF-1-SO₃Ag.^[43]

Los HOFs (Hydrogen-bonded Organic Frameworks) son redes formadas por interacciones intermoleculares, a través de enlaces de hidrógeno, entre moléculas orgánicas. La ausencia de enlaces más fuertes origina su estabilidad reducida, muchas estructuras se colapsan en ausencia de disolvente o a temperaturas elevadas. La principal ventaja de los HOFs aplicados a procesos de separación de gases es la posibilidad de regenerar el adsorbente por simple recristalización. El primer HOF estable fue sintetizado en el año 2010,^[44] lo que indica que la investigación de estos materiales está en sus primeras etapas de desarrollo, especialmente en la aplicación de separación de olefinas y parafinas ligeras. El primer ejemplo de HOF estable, con potencial aplicación para la separación de etano-etileno es el HOF-4. Adsorbe preferentemente etileno frente a etano, con una selectividad IAST de 14 (a temperatura ambiente y 1 bar), comparable a la obtenida con otros materiales como MOF-74 y ETS-10 (Figura 7).^[45]

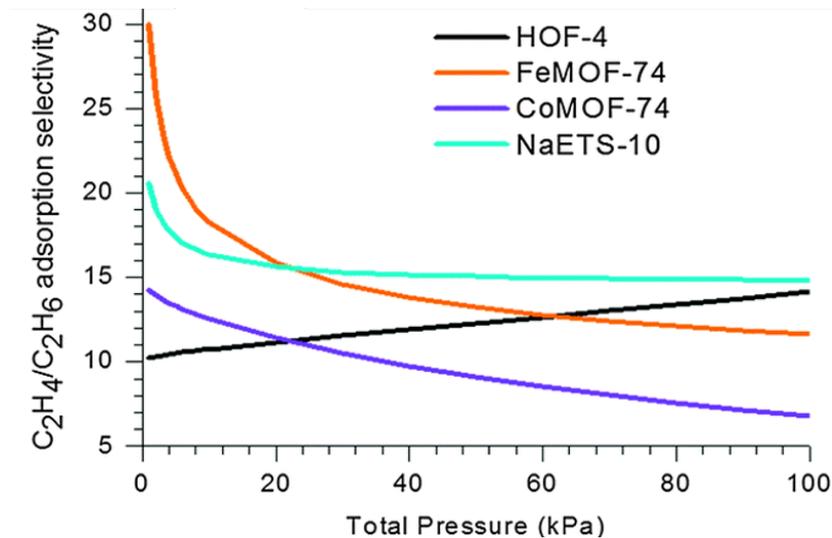


Figura 7. Comparación de selectividad IAST de HOF-4 con FeMOF-74, CoMOF-74 y NaETS-10.^[45]

El último grupo de materiales porosos con potencial aplicación para la separación de olefinas-parafinas ligeras son los carbones porosos, dentro de los cuales se distinguen dos grandes grupos: 1) carbones activos (AC), en los que la separación se produce por diferencias en la afinidad de olefina y parafina, y 2) tamices moleculares carbonosos (CMSs), que discriminan ambas moléculas por su tamaño.^[4]

Del primer grupo destaca el material denominado CMK-3, con el que se obtiene una selectividad elevada para la separación de etano-etileno. Contiene CuCl en la matriz para aumentar la interacción con etileno, tal como refleja el calor isostérico de adsorción que es

superior a 50 kJ mol^{-1} .^[46] El mismo efecto se consigue dopando carbón activo comercial con CuCl_2 , posteriormente activado por reducción con H_2 para obtener CuCl/AC . Un ejemplo en el que se adsorbe etano preferentemente es CPDA@A-ACs , obtenido por la deposición de dopamina sobre la superficie del carbón activo.^[47]

Los tamices moleculares carbonosos se obtienen por pirólisis de precursores orgánicos tales como resinas catiónicas, PVDC (polyvinylidene chloride copolymer), polidopamina, glucosa y asfalto, entre otros. Distintos trabajos independientes indican que tanto la temperatura de pirólisis como la cristalinidad del precursor son factores clave en el tamaño de poro efectivo y el volumen de microporo de los CMSs.^[48,49,50] Para la separación de etano-etileno podrían emplearse los materiales CMS-18 y C-PDA, siendo el primero selectivo al alqueno y el segundo al alcano.

2. OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

- Realizar una búsqueda bibliográfica de los materiales porosos desarrollados en los dos últimos años (2019-2020) para su uso en procesos de separación de etano-etileno. La búsqueda se centra en los dos últimos años ya que existe un artículo de revisión publicado a principios de 2019 que aporta la información anterior.^[4]
- Analizar desde un punto de vista crítico la eficacia de los diferentes materiales en la separación de etano-etileno a partir de los datos de selectividad y capacidad de adsorción reportados, así como su potencial aplicación práctica.

3. NUEVOS MATERIALES

En los últimos años se han descrito materiales de naturaleza variable para su aplicación en procesos de separación de etano-etileno, incluyendo zeolitas, carbones microporosos, HCPs (Hyper-Crosslinked Polymers), HOFs y MOFs, siendo este último grupo en el que mayor esfuerzo se ha invertido con mucha diferencia respecto a los demás. Los datos de los diferentes adsorbentes están recopilados en las **Tablas 3 y 4** del Anexo.

3.1. Zeolitas

A pesar de las ventajas de los materiales zeolíticos en cuanto a su buena estabilidad y coste moderado sólo se han reportado dos nuevos adsorbentes zeolíticos para la separación de etano-etileno en los dos últimos años. Uno de ellos es la zeolita Ag-Ca-4A, descrita por Liu et al.,^[51] que tiene un tamaño de poro formado por anillos de 8 situado entre los diámetros cinéticos de etano y etileno. Esto se consiguió por intercambio catiónico de Na^+ de la zeolita 4A con Ag^+ y Ca^{2+} , de modo que ambos cationes actúan sinérgicamente aumentando la eficacia de la separación. Con la incorporación de Ca^{2+} se aumenta el tamaño de poro de la zeolita 4A, que sin intercambiar tiene un diámetro de poro muy pequeño para permitir el paso de etano o etileno. Además, al incluir Ag^+ en la red de la zeolita se aumenta la interacción con etileno mediante interacciones π al mismo tiempo que se afina el tamaño de poro de forma que se produce la exclusión del etano. De este modo se adsorbe etileno preferentemente (**Figura 8a**), alcanzándose una capacidad de adsorción sin precedentes en materiales zeolíticos, 3.7 mmol g^{-1} (298 K, 1 bar) y selectividad IAST elevada, 17.6 (298 K, 1 bar). Ciclos sucesivos de adsorción-desorción reflejan la buena estabilidad del material sin perjudicar la capacidad de adsorción de etileno (**Figura 8b**). El valor experimental de Q_{st} (calor isostérico de adsorción) de etileno a recubrimiento cero es 45 kJ mol^{-1} , lo cual indica una fuerte interacción con el adsorbente.

El mecanismo de adsorción selectiva de etileno fue elucidado mediante cálculos teóricos (DFT) y simulaciones computacionales. Los resultados sugieren que la presencia de Ag^+ en la red induce el estiramiento de la molécula de etileno a lo largo del doble enlace (1.32 a 1.4 \AA) al atravesar los canales de 8MR. Además, los ángulos H-C-H se reducen de 120° a 112° , provocando una reducción en el tamaño de la molécula a lo largo del eje Y de 4.29 a 4.20 \AA , lo que permite su difusión a través de los poros (**Figura 8c**). Estos cambios en la molécula de

etileno provocan que la energía de la molécula disminuya respecto al estado inicial, de modo que el proceso completo de transporte de etileno a través de los poros tiene una energía relativa respecto al estado inicial de $-14.47 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que sugiere que se trata de un proceso espontáneo a temperatura ambiente (**Figura 8d**).

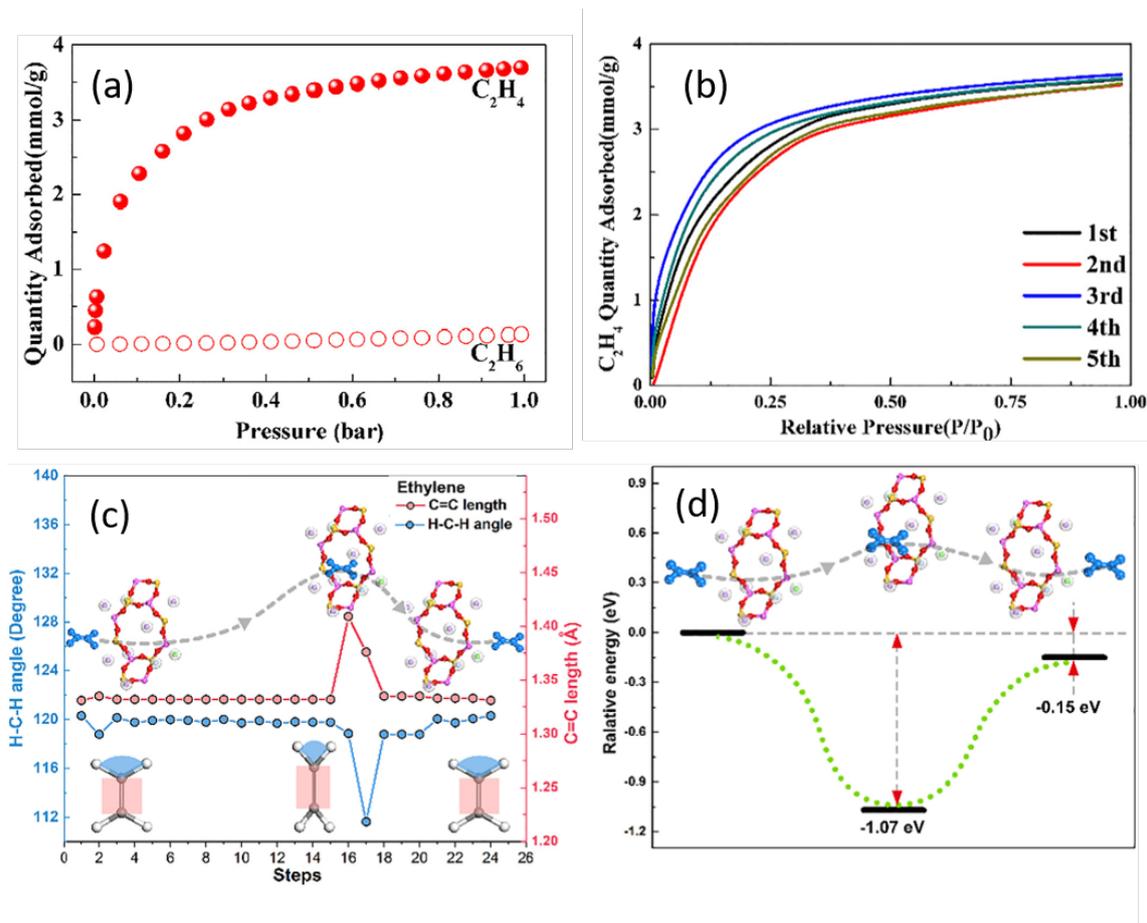


Figura 8. (a) Isotermas de adsorción de los componentes puros, etano y etileno, en la zeolita Ag-Ca-4A a 298 K. (b) Isotermas de adsorción de etileno tras múltiples ciclos de adsorción-desorción en la zeolita Ag-Ca-4A a 298 K. (c) Variación de la longitud del enlace C=C y del ángulo H-C-H durante el paso de la molécula de etileno a través de los 8MR, se produce un estiramiento de la molécula provocando un alargamiento del enlace C=C y estrechamiento del ángulo H-C-H, en base a los cálculos DFT. (d) Energía relativa del proceso de transporte de etileno a través de los poros, se toma como energía de referencia la correspondiente a la configuración inicial.^[51]

Por otro lado, recientemente J. G. Min et al. estudiaron la utilidad de dos zeolitas intercambiadas con Ag Ag-ZK-5(I) y Ag-ZK-5(II), la primera de relación Si/Al =2.9 y la segunda de relación Si/Al =3.7.^[52] En comparación con las zeolitas no intercambiadas, ambas tienen mayores capacidades de adsorción de etileno y menores de etano, debido a la interacción π de la olefina con la Ag, provocando un aumento de la selectividad etileno/etano. Las capacidades de adsorción de etileno a 298 K y 1 bar de las zeolitas Ag-ZK-5(I) y Ag-ZK-5(II) son 3.0 y 3.2 mmol g^{-1} , respectivamente. Las selectividades obtenidas, en las mismas condiciones y calculadas a partir de las isotermas de adsorción de etano y etileno son 1.43 para Ag-ZK-

5(I) y 1.78 para Ag-ZK-5(II). Cabe destacar que etano y etileno muestran cinéticas de adsorción rápidas en Ag-ZK-5(II) a 298 K, a presiones de de 0.1 y 1.2 bar se alcanza el equilibrio de adsorción en un minuto, como sucede como adsorbentes comerciales tales como Na-A y Ca-A. Sin embargo, la zeolita Ag-ZK-5(I) con un contenido en Al superior a Ag-ZK-5(II), muestra una cinética de adsorción de etileno más lenta, de modo que el equilibrio se alcanza tras 20 minutos a una presión de 1.2 bar. Para elucidar el mecanismo que determina la diferente eficacia de la separación de ambas zeolitas se realizó análisis estructural por UV-VIS y XPS. Se observó que en la zeolita Ag-ZK-5(I), con menor relación Si/Al, la cantidad de iones Ag^+ que se transforma en óxidos de Ag es superior a la zeolita Ag-ZK-5(II), con mayor relación Si/Al. Aunque los óxidos de Ag también establecen interacciones π con la olefina, estas son más débiles que las interacciones con los cationes Ag^+ , debido a la deficiencia de carga del átomo de Ag. Por lo tanto, es probable que la mayor cantidad de Ag^+ en la zeolita Ag-ZK-5(II) y su elevada estabilidad, debido a la menor cantidad de Al, sean los factores que determinan la mayor eficacia de separación de esta zeolita para etileno/etano.

Para evaluar la aplicación práctica de la zeolita Ag-ZK-5(II) se realizaron diez ciclos sucesivos de adsorción-desorción de etileno en el modo VSA, a 298 K y presión de 1.2 bar, y a continuación en las mismas condiciones, pero con etano. Durante el primer ciclo de adsorción se produce oligomerización, como se puede observar a partir de las curvas de ruptura con dos picos (**Figura 9**), sin embargo, en los ciclos posteriores no se observa disminución en la capacidad de adsorción de etileno. Se trata por tanto de un material que podría emplearse para la separación de mezclas muy concentradas de etileno/etano.

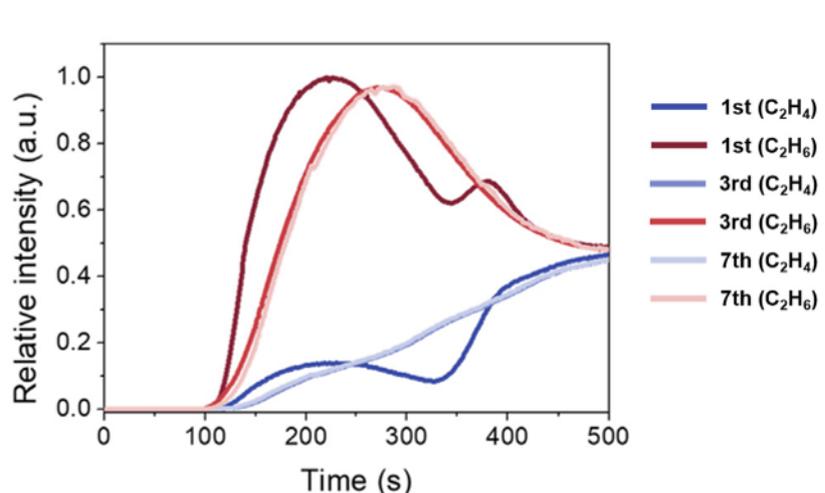


Figura 9. Curvas de ruptura de etano y etileno tras uno, tres y siete ciclos sucesivos de adsorción-desorción, en Ag-ZK-5(II) empleando una mezcla etano/etileno/Ar (25:25:50) a 298 K y 1 bar.^[52]

3.2. Redes metal-orgánicas (MOFs)

Como se mencionó anteriormente la mayor parte de los nuevos materiales sintetizados en los últimos años se encuentran dentro de este grupo, probablemente esto se deba a la posibilidad de modificar con mucha precisión la topología de la red y el tamaño de poro cambiando el ligando o el metal. En la mayoría de ellos la separación de etano-etileno se produce bajo control termodinámico, y, a diferencia de los materiales zeolíticos, se han reportado MOFs con selectividad hacia etano, además de hacia etileno. El mayor problema que presentan los MOFs es la relación inversa entre selectividad y capacidad de adsorción, es decir, al aumentar la primera disminuye la segunda y viceversa. Además, la estabilidad frente a la humedad es insuficiente en muchos casos para considerar su aplicación industrial.

3.2.1. MOFs con selectividad hacia etileno

Jaramillo et al. describen la síntesis del MOF $V_2Cl_{2.8}(btdd)$ con centros de V(II) expuestos que interactúan con el doble enlace de olefinas y otros gases por retrodonación de electrones de los orbitales d del V al orbital π^* de la olefina.^[53] Esto se confirmó por monitorización del mecanismo de adsorción mediante IR *in situ*, que muestra un desplazamiento de la vibración C=C a 1620 cm^{-1} , correspondiente a la interacción del orbital π^* de la olefina con el centro metálico V(II). A partir de las isothermas de adsorción de etileno y propileno se observa que ambos gases se adsorben con entalpías de enlace similares, lo que apoya el mecanismo de retrodonación frente al de separación por diferencias en polarizabilidad, ya que el propileno se adsorbería con mayor fuerza que el etileno. Los procesos de adsorción son totalmente reversibles y la afinidad por el etileno es elevada incluso al aumentar la temperatura a 353 K, siendo la capacidad de adsorción 2.3 mmol g^{-1} a 1 bar. Para una mezcla 50:50 de etano:etileno, la selectividad IAST aumenta con la temperatura, alcanzando un valor de 6.9 a 353 K y 1 bar. Además, este adsorbente podría ser especialmente atractivo para la separación de mezclas ricas en etileno tal como predice la selectividad IAST, con un valor de 17 para una mezcla 5:95 etano:etileno.

Los MOFs pilareados están contruidos a partir de dos ligandos orgánicos diferentes. Uno de ellos está coordinado con los centros metálicos, formando capas 2D, y el otro une estas capas formando la estructura 3D. En la familia CPL-2, sintetizados por Xiang et al., las capas

2D están formadas por Cu(II) coordinado a través de ligandos pzdc (pyrazine-2,3-dicarboxylate) y la estructura 3D se obtiene con el ligando 4,4'-bipiridina.^[54] Se puede sintetizar a temperatura ambiente y la cristalización es rápida, tan sólo tres horas. Además, presenta elevada estabilidad frente a la humedad, incluso a una temperatura de 323 K. No obstante, la selectividad IAST es baja, con un valor de 1.4 a 298 K y 1 bar, y la capacidad máxima de adsorción de etileno es moderada, 1.9 mmol g⁻¹, en las mismas condiciones. Con el objetivo de mejorar la eficacia de la separación se sintetizaron derivados de CPL-2 con distintas cantidades de Ag(I). La introducción de los iones Ag(I) no altera la estructura cristalina, morfología, estabilidad térmica ni resistencia a la humedad del precursor CPL-2, pero se favorece la interacción de los adsorbentes con el etileno, a través de interacciones π con Ag(I). Esto se refleja en un aumento del calor isostérico de adsorción de etileno, de 23.5 kJ mol⁻¹ en CPL-2 a 42.9 kJ mol⁻¹ en 5%-Ag-CPL-2, al mismo tiempo que el de etano apenas varía, de 16.5 kJ mol⁻¹ en CPL-2 a 15.2 kJ mol⁻¹ en 5%-Ag-CPL-2. La introducción de Ag(I) provoca un aumento en la selectividad respecto a CPL-2, así las selectividades obtenidas para 5%, 10%, y 15% Ag-CPL-2 son 4.2, 26.1, y 63.7, respectivamente. No obstante, la capacidad máxima de adsorción disminuye drásticamente, debido al bloqueo parcial del microporo por Ag(I). Esta serie de MOFs ejemplifican la complejidad de obtener simultáneamente buenas capacidades de adsorción y selectividades, ya que en la mayoría de los casos el aumento de una conlleva la disminución de la otra (**Figura 10**).

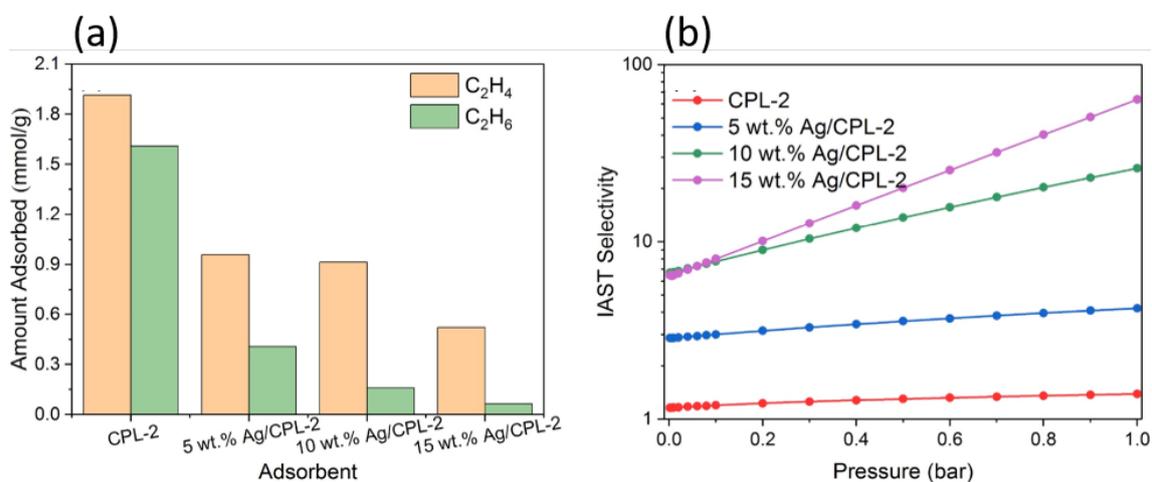


Figura 10. (a) Comparación de las capacidades de adsorción de etano y etileno a 1 bar y (b) selectividad IAST para una mezcla etano:etileno 1:1 en CPL-2 y Ag/CPL-2 a 298 K.^[54]

Un problema importante de los MOFs que contienen Ag(I) como agente complejante es su baja estabilidad provocada por su reducción u oxidación, por ello es deseable controlar la dispersión y localización de Ag(I) en la matriz del MOF. En este contexto, Y. Ying et al. proponen el confinamiento de Ag(I) en los nanoporos del MOF MIL-101 siguiendo la

estrategia doble-disolvente (DS), que consiste en el empleo de dos disolventes: uno hidrofílico (agua) para disolver AgNO_3 , y otro hidrofóbico (n-hexano) para obtener una dispersión heterogénea de MIL-101.^[55] La disolución de AgNO_3 se añade gota a gota a la suspensión de MIL-101 y las fuerzas capilares promueven la incorporación de AgNO_3 en el interior de los nanoporos hidrofílicos de la red. La selectividad y capacidad de adsorción de etileno aumentan con la cantidad de AgNO_3 hasta el 61% de AgNO_3 (1.6AgM-DS) y, para mayores contenidos, empiezan a disminuir debido a la menor área superficial y volumen de poro. A 298 K y 1 bar se obtiene una selectividad IAST de 9.9, y la capacidad de adsorción de etileno es 3.6 mmol g^{-1} , además, estos valores se mantienen tras cinco ciclos de adsorción-desorción (después de cada ciclo se realiza una desgasificación a 378 K durante 4 horas). Se trata por tanto de un material con potencial aplicación práctica, al reunir tanto buena selectividad, capacidad de adsorción, regenerabilidad y estabilidad.

Además de Ag(I) se pueden incluir otros agentes complejantes para mejorar la selectividad de la separación etano-etileno. En el trabajo realizado por H. Bigdelou se analizó la influencia del dopaje del MOF MIL-101 con nanopartículas de Cu(II) y Ni(II) , cuyo objetivo es aumentar la interacción con el etileno por interacciones π y así mejorar la selectividad de la separación.^[56] Se midieron las isotermas de adsorción de etano y etileno para distintas cargas de nanopartículas de Ni y Cu (3%, 6%, 18%, 42% y 60%), observándose un incremento en las capacidades de adsorción de etileno hasta el 6% de Ni y Cu, para a continuación disminuir. Esto puede deberse al bloqueo parcial de los poros por la formación de agregados de las nanopartículas. Las capacidades de adsorción de etileno de MIL-101-6Cu y MIL-101-6Ni son 2.78 mmol g^{-1} y 2.69 mmol g^{-1} , respectivamente, y esta permanece constante durante 20 ciclos consecutivos de adsorción-desorción. En cuanto a la selectividad se observa una gran diferencia entre ambos MOFs, el MIL-101-6Cu presenta una selectividad IAST elevada de 12.49 a 303 K y 1 bar, mientras que con MIL-101-6Ni la selectividad obtenida en las mismas condiciones es de 1.24. Comparando los resultados de este trabajo con los de Chang et al.^[32] en el que se introducían nanopartículas de CuCl en el MOF MIL-101 se observa que los resultados son similares independientemente del estado de oxidación del Cu.

L. Zhang et al. sintetizaron cuatro MOFs isorreticulares de la familia UiO-66, dos de ellos con Cu(I) para aumentar la interacción con el etileno y mejorar la eficiencia de la separación.^[57] Para evaluar el efecto del tamaño de poro emplearon dos ligandos orgánicos diferentes, con diferente número de ácidos carboxílicos: el ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (1,2,4-BTC) y el ácido benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico (1,2,4,5-BTEC), más

voluminoso que el primero. El diámetro de poro del MOF UiO-66-(COOH)₂ construido a partir de BTEC es menor que el del UiO-66-COOH construido a partir de BTC, 4.8 Å y 5.3Å, respectivamente. No obstante, ambos son mayores que los diámetros cinéticos de etano y etileno, por lo que no discriminan las moléculas por su tamaño con la suficiente selectividad y adsorben etano y etileno en cantidades similares.

Para mejorar estos resultados se inmovilizó Cu(I) en los ligandos, consiguiendo al mismo tiempo mayor interacción con el etileno y reducción del tamaño de poro. Ambos MOFs, Cu^I@UiO-66-COOH y Cu^I@UiO-66-(COOH)₂, adsorben etileno preferentemente, y sus selectividades son 14.5 y 80.8, respectivamente. La eficiencia de separación especialmente elevada de Cu^I@UiO-66-(COOH)₂ se debe tanto al diámetro de poro comprendido entre los diámetros cinéticos de etano y etileno, y la fuerte interacción de los centros de Cu(I) con este último, tal como se refleja en el calor isostérico de adsorción (48.5 kJ mol⁻¹). Debido a esto para regenerar la columna es necesario aplicar temperaturas elevadas, 413 K, aunque en 15 minutos se puede recuperar todo el gas adsorbido.

El MOF ZnAtzPO₄ sintetizado por Q. Ding et al. es pilareado igual que los descritos anteriormente de la familia CPL-2. Presenta una selectividad combinada termodinámica-cinética, que se origina por la estructura del poro, formados por espacios tipo bolsillo conectados a través de canales más estrechos, dotados de cierta flexibilidad.^[58] El tamaño de los bolsillos es suficientemente grande para permitir el alojamiento de etano y etileno, sin embargo, el diámetro de los canales es similar a las dimensiones moleculares del etano y superior a las de etileno. De este modo, la olefina difunde libremente, pero la parafina está limitada por la flexibilidad del canal, que aumenta su tamaño 0.3 Å en respuesta a la presencia de etano. Por otra parte, el poro de ZnAtzPO₄ contiene grupos funcionales electronegativos capaces de interactuar con el etileno y así aumentar la eficiencia de la separación. Se trata por tanto de un mecanismo de separación combinado, cinético-termodinámico, con una selectividad combinada (producto de la selectividad termodinámica y cinética) de 32.4, a 298 K y 1 bar. Presenta elevada estabilidad a la humedad (70% humedad, 298 K, 4 semanas) y el calor isostérico de adsorción de etileno es moderado, permitiendo una regeneración del adsorbente en condiciones suaves, reduciendo el gasto energético.

El diseño de adsorbentes sin centros metálicos insaturados ayuda a prevenir la oligomerización de la olefina, en este contexto R. Lyndon et al. proponen la síntesis de un nuevo material, GT-18, a partir de los ligandos BTA (benzotriazole) y BIM (benzimidazole),

ambos coordinados a los centros metálicos de Zn.^[59] Estos ligandos se unen al metal a través de átomos de nitrógeno, generando enlaces estables desde el punto de vista químico y térmico, fundamental para su aplicación práctica. La síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente a través de reacciones en cascada (“one-pot”), a partir de precursores comerciales y baratos, siguiendo el método solvotermal. Se trata de una estructura flexible, con canales de entrada de 3 Å, que se ensanchan ligeramente en presencia de etano y etileno permitiendo la difusión de ambas moléculas a través de los poros. La separación se produce bajo control cinético con una selectividad de 6.8 hacia etileno y con capacidades de adsorción de etano y etileno de 0.2 mmol g⁻¹ y 0.6 mmol g⁻¹, respectivamente. Además, estos valores se mantienen durante al menos 6 ciclos consecutivos de adsorción-desorción, sin embargo, las difusividades de ambos componentes son muy bajas, 2.0x10⁻¹⁴ cm² s⁻¹ y 2.9x10⁻¹⁵ cm² s⁻¹ para etileno y etano, respectivamente, lo cual limita su aplicación industrial.

3.2.2. MOFs con selectividad hacia etano

Como se mencionó en secciones anteriores el componente principal de la corriente gaseosa es la olefina, por lo que el diseño de adsorbentes selectivos hacia la parafina permitirá reducir el volumen de la columna de separación. Además, se evitan los posibles problemas de oligomerización de la olefina producidos en el proceso de desorción y se reduce la cantidad de ciclos de adsorción necesarios para obtener etileno con la pureza requerida por el reactor de polimerización. No obstante, generalmente las selectividades obtenidas con los adsorbentes selectivos hacia etano son insuficientes para considerar su aplicación práctica.

L. Yang et al. sintetizaron una serie de MOFs diseñados previamente por Medishetty et al., M-PNMI (M = Mn, Zn, Cd).^[60] Para evaluar la capacidad de separación etano-etileno se miden las isotermas de adsorción de los componentes puros a 273 K y 298 K, abarcando el rango de presiones 0-1 bar. A partir de las isotermas y de los calores isostéricos de adsorción se observa que todos adsorben selectivamente etano frente a etileno, en el rango de presiones y temperaturas ensayadas. La regeneración de los tres materiales se puede realizar con purga de He a temperatura ambiente durante 30 minutos. El que mayor capacidad de adsorción de etano presenta es el Mn-PNMI, 2.02 mmol g⁻¹ a 298 K y 1 bar, pero la selectividad IAST en las mismas condiciones para una mezcla 1:9 de etano:etileno es superior para Zn-PNMI, con un valor de 1.42. Por ello, se propone la aplicación de esta serie de MOFs

a procesos de separación etano-etileno para mezclas con bajas concentraciones de etano, porque de lo contrario ni la cantidad adsorbida ni la selectividad serían suficientes para obtener etileno con la pureza necesaria para su incorporación a la industria polimérica (>99.95%).

El mismo grupo sintetizó el MOF Cr-BTC(O₂), el cual cuenta con un grupo superoxo para aumentar la selectividad etano/etileno, ya que suele ser el mayor inconveniente de los adsorbentes con selectividad hacia la parafina.^[61] La interacción del etano con Cr-BTC(O₂) es mayor que la del etileno, tal como reflejan los calores isostéricos de adsorción, 37.2 kJ mol⁻¹ y 23.5 kJ mol⁻¹, respectivamente. La selectividad IAST para una mezcla 50:50 etano:etileno a 298 K y 1 bar es 1.5, y la capacidad máxima de adsorción de etano a las mismas condiciones es 3.3 mmol g⁻¹.

Xiang et al. describen la síntesis de dos MOFs pilareados en los que la capa 2D está formada por Ni metálico unido a través de ligandos HBTC, la diferencia entre ambos radica en los ligandos que actúan como pilares. En el MOF Ni(HBTC)(bipy), llamado Ni1, el pilar entre estas capas 2D es bipy y en el MOF Ni₂(HBTC)₂(bipy)_{0.6}(dabco)_{1.4}, llamado Ni2, hay dos ligandos que funcionan como pilares, bipy y dabco (**Figura 11**).^[62]

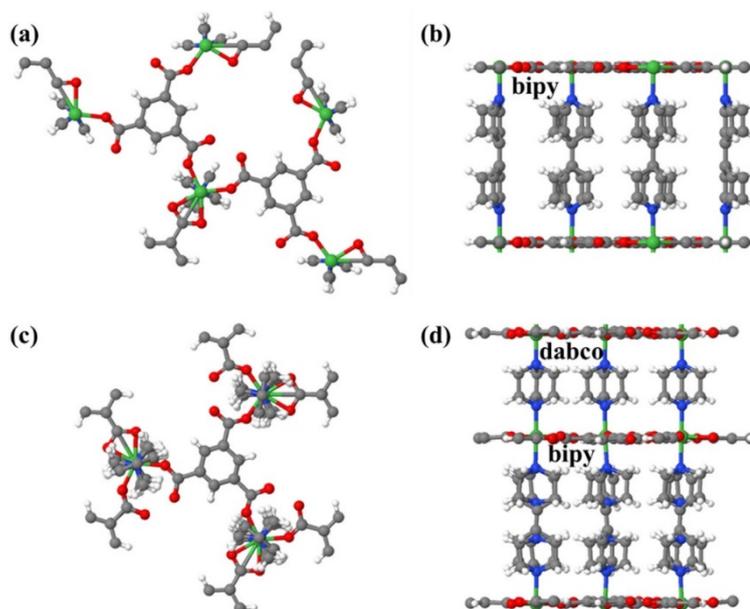


Figura 11. Estructuras de (a) Ni1 vista a lo largo del eje c, (b) Ni1 vista a lo largo del eje b, (c) Ni2 vista a lo largo del eje c, (d) Ni2 vista a lo largo del eje b.^[62]

A partir de las isotermas de adsorción se observa que ambos MOFs adsorben preferentemente etano, y con buenas capacidades de adsorción, 6.6. mmol g⁻¹ para Ni1 y 4.8 mmol g⁻¹ para Ni2. Esto se confirma con los calores isostéricos de adsorción, en ambos

adsorbentes es mayor el de etano, además son relativamente bajos, confirmando el proceso de fisisorción y la posibilidad de regenerar la columna con bajo gasto energético. La selectividad hacia etano se atribuye a la mayor polarizabilidad y diámetro cinético del etano respecto al etileno, por lo que las fuerzas de van der Waals entre el primero y el adsorbente son mayores. La selectividad IAST de Ni1 es mayor que la de Ni2 en todas las condiciones, a 298 K y 1 bar tienen valores de 1.5 y 1.4, respectivamente. Al aumentar la temperatura descende la selectividad en ambos materiales, y esta es independiente de la composición de la mezcla en el rango de presiones 0-1 bar y 298-323 K. Para evaluar la estabilidad se realizan en ambos materiales 4 ciclos consecutivos de adsorción-desorción, sin producirse descenso significativo en la capacidad de adsorción. Además, ambos presentan buena resistencia a la humedad, aunque la del Ni1 es superior.

Otro ejemplo de MOF pilareado con selectividad hacia etano es el CPM-63m, sintetizado por A. Dinh et al., a pesar de tener una capacidad de adsorción elevada de 2.84 mmol g⁻¹ tiene una selectividad IAST moderada de 1.41.^[63]

El MOF Cu(Qc)₂ es uno de los que mejores resultados ofrece en términos de capacidad de adsorción de etano y selectividad. Por ello resulta interesante optimizar el procedimiento de síntesis para que sea lo más rápido y menos costoso posible. En este contexto, Tang et al., proponen la síntesis a temperatura ambiente y tiempos cortos de reacción, lo cual supone ahorro de tiempo y energía respecto al procedimiento previamente descrito (Chen et al., 2016; Lin et al., 2018).^[64] Mediante difracción de rayos X se observa que una hora de reacción es suficiente para observar los picos característicos del material, lo que sugiere que hay formación de cristales. No obstante, a medida que aumenta el tiempo de reacción también lo hace la intensidad de los picos, por eso se escoge la muestra sintetizada con 12 horas de reacción (RT-Cu(Qc)₂-12) para realizar los experimentos de adsorción y medidas de estabilidad frente a la humedad. Para evaluar su estabilidad frente a la humedad se compararon los patrones de difracción de rayos X antes y después de exponer la muestra durante un año a condiciones variables de temperatura (284-311 K) y humedad (65-90%) debido a los cambios entre el día y la noche. Tras este tiempo los picos característicos del material seguían presentes en el patrón de difracción de rayos X, indicativo de una estabilidad excelente. Esto se debe a la débil interacción entre el adsorbente y las moléculas de agua tal como refleja la isoterma de adsorción de agua.

Uno de los principales atractivos de los MOFs es la posibilidad de ajustar sus propiedades modificando el ligando o el centro metálico. En este contexto, el grupo de Pei et al.,

escogieron el MOF $\text{Ni}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$ por su elevada capacidad de adsorción de etano (5.0 mmol g^{-1}) pero moderada selectividad, con un valor de 2.0, para realizar la síntesis de dos isomorfos en los que varía el ácido carboxílico empleado como ligando. El uso de los ácidos 1,4-naftalendicarboxílico y 9,10-antracenedicarboxílico generan los MOFs ZJU-120 y ZJU-121, respectivamente.^[64] Estos ligandos son más voluminosos que el ácido 1,4-bencenodicarboxílico del $\text{Ni}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$, por lo que se produce una contracción en el tamaño de poro en ZJU-120 y ZJU-121 (**Figura 12**). De los tres MOFs el que mayor capacidad de adsorción de etano y selectividad IAST presenta es ZJU-120, 4.9 mmol g^{-1} y 2.7, respectivamente. La afinidad de etano y etileno hacia ZJU-121 es muy similar, posiblemente debido al menor tamaño de poro y mayor cantidad de anillos aromáticos en comparación con los otros adsorbentes estudiados, por eso la eficacia de la separación es baja. Para entender el mecanismo de interacción de etano y etileno con ZJU-120 responsable de la elevada capacidad de adsorción y selectividad se desarrollaron cálculos teóricos (DFT) y computacionales. En este MOF la molécula de etano interactúa con los cuatro anillos aromáticos de dos naftalenos opuestos, a través de seis interacciones del tipo $\text{C-H}\cdots\pi$. Sin embargo, la molécula de etileno sólo presenta cuatro interacciones de este tipo con tres anillos aromáticos. El calor isostérico de adsorción de etano es relativamente bajo (27.6 kJ mol^{-1}) lo que permite la regeneración sencilla con flujo de He durante 15 minutos a 298 K.

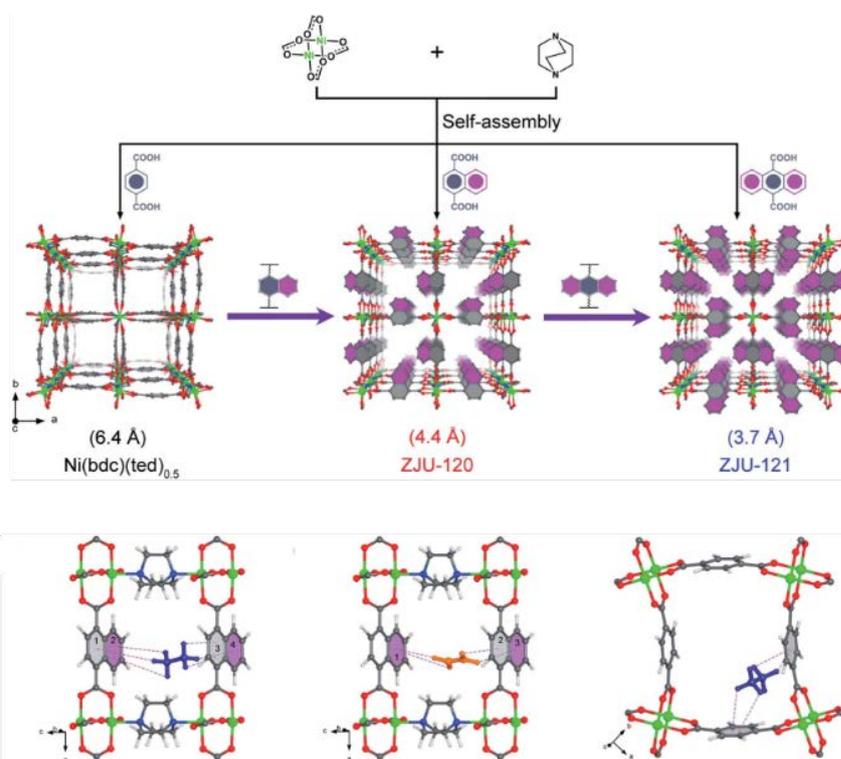


Figura 12. Estructura de $\text{Ni}(\text{bdc})(\text{ted})_{0.5}$, ZJU-120 y ZJU-121.^[65]

En lugar de la modificación del ligando, H. Xiang et al. proponen la modificación del centro metálico de Ni(bdc)(ted)_{0.5} por Zn, Co y Cu.^[66] No obstante, con ninguno de los materiales se obtienen mejores resultados en términos de capacidad de adsorción, selectividad y resistencia a la humedad que con el precursor. Esto parece indicar que en esta serie de materiales la influencia del metal en las interacciones con la olefina y parafina, así como en el tamaño de poro, es menor que la del ligando. El principal problema que presentan todos ellos es la baja resistencia a la humedad, todos se descomponen al 30-50% de humedad relativa, debido a hidrólisis o desplazamiento del ligando.

Un trabajo más extenso es el realizado por H. Yang et al., que sintetizaron una familia de MOFs con red tipo MOF-235 (acs) en la que se introdujo un segundo ligando que actúa como agente divisor de poros.^[67] La fórmula general es [(M₁₂M₂)(O/OH)L₁₃]L₂, donde M₁ y M₂ son los metales del trímero, L₁ es el ligando dicarboxílico que forma la red acs, y L₂ es el agente divisor de poros. Los tres módulos estructurales (L₁, L₂ y los trímeros metálicos) pueden ser modificados surgiendo un amplio abanico de posibles combinaciones. La variación en cada módulo es la siguiente: (Módulo 1) ligandos dicarboxílicos – bdc, dmbdc, y ndc; (Módulo 2) agente divisor de poros – tpbz, tppy y tpt; (Módulo 3) trímero metálico – Co₂V, Co₂Ti, Mg₂V y Mg₂Ti. Aunque hay 36 combinaciones posibles se sintetizan nueve MOFs para establecer las tendencias en la separación de etano-etileno: Co₂V-bdc-tpt, Co₂V-ndc-tpt, Co₂V-dmbdc-tpt, Co₂Ti-bdc-tpt, Mg₂Ti-bdc-tpt, Mg₂Ti-bdc-tppy, Mg₂Ti-bdc-tpbz, Mg₂V-bdc-tpt, Mg₂V-dmbdc-tpt.

Todos estos materiales presentan elevada estabilidad térmica (hasta 723 K) e hidrotérmica, mantienen su estructura incluso tras inmersión en agua durante 24 horas. Esto se debe a la ocupación de un centro insaturado del metal por el agente divisor de poros, el segundo ligando, previniendo el ataque del agua en este centro. Además, todos muestran selectividad hacia etano y los calores isostéricos de adsorción son bajos, lo que favorece la regeneración en condiciones moderadas. El Mg₂V-bdc-tpt es el que tiene mayor capacidad de adsorción, 7.4 mmol g⁻¹, y el Co₂V-bdc-tpt el de mayor selectividad con un valor de 1.75.

Para evaluar el efecto de la variación dentro de cada módulo se analizó el potencial de separación, que incorpora la selectividad y la capacidad de adsorción. Se compararon MOFs que difieren en uno de los tres módulos. De los ligandos dicarboxílicos el que mejor potencial de separación presenta es bdc, probablemente debido a la disminución del área superficial con ligandos más voluminosos y el consecuente descenso en la capacidad de adsorción de etano. El agente divisor de poros tiene mayor impacto en la selectividad que en la capacidad

de adsorción, debido a la interacción del núcleo de piridina con el etileno. La selectividad más baja se obtiene con el ligando tppy, lo que se asocia con una mayor basicidad del núcleo piridínico, en comparación con tpt y tpbz, reforzando la interacción del ligando con el etileno. Por último, se compararon MOFs con tpt y tpbz pero distinto trímero metálico. Se observa que para MOFs con mismo M1 (Co o Mg) los de vanadio tienen mayor potencial de separación que los que tienen titanio, siguiendo el orden $\text{Co}_2\text{V} > \text{Mg}_2\text{V} > \text{Mg}_2\text{Ti} > \text{Co}_2\text{Ti}$. Teniendo en cuenta todas las variables el MOF que mayor potencial de separación presenta es $\text{Co}_2\text{V-bdc-tpt}$, debido a la combinación de la capacidad de adsorción y selectividad elevadas (**Figura 13**).

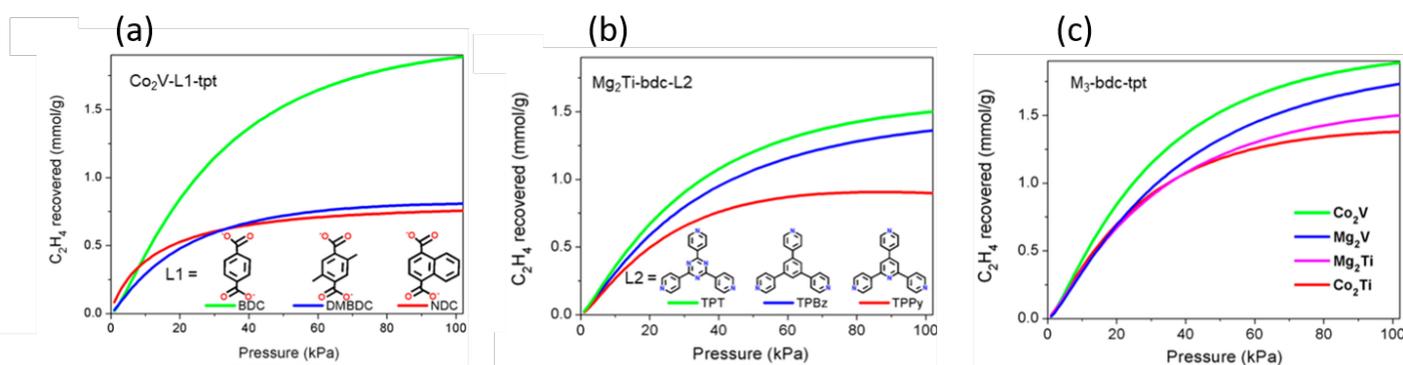


Figura 13. Comparación del potencial de separación para una mezcla 50:50 etano:etileno: (a) $\text{Co}_2\text{V-L1-tpt}$ con diferentes ligandos carboxílicos; (b) $\text{Mg}_2\text{Ti-bdc-L2}$ con diferentes agentes divisores de poro; (c) $\text{M}_3\text{-bdc-tpt}$ con diferentes trímeros metálicos.^[67]

Para diseñar MOFs con selectividad hacia etano es deseable que no presenten centros insaturados, es decir, que los centros metálicos estén completamente coordinados. Normalmente además de enlaces de coordinación con los ligandos también los forman con moléculas pequeñas, tales como agua o metanol, pero durante el proceso de activación dichas moléculas son eliminadas con facilidad. C. He et al. proponen la síntesis de cuatro MOFs construidos a partir de tierras raras, Ln-BTC (Ln = Y, Sm, Eu y Dy).^[68] Estos elementos presentan números de coordinación elevados e interacciones relativamente fuertes con las moléculas de agua, manteniendo el enlace de coordinación incluso tras la eliminación del disolvente. El que mayor capacidad de adsorción de etano presenta es Y-BTC, 3.46 mmol g^{-1} , a 298 K y 1 bar, además, la selectividad IAST es también la más elevada con un valor de 1.92 en las mismas condiciones, independientemente de si la relación etano:etileno es 1:9 o 1:15. Las selectividades obtenidas con Sm-BTC y Eu-BTC para mezclas 1:9 son similares, 1.80 y 1.87, respectivamente, aunque disminuyen al aumentar la proporción de etileno. Con el MOF Dy-BTC se obtiene un valor ligeramente inferior, 1.37, y también es independiente de la composición de la mezcla. Los calores isostéricos de adsorción revelan que todos adsorben

etano selectivamente, y además los valores son relativamente bajos, facilitando el proceso de desorción y regeneración del adsorbente. No obstante, presentan un inconveniente importante que imposibilita su aplicación industrial y es su estabilidad relativamente baja a la humedad, tras dos días expuestos a una humedad relativa del 20% pierden su estructura cristalina, excepto Y-BTC, que tiene una estabilidad moderada, tras dos días expuesto a una humedad relativa del 80% conserva su estructura cristalina aunque el área superficial disminuye en un 15%.

Para que un material tenga aplicación industrial es fundamental que presente estabilidad elevada, al tiempo que conserve la capacidad de adsorción, selectividad y coste relativamente bajo. En este sentido, es interesante el desarrollo de MOFs con Al, por su elevada estabilidad y baja peligrosidad ambiental. J. Peng et al. estudiaron la potencial aplicación del MOF MIL-53(Al)-FA para la separación de etano-etileno, ya que presenta elevada estabilidad a la humedad y puede ser producido a escala industrial y coste bajo.^[69] Este MOF adsorbe etano preferentemente, y su capacidad máxima de adsorción es 3.7 mmol g^{-1} a 308 K y 1 bar, la selectividad IAST obtenida en las mismas condiciones para una mezcla 50:50 es 1.85, comparable a la obtenida con otros MOFs selectivos hacia etano. Los calores isostéricos de adsorción de etano y etileno son 34 kJ mol^{-1} y 30.5 kJ mol^{-1} , respectivamente, confirmando la mayor interacción del adsorbente con la parafina, además los valores relativamente bajos indican que la interacción se produce a través de enlaces de van der Waals. Mediante simulaciones computacionales se observó una mayor compactación de las moléculas de etano en los poros en comparación con las de etileno, en concordancia con los resultados experimentales. Además, los sitios de adsorción de etileno con mayor densidad están localizados en poros diferentes a los de etano, sugiriendo que la separación se produce por un aislamiento de fases, probablemente debido a la mayor afinidad del etano consigo mismo y con el adsorbente que con etileno. En general, se considera que este material ofrece un equilibrio adecuado entre estabilidad, coste y eficacia de separación, convirtiéndose en un material prometedor para su aplicación práctica.

El trabajo realizado por Y. Wang et al. revela la importancia del tamaño de poro en las propiedades de adsorción de los MOFs. Para ello sintetizaron dos MOFs de Zr, con composiciones similares, pero topologías y tamaño de poro diferentes, el UiO-66-ADC (previamente denominado HHU-1)^[70] y el NUS-36.^[71] El primero presenta una red fcu con aperturas de poro de 4.4 \AA y el segundo una red bcu con ultramicroporos menores de 3.6 \AA . El UiO-66-ADC es selectivo hacia etano, sin embargo, la disminución del tamaño de poro

provoca una inversión de la selectividad en NUS-36, que adsorbe etileno preferentemente, manifestando el papel fundamental del tamaño de poro en la separación. Los calores isostéricos de adsorción de etano y etileno a bajos recubrimientos son similares entre ellos y ambos son superiores en NUS-36 en comparación con los obtenidos en UiO-66-ADC, 43 kJ mol^{-1} y 36 kJ mol^{-1} , respectivamente. Esto indica una mayor interacción de ambas moléculas con el adsorbente NUS-36 provocada por la constricción de los poros, ya que no se modifican la naturaleza de los centros de adsorción. Además, en este material se observó que al aumentar el recubrimiento la diferencia entre los calores isostéricos de adsorción de etano y etileno puede llegar a ser 22.3 kJ mol^{-1} , revelando una mayor selectividad hacia etileno al aumentar la carga de gas. Esto puede deberse a un aumento en la eficiencia del empaquetamiento de las moléculas de etileno a medida que aumenta la cantidad de gas, y por lo tanto también de las interacciones de van der Waals con el adsorbente.

H. Wu et al. estudiaron el empleo de un MOF de In, previamente sintetizado por el grupo de Y. Liu et al.,^[72] con selectividad hacia etano, el In-soc-MOF-1, donde soc hace referencia a la topología square-octahedron, está formado por clústers de In trinucleares con geometría de prisma trigonal, unidos a través de ligandos H_4ABTC (3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylic acid). Los enlaces de coordinación formados entre los centros metálicos y los átomos de O de los ligandos son robustos, debido a esto la estabilidad térmica del material es elevada, ya que la estructura permanece inalterada hasta los 623 K .^[73] Además, no se observan cambios estructurales en la red incluso después de pasar 12 horas sumergida en agua o estar expuesta a una humedad del 50% durante tres días, lo que refleja una buena estabilidad. Adsorbe etano preferentemente en todo el rango de presiones y temperaturas estudiado, a 298 K y 1 bar las capacidades de adsorción de etano y etileno son 4.04 mmol g^{-1} y 3.72 mmol g^{-1} , respectivamente, la selectividad IAST en las mismas condiciones para una mezcla etano:etileno 1:15 es 1.4. Los calores isostéricos de adsorción también reflejan la mayor interacción de In-soc-MOF-1 con etano que con etileno, los valores obtenidos para recubrimiento cero son 28.4 kJ mol^{-1} para etano y 25.2 kJ mol^{-1} para etileno. Esta adsorción preferencial de etano se debe a: i) mayor tamaño molecular que la molécula de etileno (el diámetro cinético de etano es 4.443 \AA y el de etileno 4.163 \AA) lo que conlleva fuerzas de dispersión mayores con las paredes del adsorbente; ii) las fuerzas de van der Waals están directamente relacionadas con la polarizabilidad del adsorbato, por lo que el etano tendrá interacciones de este tipo más fuertes con la red del adsorbente (**Tabla 1**). Se trata del primer MOF de In con selectividad hacia etano, presenta capacidades de adsorción moderadas y

buena estabilidad y regenerabilidad, no obstante, para su aplicación práctica sería deseable mejorar la selectividad.

En un trabajo posterior los mismos autores proponen la introducción de átomos electronegativos de N en la red para conseguir una mayor interacción con etano. El MOF Ni-4PyC está formado por dímeros de Ni unidos a través de ligandos de ácido isonicotínico, generándose una red con dos tipos de poros, denominados poro I y poro II.^[74] Se adsorbe preferentemente etano en todo el rango de temperaturas estudiado y la capacidad máxima de adsorción a 298 K y 1 bar es 3.8 mmol g⁻¹, y la selectividad IAST para una composición 1:15 en las mismas condiciones es 1.7. Los calores isostéricos de adsorción a recubrimiento cero de etano y etileno son 29.1 y 27.3 kJ mol⁻¹, respectivamente, evidenciando la interacción preferente del adsorbente con etano. Resultados experimentales y los obtenidos mediante simulaciones moleculares indican que las cantidades de etano y etileno adsorbidas se acercan al aumentar la presión, disminuyendo la eficacia de la separación a partir de 40 kPa. En el rango de bajas presiones la diferencia entre los enlaces de hidrógeno de etano y etileno con la red es la responsable de la selectividad obtenida. En el poro I ambas moléculas interaccionan con la red a través de dos anillos de piridina perpendiculares generándose dos interacciones C-H...π débiles. La diferencia radica en las interacciones en el poro II, donde la molécula de etileno sólo presenta una interacción C-H...π débil con un anillo de piridina, mientras que el etano debido a su mayor polarizabilidad y tamaño molecular presenta dos de estas interacciones y, además, se forma un enlace de hidrógeno con el N del anillo de piridina (**Figura 14**). Sin embargo, al aumentar la presión por encima de 40 kPa, aumenta la cantidad de moléculas de etileno adsorbidas, porque tiene menor impedimento estérico que el etano, y como consecuencia la eficacia de la separación decae. La regeneración de la columna se realizó a 424 K, durante 60 minutos, con un flujo de He.

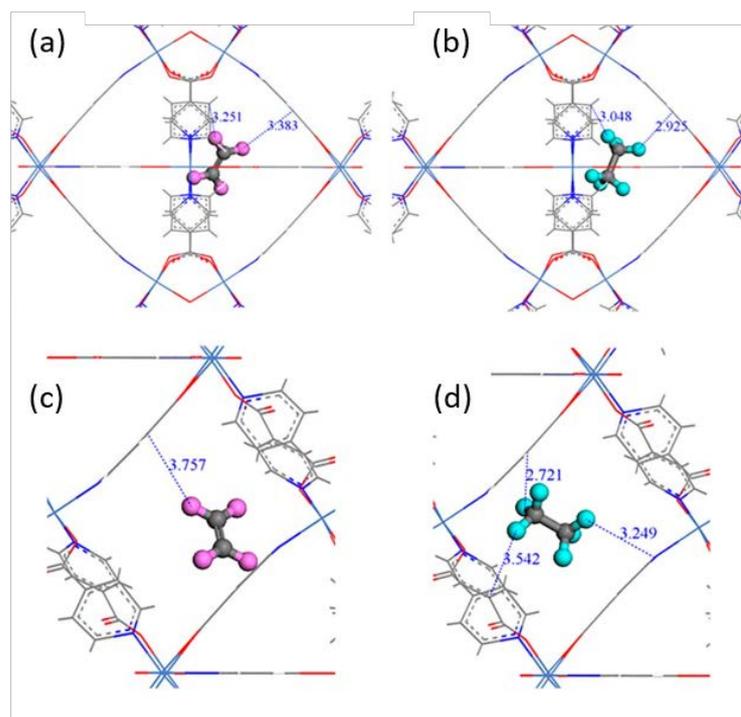


Figura 14. Sitios de adsorción preferencial de etano y etileno en Ni-4PyC, las líneas azules punteadas representan las interacciones de etano y etileno con la red de Ni-4PyC: (a) etileno en el Poro I, (b) etano en el Poro I, (c) etileno en el Poro II, (d) etano en el Poro II.^[74]

En un trabajo realizado por X. Wang et al. se estudió el efecto de la modificación del ambiente del entorno químico del poro mediante la inserción de grupos metilo. Para ello tomaron el MOF Ni(BDC)(DABCO)_{0.5} (BDC = terephthalic acid, DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) como material de partida e introdujeron diferentes cantidades del ligando TMBDC (2,3,5,6-tetramethylterephthalic acid), con la intención de aumentar la interacción de los grupos que conforman el poro con el etano, para conseguir una mayor eficacia de la separación etano-etileno.^[75] De este modo sintetizaron cinco MOFs distintos por modificación de la relación TMBDC/BDC, Ni(BDC)_{1-x}(TMBDC)_x(DABCO)_{0.5} (x = 0, 0.2, 0.45, 0.71, 1). Todos adsorben etano preferentemente, y las capacidades de adsorción de etano y etileno, así como la selectividad aumentan con la cantidad de TMBDC introducida. Es decir, como cabría esperar al aumentar la cantidad de grupos metilo en el poro aumenta la interacción con el etano. Por ello, Ni(TMBDC)(DABCO)_{0.5} es el que mejores resultados ofrece en términos de capacidad de adsorción de etano, con un valor de 5.45 mmol g⁻¹, y selectividad IAST con un valor de 1.99. Para su regeneración no es necesaria la aplicación de vacío, lo cual supone una ventaja para su potencial aplicación práctica. Se realiza con flujo de He a 373 K durante 20 minutos. El principal inconveniente de estos materiales es la baja adsorción en el rango de bajas presiones (0-0.3 bar), considerada insuficiente para su aplicación industrial.

El último MOF con selectividad hacia etano es el MUF-15, sintetizado por O. T. Qazvini et al., está formado a partir de agregados hexanucleares de Co(II) y unidos mediante el ligando ácido isoftálico.^[76] Se obtiene a partir de precursores disponibles comercialmente y a un precio asequible, estimándose un gasto en reactivos de 20\$ por kilo de MUF-15. Interacciona preferentemente con etano y la capacidad de adsorción de etano a 293 K y 1 bar es 4.69 mmol g⁻¹, la selectividad IAST para una mezcla 1:1 es 1.96. Además, tras 12 ciclos consecutivos de adsorción-desorción no se observa pérdida importante en ninguno de los dos parámetros. Debido a los valores elevados de capacidad de adsorción y selectividad presenta una productividad excepcional: 1 kg de MOF produce 14 L de etileno con la pureza necesaria para industria polimérica, a partir de una mezcla equimolar de etano-etileno y en un único ciclo de adsorción. Los calores isostéricos de adsorción de etano y etileno son moderados, 29.2 y 28.2 kJ mol⁻¹, respectivamente, lo que permite regenerar la columna a vacío durante 10-15 minutos o con purga de He a 343 K y 1.1 bar. En resumen, hasta el momento MUF-15 reúne muchos de los requisitos necesarios para su aplicación industrial: estabilidad, regenerabilidad, precio asequible y buena eficacia de separación.

3.3. Otros adsorbentes

Además de zeolitas y MOFs, en los últimos años también se han desarrollado otros adsorbentes para la separación de etano-etileno de distinta naturaleza entre los que se encuentran carbones microporosos, polímeros hiperentrecruzados y HOFs.

Saha et al. describen la síntesis de un carbón microporoso sulfurizado y dopado con Ag(I), MC-S-Ag-3.^[77] Debido a la interacción del doble enlace del etileno con la Ag(I) este se adsorbe preferentemente, lo cual se refleja en las isothermas de adsorción de los componentes puros y las capacidades máximas de adsorción, 3.4 mmol g⁻¹ y 2.6 mmol g⁻¹ para etileno y etano, respectivamente. Además, estudios cinéticos muestran una velocidad de difusión de etano superior a la de etileno, posiblemente por una menor retención del primero por el adsorbente. Esta adsorción preferencial sólo se observa si la cantidad de Ag(I) es igual o superior a 2.5 at. % y la selectividad IAST para una mezcla equimolar es 2.4 (298 K, 1 bar), a pesar de incluir un agente complejante. Sin embargo, este es el primer trabajo que emplea un carbón poroso dopado con Ag(I), por lo que está en las primeras etapas de desarrollo, y el margen de mejora es muy amplio.

Otro ejemplo de carbones microporosos son los sintetizados por X. Wang et al., en este caso dopados con N, para lo cual se emplea glucosamina como precursor.^[78] Los materiales obtenidos se diferencian en su composición tal como se refleja en la **Tabla 2**, lo que permite esclarecer las interacciones implicadas en la separación de etano-etileno mediante adsorción preferencial de etano. La capacidad de adsorción de etano más elevada se obtiene con MGA-700-3, tiene un valor de 7.6 mmol g^{-1} , y sigue el orden de $\text{MGA-700-2} > \text{MGA-700-3} > \text{MGA-700-4} > \text{MGA-750-3} > \text{MGA-800-3}$, coincidiendo con el orden de contenido de heteroátomos recogido en la **Tabla 2**. Esto indica que la capacidad de adsorción de etano se ve directamente afectada por el contenido de grupos polares N/O en la superficie de los materiales, ya que son los que interaccionan con las moléculas de etano a través del grupo metilo mediante enlaces de hidrógeno. Es decir, los grupos N/O aumentan la polaridad de la superficie, y como consecuencia las fuerzas de van der Waals entre el adsorbente y la molécula de etano son más fuertes que con el etileno, debido a la mayor polarizabilidad del etano. La selectividad más alta se obtiene con MGA-700-4 y tiene un valor de 2.15, calculado para una mezcla equimolar a 298 K y 1 bar. El orden de selectividades es $\text{MGA-700-4} > \text{MGA-750-3} > \text{MGA-700-3} > \text{MGA-700-2} > \text{MGA-800-3}$, coincidiendo con el volumen de microporo. Es decir, en la eficacia de la separación influye la composición de la superficie y el volumen de microporo, ya que afectan a la capacidad de adsorción y a la selectividad, respectivamente. El material que mejores resultados ofrece teniendo en cuenta ambos parámetros es MGA-700-4, ya que su selectividad es la más elevada sin sacrificar capacidad de adsorción que tiene un valor de 7.3 mmol g^{-1} . Además, los calores isostéricos de adsorción de etano y etileno son relativamente bajos, permitiendo una regeneración del adsorbente en condiciones moderadas.

Tabla 2. Composición elemental de los distintos carbonos microporosos sintetizados por X. Wang et al.

Material	%C	%N	%O	Volumen microporo (cm³g⁻¹)
MGA-700-2	84.64	2.98	12.38	0.686
MGA-700-3	87.36	2.53	10.1	0.748
MGA-700-4	89	1.61	9.39	0.958
MGA-750-3	89.95	1.46	8.59	0.934
MGA-800-3	92.08	0.9	7.02	0.672

X. Luo et al. sintetizaron una serie de polímeros hiperentrecruzados, denominados HCPs por sus siglas en inglés (Hyper-Crosslinked Polymers). Sintetizaron 4 HCPs, con selectividad hacia etano, a partir de distintas composiciones de benceno y dimetoximetano (DMA).^[79] Este tipo de materiales presentan porosidad elevada, son muy estables tanto térmica como químicamente y se obtienen mediante síntesis sencillas y fácilmente escalables a partir de materiales asequibles. Las capacidades de adsorción de etano y etileno se encuentran en los rangos 1.98-2.48 y 1.85-2.26 mmol g⁻¹, respectivamente, y las selectividades IAST para una mezcla etano:etileno 1:15 entre 1.18-1.28. La muestra HCP-1.5 es la que mejores resultados ofrece tanto en términos de capacidad de adsorción como de selectividad. Son materiales estables, fácilmente regenerables y con síntesis escalables, no obstante, la selectividad no es suficiente para considerar su aplicación práctica.

Como se ha visto en secciones anteriores los principales inconvenientes de los HOFs están asociados con la falta de estabilidad, lo que conlleva pérdida de la estructura cristalina y porosidad, impidiendo su aplicación práctica. X. Zhang et al. proponen la síntesis del HOF-76 que supera dichos inconvenientes.^[80] Se construye a partir del ensamblaje de múltiples unidades del ligando orgánico HCEB (hexakis(4-carboxyphenylethynyl)- benzene), con un amplio sistema π conjugado y seis grupos carboxílicos. La síntesis no requiere de

temperaturas elevadas, pero los tiempos de reacción son elevados, varias semanas. La elevada estabilidad térmica (hasta 623 K) y química (entre pH 1 y 10) de HOF-76 se asocia con la alta densidad de enlaces de hidrógeno entre los grupos ácidos de moléculas HCEB adyacentes e interacciones π - π entre anillos aromáticos de capas consecutivas (**Figura 15**). Etano y etileno interactúan con la superficie apolar del adsorbente mediante interacciones de van der Waals de los hidrógenos de los hidrocarburos con los anillos aromáticos de HOF-76. El etano interactúa a través de sus seis hidrógenos con seis anillos fenilo adyacentes, mientras que el etileno sólo presenta cuatro de estas interacciones, por este motivo se adsorbe etano preferentemente, y la capacidad máxima de adsorción es 2.95 mmol g^{-1} . La selectividad etano-etileno obtenida es moderada, con un valor de 2. No obstante, supone un avance importante en el estudio de HOFs por superar las barreras que limitan la aplicación de estos materiales, consiguiendo elevada estabilidad y porosidad permanente.

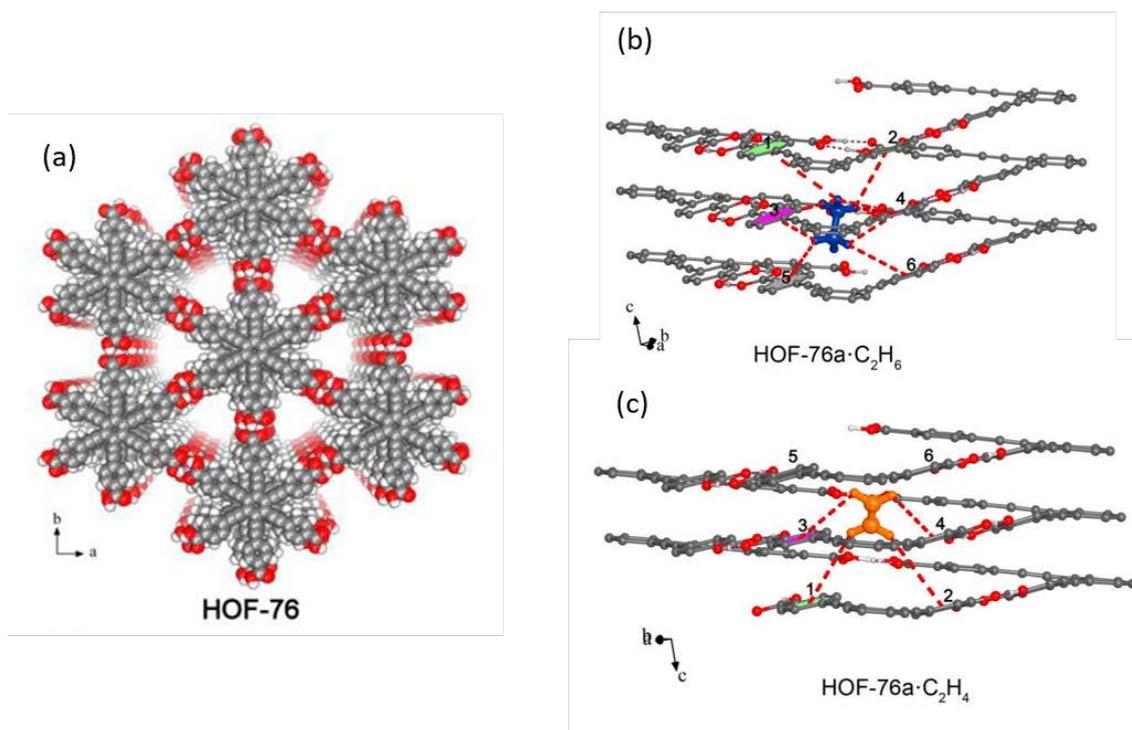


Figura 15. Estructura cristalina de HOF-76. (a) Representación de la red porosa de HOF-76. (b) Centros de adsorción de etano (las líneas rojas punteadas representan las interacciones C-H... π). (c) Centros de adsorción de etileno (las líneas rojas punteadas representan las interacciones C-H... π).^[80]

CONCLUSIONES/*CONCLUSIONS*

En este trabajo de fin de máster se discuten distintas alternativas a la destilación criogénica para la separación de etano-etileno. En los dos últimos años se han desarrollado adsorbentes de distinta naturaleza, siendo destacable el esfuerzo puesto en el diseño de MOFs, debido a la facilidad con la que se puede modificar el tamaño y ambiente químico del poro, mediante variación de los ligandos y/o centros metálicos. No obstante, la relación inversa entre selectividad y capacidad de adsorción es la mayor limitación que impide su aplicación práctica. Además, debería prestarse atención a la dificultad de producir los adsorbentes en grandes cantidades, ya que, generalmente, se sintetizan a partir de precursores de coste elevado y bajo condiciones solvotermales, lo que supone un gasto energético elevado. Estas síntesis se podrían optimizar mediante el empleo de microondas, química de flujo o mecanoquímica.

La mayor parte de los adsorbentes permiten la separación de etano-etileno bajo control termodinámico y con selectividad hacia la olefina. No obstante, se observa un interés creciente en el desarrollo de materiales con selectividad hacia la parafina, ya que podrían tener ciertas ventajas como menor posibilidad de oligomerización de la olefina y menor gasto energético. Sin embargo, las selectividades y capacidades de adsorción no son lo suficientemente elevadas en estos materiales con selectividad atípica.

In this work, different alternatives to cryogenic distillation for the separation of ethane-ethylene are discussed. Adsorbents of different nature have been developed in the last two years. The effort put into the design of MOFs is remarkable, probably due to the tunability of the pore size and chemical environment, through variation of the ligands and/or metal centers. However, the trade-off between selectivity and capacity is the main limitation for practical separation systems. Moreover, attention should be paid to the difficulty of producing the adsorbents in large quantities, since they are generally synthesized from high-cost starting materials and under solvothermal conditions, consuming plenty of organic solvents and energy. These syntheses could be optimized by using microwave, flow chemistry, or mechanochemistry.

Most of the adsorbents carry out the separation of ethane-ethylene under thermodynamic conditions and with a preferential adsorption of the olefin. There is, however, an increasing interest in the development of materials with selectivity towards the paraffin, as it could have certain advantages such as lower possibility of olefin oligomerization and lower energy

consumption. A major drawback of these paraffin-selective adsorbents is, however, the selectivities and adsorption capacities are not high enough.

BIBLIOGRAFÍA

1. Light Olefins Market Research Report—Forecast to 2023, <https://www.marketresearchfuture.com/reports/light-olefin-market-1037> (online: junio 2020).
2. Faiz, R. & Li, K. Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques. *Chem. Eng. Sci.* **73**, 261–284 (2012).
3. Sholl, D. S. & Lively, R. P. Seven chemical separations to change the world. *Nature* **532**, 435–437 (2016).
4. Wang, Y., Peh, S. B. & Zhao, D. Alternatives to Cryogenic Distillation: Advanced Porous Materials in Adsorptive Light Olefin/Paraffin Separations. *Small* **15**, 1–38 (2019).
5. Li, J. R., Kuppler, R. J. & Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1477–1504 (2009).
6. Eldridge, R. B. Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 2208–2212 (1993).
7. <https://goldbook.iupac.org/>
8. Hou, J. *et al.* Olefin/paraffin separation through membranes: From mechanisms to critical materials. *J. Mater. Chem. A* **7**, 23489–23511 (2019).
9. Huang, Y., Zhang, Y. & Xing, H. Separation of light hydrocarbons with ionic liquids: A review. *Chinese J. Chem. Eng.* **27**, 1374–1382 (2019).
10. Galizia, M. *et al.* 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. *Macromolecules* **50**, 7809–7843 (2017).
11. Zarca, R., Ortiz, A., Gorri, D. & Ortiz, I. Generalized predictive modeling for facilitated transport membranes accounting for fixed and mobile carriers. *J. Memb. Sci.* **542**, 168–176 (2017).
12. Myers, A.L., Prausnitz, J.M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption, *AIChE J.* **11** 121–127 (1965).
13. Pérez-Botella, E., Palomino, M., Valencia, S. & Rey, F. *Zeolites and other adsorbents. Green Energy and Technology* (2019). doi:10.1007/978-981-13-3504-4_7.
14. Cundy, C. S. & Cox, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chem. Rev.* **103**, 663–701 (2003).
15. Ruthven, D. M. & Reyes, S. C. Adsorptive separation of light olefins from paraffins. *Microporous Mesoporous Mater.* **104**, 59–66 (2007).

16. Grande, C. A., Gascon, J., Kapteijn, F. & Rodrigues, A. E. Propane/propylene separation with Li-exchanged zeolite 13X. *Chem. Eng. J.* **160**, 207–214 (2010).
17. Aguado, S., Bergeret, G., Daniel, C. & Farrusseng, D. Absolute molecular sieve separation of ethylene/ethane mixtures with silver zeolite A. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14635–14637 (2012).
18. Cen, P. L., Adsorption uptake curves of ethylene on Cu(I)-NaY Zeolite. *AIChE J.* **36**, 789–793 (1990).
19. Ji, P. *et al.* Transformation of Metal-Organic Framework Secondary Building Units into Hexanuclear Zr-Alkyl Catalysts for Ethylene Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 11325–11328 (2017).
20. Klet, R. C. *et al.* Single-Site Organozirconium Catalyst Embedded in a Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15680–15683 (2015).
21. Barrett, P. A. *et al.* ITQ-12: A new microporous silica polymorph potentially useful for light hydrocarbon separations. *Chem. Commun.* **3**, 2114–2115 (2003).
22. Palomino, M. *et al.* Pure silica ITQ-32 zeolite allows separation of linear olefins from paraffins. *Chem. Commun.* **24**, 1233–1235 (2007).
23. 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).
24. Olson, D. H. Light hydrocarbon separation using 8-member ring zeolites. US Patent 6,488,741 B2 (2002)
25. Bereciartua, P. J. *et al.* Control of zeolite framework flexibility and pore topology for separation of ethane and ethylene. *Science* **358**, 1068–1071 (2017).
26. Min Wang, Q. *et al.* Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification. *Microporous Mesoporous Mater.* **55**, 217–230 (2002).
27. Jorge, M., Lamia, N. & Rodrigues, A. E. Molecular simulation of propane/propylene separation on the metal-organic framework CuBTC. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **357**, 27–34 (2010).
28. Yoon, J. W. *et al.* Controlled reducibility of a metal-organic framework with coordinatively unsaturated sites for preferential gas sorption. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 5949–5952 (2010).
29. Bao, Z. *et al.* Potential of microporous metal-organic frameworks for separation of hydrocarbon mixtures. *Energy Environ. Sci.* **9**, 3612–3641 (2016).
30. Bachman, J. E., Kapelewski, M. T., Reed, D. A., Gonzalez, M. I. & Long, J. R. M2(m-dobdc) (M = Mn, Fe, Co, Ni) Metal-Organic Frameworks as Highly Selective, High-

- Capacity Adsorbents for Olefin/Paraffin Separations. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 15363–15370 (2017).
31. Chang, G. *et al.* Immobilization of Ag(I) into a metal-organic framework with -SO₃H sites for highly selective olefin-paraffin separation at room temperature. *Chem. Commun.* **51**, 2859–2862 (2015).
 32. Chang, G. *et al.* Fabrication of cuprous nanoparticles in MIL-101: An efficient adsorbent for the separation of olefin-paraffin mixtures. *RSC Adv.* **4**, 20230–20233 (2014).
 33. Yang, S. *et al.* Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal-organic framework. *Nat. Chem.* **7**, 121–129 (2015).
 34. Liao, P. Q., Zhang, W. X., Zhang, J. P. & Chen, X. M. Efficient purification of ethene by an ethane-trapping metal-organic framework. *Nat. Commun.* **6**, 1–9 (2015).
 35. Herm, Z. R., Bloch, E. D. & Long, J. R. Hydrocarbon separations in metal-organic frameworks. *Chem. Mater.* **26**, 323–338 (2014).
 36. Liang, W. *et al.* Ethane selective adsorbent Ni(bdc)(ted)_{0.5} with high uptake and its significance in adsorption separation of ethane and ethylene. *Chem. Eng. Sci.* **148**, 275–281 (2016).
 37. Pires, J., Pinto, M. L. & Saini, V. K. Ethane selective IRMOF-8 and its significance in ethane-ethylene separation by adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 12093–12099 (2014).
 38. Chen, Y. *et al.* An ethane-trapping MOF PCN-250 for highly selective adsorption of ethane over ethylene. *Chem. Eng. Sci.* **175**, 110–117 (2018).
 39. Lin, R. B. *et al.* Boosting Ethane/Ethylene Separation within Isorecticular Ultramicroporous Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 12940–12946 (2018).
 40. Cadiou, A., Adil, K., Bhatt, P. M., Belmabkhout, Y. & Eddaoudi, M. A metal-organic framework-based splitter for separating propylene from propane. *Science (80-.)*. **353**, 137–140 (2016).
 41. Bao, Z. *et al.* Molecular Sieving of Ethane from Ethylene through the Molecular Cross-Section Size Differentiation in Gallate-based Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 16020–16025 (2018).
 42. Lin, R. B. *et al.* Molecular sieving of ethylene from ethane using a rigid metal–organic framework. *Nat. Mater.* **17**, 1128–1133 (2018).

43. Li, B. *et al.* Introduction of π -complexation into porous aromatic framework for highly selective adsorption of ethylene over ethane. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8654–8660 (2014).
44. Yang, W. *et al.* Exceptional thermal stability in a supramolecular organic framework: Porosity and gas storage. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14457–14469 (2010).
45. Li, P. *et al.* A microporous six-fold interpenetrated hydrogen-bonded organic framework for highly selective separation of C₂H₄/C₂H₆. *Chem. Commun.* **50**, 13081–13084 (2014).
46. Jiang, W. J. *et al.* Ordered Mesoporous Carbon CMK-3 Modified with Cu(I) for Selective Ethylene/Ethane Adsorption. *Sep. Sci. Technol.* **48**, 968–976 (2013).
47. Liang, W. *et al.* Ethane-selective carbon composites CPDA@A-ACs with high uptake and its enhanced ethane/ethylene adsorption selectivity. *AIChE J.* **64**, 3390–3399 (2018).
48. Saufi, S. M. & Ismail, A. F. Fabrication of carbon membranes for gas separation - A review. *Carbon N. Y.* **42**, 241–259 (2004).
49. Rungta, M., Xu, L. & Koros, W. J. Carbon molecular sieve dense film membranes derived from Matrimid® for ethylene/ethane separation. *Carbon N. Y.* **50**, 1488–1502 (2012).
50. Ning, X. & Koros, W. J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation. *Carbon N. Y.* **66**, 511–522 (2014).
51. Liu, Y. *et al.* Bimetallic ions regulate pore size and chemistry of zeolites for selective adsorption of ethylene from ethane. *Chem. Eng. Sci.* **220**, 115636 (2020).
52. Min, J. G., Kemp, K. C. & Hong, S. B. Silver ZK-5 zeolites for selective ethylene/ethane separation. *Sep. Purif. Technol.* **250**, 117146 (2020).
53. Jaramillo, D. E. *et al.* Selective nitrogen adsorption via backbonding in a metal–organic framework with exposed vanadium sites. *Nat. Mater.* **19**, 517–521 (2020).
54. Xiang, H. *et al.* Synthesis and modification of moisture-stable coordination pillared-layer metal-organic framework (CPL-MOF) CPL-2 for ethylene/ethane separation. *Microporous Mesoporous Mater.* **293**, 109784 (2020).
55. Yin, Y. *et al.* Confinement of Ag(I) Sites within MIL-101 for Robust Ethylene/Ethane Separation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 823–830 (2020).
56. Bigdelou, H., Khosravi-Nikou, M. R. & Shariati, A. Copper and Nickel doped MIL-101: Highly efficient adsorbents for separation of ethylene-ethane mixture. *Chem. Eng. Res. Des.* **159**, 315–327 (2020).
57. Zhang, L. *et al.* Boosting Ethylene/Ethane Separation within Copper(I)-Chelated

- Metal–Organic Frameworks through Tailor-Made Aperture and Specific π -Complexation. *Adv. Sci.* **7**, 1–8 (2020).
58. Ding, Q. *et al.* Exploiting equilibrium-kinetic synergetic effect for separation of ethylene and ethane in a microporous metal-organic framework. *Sci. Adv.* **6**, 1–7 (2020).
59. Lyndon, R. *et al.* Tuning the Structures of Metal–Organic Frameworks via a Mixed-Linker Strategy for Ethylene/Ethane Kinetic Separation. *Chem. Mater.* **32**, 3715–3722 (2020).
60. Yang, L. *et al.* Microporous metal-organic framework with specific functional sites for efficient removal of ethane from ethane/ethylene mixtures. *Chem. Eng. J.* **387**, 124137 (2020).
61. Yang, L. *et al.* Reversed ethane/ethylene adsorption in a metal–organic framework via introduction of oxygen. *Chinese J. Chem. Eng.* **28**, 593–597 (2020).
62. Xiang, H. *et al.* Adsorptive separation of C₂H₆/C₂H₄ on metal-organic frameworks (MOFs) with pillared-layer structures. *Sep. Purif. Technol.* **242**, 116819 (2020).
63. Dinh, A. *et al.* Isorecticular Three-Dimensional Kagome Metal-Organic Frameworks with Open-Nitrogen-Donor Pillars for Selective Gas Adsorption. *Cryst. Growth Des.* **20**, 3523–3530 (2020).
64. Tang, Y. *et al.* Room temperature synthesis of Cu(Qc)₂ and its application for ethane capture from light hydrocarbons. *Chem. Eng. Sci.* **213**, 115355 (2020).
65. Pei, J. *et al.* Engineering microporous ethane-trapping metal-organic frameworks for boosting ethane/ethylene separation. *J. Mater. Chem. A* **8**, 3613–3620 (2020).
66. Xiang, H. *et al.* Selective adsorption of ethane over ethylene on M(bdc)(ted)_{0.5} (M = Co, Cu, Ni, Zn) metal-organic frameworks (MOFs). *Microporous Mesoporous Mater.* **292**, 109724 (2020).
67. Yang, H. *et al.* Pore-Space-Partition-Enabled Exceptional Ethane Uptake and Ethane-Selective Ethane-Ethylene Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 2222–2227 (2020).
68. He, C. *et al.* Direct Functionalization of the Open Metal Sites in Rare Earth-Based Metal–Organic Frameworks Used for the Efficient Separation of Ethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 6123–6129 (2020).
69. Peng, J., Sun, Y., Wu, Y., Lv, Z. & Li, Z. Selectively Trapping Ethane from Ethylene on Metal-Organic Framework MIL-53(Al)-FA. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 8290–8295 (2019).
70. Ma Ntep, T. J. M. *et al.* Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in ZrIV Metal–Organic Frameworks. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 14048–14053 (2018).

71. Wang, Y. *et al.* Pore Size Reduction in Zirconium Metal-Organic Frameworks for Ethylene/Ethane Separation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 7118–7126 (2019).
72. Liu, Y. *et al.* Assembly of Metal-Organic Frameworks (MOFs) based on indium-trimer building blocks: A porous MOF with soc topology and high hydrogen storage. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 3278–3283 (2007).
73. Wu, H. *et al.* An indium-based ethane-trapping MOF for efficient selective separation of C₂H₆/C₂H₄ mixture. *Sep. Purif. Technol.* **212**, 51–56 (2019).
74. Wu, H. *et al.* Ethane-Selective Behavior Achieved on a Nickel-Based Metal-Organic Framework: Impact of Pore Effect and Hydrogen Bonds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 10516–10523 (2019).
75. Wang, X. *et al.* Pore environment engineering in metal-organic frameworks for efficient ethane/ethylene separation. *J. Mater. Chem. A* **7**, 13585–13590 (2019).
76. Qazvini, O. T., Babarao, R., Shi, Z. L., Zhang, Y. B. & Telfer, S. G. A Robust Ethane-Trapping Metal-Organic Framework with a High Capacity for Ethylene Purification. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 5014–5020 (2019).
77. Saha, D. *et al.* Separation of ethane-ethylene and propane-propylene by Ag(I) doped and sulfurized microporous carbon. *Microporous Mesoporous Mater.* **299**, (2020).
78. Wang, X. *et al.* Novel glucosamine-based carbon adsorbents with high capacity and its enhanced mechanism of preferential adsorption of C₂H₆ over C₂H₄. *Chem. Eng. J.* **358**, 1114–1125 (2019).
79. Luo, X. *et al.* Biased adsorption of ethane over ethylene on low-cost hyper-crosslinked polymers. *J. Solid State Chem.* **271**, 199–205 (2019).
80. Zhang, X. *et al.* Selective Ethane/Ethylene Separation in a Robust Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 633–640 (2020).

ANEXO

Tabla 3. Adsorbentes con selectividad hacia etileno reportados en los dos últimos años (2019-2020).

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etileno/etano)	Regeneración	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Ag-Ca-4A ^[51]	0-1	298-308-318	3.38/3.69 a 298 K	-	17.6 a 298 K	423 K, vacío	45	-
			2.77/3.02 a 308 K					
			2.39/2.61 a 318 K					
Na-ZK-5(I) ^[52]	0-1	298	2.46/2.80 a 298 K	2.07/2.42 a 298 K	1.2 ^{b)} a 298 K	-	-	-
Ag-ZK-5(I) ^[52]	0-1	298	2.91/3.02 a 298 K	1.76/2.09 a 298 K	1.4 ^{b)} a 298 K	-	-	-
Na-ZK-5(II) ^[52]	0-1	298	2.40/2.70 a 298 K	2.06/2.32 a 298 K	1.2 ^{b)} a 298 K	-	-	-
Ag-ZK-5(II) ^[52]	0-1	298	2.98/3.18 a 298 K	1.60/1.84 a 298 K	1.8 ^{b)} a 298 K	-	-	-

Tabla 3. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etileno/etano)	Regeneración	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
MC-S-Ag-3 ^[77]	0-1	298	2.46/3.36 a 298 K	1.72/2.59 a 298 K	2.4 a 298 K	-	-	-
V ₂ Cl _{2.8} (btdd) ^[53]	0-1	333-353	2.25/2.96 a 333 K	1.37/2.43 a 333 K	6.9 a 353 K	-	-	-
			1.80/2.34 a 353 K	0.77/1.44 a 353 K	17.0 (5:95 a 353 K)			
CPL-2 ^[54]	0-1	298	1.53/1.91 a 298 K	1.32/1.61 a 298 K	1.4 a 298 K	-	23.5	16.5
5% Ag-CPL-2 ^[54]	0-1	298-323	0.66/0.95 a 298 K	0.19/0.30 a 298 K	4.2 a 298 K	-	42.9	15.2
			0.39/0.66 a 323 K	0.39/0.66 a 323 K				
10% Ag-CPL-2 ^[54]	0-1	298	0.63/0.91 a 298 K	0.11/0.16 a 298 K	26.1 a 298 K	-	-	-
15% Ag-CPL-2 ^[54]	0-1	298	0.34/0.52 a 298 K	0.04/0.071 a 298 K	63.7 a 298 K	-	-	-

Tabla 3. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etileno/etano)	Regeneración	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
1.6AgM-DS ^[55]	0-1	298-308	2.51/3.36	0.55/0.94	9.9	Degasificación 377 K, 4 horas	59.2	-
			a 298 K	a 298 K	a 298 K			
			1.82/2.70	1.35/2.10				
			a 308 K	a 308 K				
UiO-66-COOH ^[57]	0-1	298	0.82/1.27	0.86/1.31	0.9	-	24.3	26.8
			a 298 K	a 298 K	a 298 K			
UiO-66- (COOH) ₂ ^[57]	0-1	298	1.38/1.81	1.48/1.88	0.7	-	27.4	27.5
			a 298 K	a 298 K	a 298 K			
Cu ^I @UiO-66- COOH ^[57]	0-1	298	1.12/1.41	0.67/0.89	14.5	-	32.9	24.8
			a 298 K	a 298 K	a 298 K			
Cu ^I @UiO-66- (COOH) ₂ ^[57]	0-1	298	1.56/1.86	0.66/0.90	80.8	-	48.5	26.6
			a 298 K	a 298 K	a 298 K			
ZnAtzPO ₄ ^[58]	0-1	273-288-298	2.12/2.41	0.97/1.18		-	17.31-29.98	13.79
			a 273 K	a 273 K				
			1.83/2.13	0.92/1.09	32.4 ^{c)}			
			a 288 K	a 288 K	a 298 K			
			1.62/1.92	0.86/1.04				
			a 298 K	a 298 K				

Tabla 3. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etileno/etano)	Regeneración	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
GT-18 ^[59]	0-1	298	0.51/0.57	0.17/0.19	6.8 ^{d)}	-	-	-
			a 298 K	a 298 K	a 298 K			
			1.87/2.93	0.86/1.41				
MIL-101- 6Cu ^[56]	0-2	293-303-323-343	a 293 K	a 293 K		Vacío, 343 K, 8 horas	-	-
			1.79/2.78	0.75/1.26	12.5			
			a 303 K	a 303 K	a 303 K			
			1.39/2.27	0.63/1.04				
			a 323 K	a 323 K				
			1.28/2.05	0.61/0.98				
MIL-101- 6Ni ^[56]	0-2	293-303-323-343	1.63/2.65	1.04/1.66		Vacío, 343 K, 8 horas	-	-
			a 293 K	a 293 K				
			1.63/2.69	0.90/1.52				
			a 303 K	a 303 K	1.2			
			1.28/2.18	0.75/1.38	a 303 K			
			a 323 K	a 323 K				
1.06/1.75	0.62/1.05							
a 343 K	a 343 K							

Tabla 3. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etileno/etano)	Regeneración	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
NUS-36 ^[71]	0-1	298	1.20/1.50 a 298 K	0.75/1.00 a 298 K	4.1 a 298 K	Purga con He RT	43.6	43.8

^{a)}Selectividad IAST para una mezcla equimolar a 1 bar; ^{b)}Selectividad calculada a partir de las isothermas de adsorción de los componentes; ^{c)}Selectividad combinada termodinámica-cinética; ^{d)}Selectividad cinética.

Tabla 4. Adsorbentes con selectividad hacia etano reportados en los dos últimos años (2019-2020).

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Ni1 ^[62]	0-1	298-308-323	4.31/6.07 a 298 K	5.29/6.65 a 298 K	1.5 a 298 K	PSA, simple	-	32.2	36.6
			3.44/5.25 a 308 K	4.35/5.94 a 308 K					
			2.24/3.99 a 323 K	3.14/4.85 a 323 K					
Ni2 ^[62]	0-1	298-308-323	3.91/4.62 a 298 K	4.29/4.83 a 298 K	1.4 a 298 K	PSA, simple	-	31.7	33.5
			3.44/4.24 a 308 K	3.86/4.52 a 308 K					
			2.70/3.60 a 323 K	3.11/3.96 a 323 K					
Cd-PNMI ^[60]	0-1	298	1.65/2.48 a 298 K	2.18/2.71 a 298 K	1.27 a 298 K	Purga con He, 298 K, 30 min	-	13.8	19.4
Mn-PNMI ^[60]	0-1	298	2.40/3.66 a 298 K	3.33/4.08 a 298 K	1.38 ^{b)} a 298 K	Purga con He, 298 K, 30 min	-	16.9	23.5

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Zn-PNMI ^[60]	0-1	298	1.63/1.86 a 298 K	1.94/1.89 a 298 K	1.42 ^{b)} a 298 K	Purga con He, 298 K, 30 min	-	23.8	24.5
			0.41/0.92 a 288 K	1.82/2.19 a 288 K					
RT-Cu(Qc) ₂ -12 ^[64]	0-1	288-298-308	0.26/0.56 a 298 K	1.30/2.04 a 298 K	4.00 a 298 K	-	-	29.6	35.6
			0.19/0.35 a 308 K	0.64/1.49 a 308 K					
ZJU-120 ^[65]	0-1	273-296	4.52/5.22 a 273 K	4.99/5.32 a 273 K	2.74 a 296 K	Flujo de He 15 min a 298 K	-	26.5	27.6
			3.25/3.93 a 296 K	4.29/4.91 a 296 K					
ZJU-121 ^[65]	0-1	273-296	3.49/4.18 a 273 K	3.54/4.23 a 273 K	1.51 a 296 K	Flujo de He 15 min a 298 K	-	43.0	47.1
			2.86/3.19 a 296 K	2.81/3.10 a 296 K					

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Co ₂ V-bdc-tpt ^[67]	0-1	273-298	6.95/8.48	7.40/8.32	1.75 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	22.5	23.4
			a 273 K	a 273 K					
			4.49/6.37	5.88/7.13					
Co ₂ V-ndc-tpt ^[67]	0-1	273-298	4.36/5.75	4.62/4.86	1.48 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	30.1	30.4
			a 273 K	a 273 K					
			3.14/3.88	3.38/4.03					
Co ₂ V-dmbdc-tpt ^[67]	0-1	273-298	5.19/6.6	5.21/5.89	1.42 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	26.5	27.9
			a 273 K	a 273 K					
			3.53/4.56	3.94/4.67					
Co ₂ Ti-bdc-tpt ^[67]	0-1	273-298	7.03/8.70	7.38/8.38	1.50 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	20.0	21.7
			a 273 K	a 273 K					
			4.73/6.67	5.65/6.91					
			a 298 K	a 298 K					

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Mg₂Ti-bdc-tpt ^[67]	0-1	273-298	7.23/8.97	7.83/8.52	1.57 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	25.0	25.4
			a 273 K	a 273 K					
			4.39/6.34	5.51/2.45					
Mg₂Ti-bdc-tpy ^[67]	0-1	273-298	8.01/9.88	8.03/9.11	1.28 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	22.6	25.0
			a 273 K	a 273 K					
			5.19/7.34	5.73/7.17					
Mg₂Ti-bdc-tpbz ^[67]	0-1	273-298	7.23/8.80	7.67/8.99	1.51 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	23.3	21.9
			a 273 K	a 273 K					
			4.47/6.25	5.47/6.88					
Mg₂V-bdc-tpt ^[67]	0-1	273-298	7.25/8.44	7.59/7.97	1.64 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	26.7	27.3
			a 273 K	a 273 K					
			4.53/6.52	5.94/7.45					
			a 298 K	a 298 K					

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Mg₂V-dmbdc-tpt ^[67]	0-1	273-298	6.10/7.70	6.19/7.25	1.43 a 298 K	Fácil, bajos Q _{st}	-	24.4	24.7
			a 273 K	a 273 K					
			3.93/5.25	4.53/5.56					
			a 298 K	a 298 K					
Cr-BTC ^[61]	0-1	298	4.62/6.03	3.33/5.27	-	-	-	38.8	30.3
			a 298 K	a 298 K					
Cr-BTC(O₂) ^[61]	0-1	298	2.21/2.89	2.52/3.30	1.5 a 298 K	Vacío, 298 K, 2 min	-	23.5	37.2
			a 298 K	a 298 K					
Ni(bdc)(ted)_{0.5} ^[66]	0-10	298-308-323	1.67/3.29	2.75/4.81	1.9 a 298 K	-	Inversión de selectividad a presiones superiores a 6 bar.	25	29
			a 298 K	K					
			1.26/2.52	2.04/3.83					
			a 308 K	a 308 K					
			0.86/1.73	1.33/2.63					
			a 323 K	a 323 K					

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Zn(bdc)(ted)_{0.5} ^[66]	0-10	298-308-323	1.62/3.16	2.48/4.45	1.7 a 298 K	Fácil	Se descompone con un 50% de humedad	25	31
			a 298 K	a 298 K					
			1.22/2.41	1.87/3.53					
			a 308 K	a 308 K					
Co(bdc)(ted)_{0.5} ^[66]	0-10	298-308-323	0.84/1.67	1.05/2.26	1.8 a 298 K	Fácil	Se descompone con un 30% de humedad	24	29
			a 323 K	a 323 K					
			1.39/2.77	2.28/4.13					
			a 298 K	a 298 K					
Cu(bdc)(ted)_{0.5} ^[66]	0-10	298-308-323	1.07/2.14	1.69/3.27	1.8 a 298 K	Fácil	Se descompone con un 50% de humedad	24	29
			a 308 K	a 308 K					
			0.74/1.48	1.11/2.22					
			a 323 K	a 323 K					
Cu(bdc)(ted)_{0.5} ^[66]	0-10	298-308-323	1.35/2.53	2.12/3.68	1.8 a 298 K	Fácil	Se descompone con un 50% de humedad	24	29
			a 298 K	a 298 K					
			1.06/1.98	1.59/2.93					
			a 308 K	a 308 K					
Cu(bdc)(ted)_{0.5} ^[66]	0-10	298-308-323	0.73/1.39	1.08/2.05	1.8 a 298 K	Fácil	Se descompone con un 50% de humedad	24	29
			a 323 K	a 323 K					

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
HOF-76a ^[80]	0-5	273-296	2.42/3.50 a 273 K 0.96/1.67 a 296 K	3.14/3.91 a 273 K 1.85/2.95 a 296 K	2.0 a 296 K 1.9 ^{b)} a 296 K	Por recristalización	En etapa muy reciente de desarrollo	20.7	22.8
CPM-63m ^[63]	0-1	273-296	2.67/3.98 a 273 K 1.69/2.53 a 296 K	2.30/4.37 a 273 K 1.90/2.83 a 296 K	1.41 a 296 K	-	-	29.8	31.8
CPM-63a ^[63]	0-1	273-296	2.61/3.75 a 273 K 1.75/2.51 a 296 K	3.03/4.37 a 273 K 1.92/2.86 a 296 K	-	Relativamente fácil	-	30.0	33.9
Y-BTC ^[68]	0-1	273-298	3.52/4.12 a 273 K 2.45/3.13 a 298 K	3.65/4.10 a 273 K 2.10/3.46 a 298 K	1.92 ^{b)} a 298 K 1.92 ^{c)} a 298 K	-	-	18.9	22.3

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Sm-BTC ^[68]	0-1	273-298	1.73/2.01	1.81/2.01	1.80 ^{b)}	-	Baja estabilidad humedad	23.0	26.2
			a 273 K	a 273 K	a 298 K				
			1.20/1.56	1.39/1.64	1.72 ^{c)}				
Eu-BTC ^[68]	0-1	273-298	a 298 K	a 298 K	a 298 K	-	Baja estabilidad humedad	21.2	26.7
			3.19/3.66	3.32/3.65	1.87 ^{b)}				
			a 273 K	a 273 K	a 298 K				
Dy-BTC ^[68]	0-1	273-298	2.21/2.85	2.62/3.07	1.78 ^{c)}	-	Baja estabilidad humedad	26.9	31.5
			a 298 K	a 298 K	a 298 K				
			2.11/2.37	2.08/2.27	1.37 ^{b)}				
MIL-53(Al)-FA ^[69]	0-1	298-308-313	a 273 K	a 273 K	a 298 K	-	-	30.5	34
			1.59/1.90	1.66/1.90	1.37 ^{c)}				
			a 298 K	a 298 K	a 298 K				
MIL-53(Al)-FA ^[69]	0-1	298-308-313	3.12/3.79	3.50/3.89	1.85	-	-	30.5	34
			a 298 K	a 298 K	a 308 K				
			2.72/3.45	3.21/3.65	1.9 ^{c)}				
MIL-53(Al)-FA ^[69]	0-1	298-308-313	a 308 K	a 308 K	a 308 K	-	-	30.5	34
			2.49/3.31	3.04/3.57					
MIL-53(Al)-FA ^[69]	0-1	298-308-313	a 313 K	a 313 K		-	-	30.5	34

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
UiO-66-ADC ^[71]	0-1	298	1.40/1.70 a 298 K	1.40/1.60 a 298 K	1.8 a 298 K	-	-	36.0	36.0
In-soc-MOF-1 ^[73]	0-1	288-298-308	3.41/4.45 a 288 K	3.82/4.58 a 288 K	1.4 ^{c)} a 298 K	Fácil	-	25.2	28.4
			2.67/3.72 a 298 K	3.20/4.04 a 298 K					
			2.16/3.18 a 308 K	2.59/3.47 a 308 K					
MUF-15 ^[76]	0-1	288	3.46/4.38 a 288 K	4.16/4.88 a 288 K	1.96 a 293 K	Purga con He, 1.1 bar, 343 K o con Vacío, 10-15 min	-	28.2	29.2
		293	3.16/4.15 a 293 K	3.88/4.69 a 293 K					
		308	2.24/3.06 a 308 K	2.94/3.62 a 308 K					
HCP-1.5 ^[79]	0-1	298	1.62/2.26 a 298 K	1.83/2.48 a 298 K	1.28 ^{c)} a 298 K	Fácil	-	-	-

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
HCP-3.0 ^[79]	0-1	298	1.46/2.07 a 298 K	1.66/2.32 a 298 K	1.21 ^{c)} a 298 K	Fácil	-	-	-
HCP-6.0 ^[79]	0-1	298	1.33/1.85 a 298 K	1.47/1.98 a 298 K	1.18 ^{c)} a 298 K	Fácil	-	-	-
HCP-3-DCM ^[79]	0-1	298	1.32/1.89 a 298 K	1.48/2.07 a 298 K	1.21 ^{c)} a 298 K	Fácil	-	-	-
MGA-700-2 ^[78]	0-1	298	4.70/6.34 a 298 K	5.66/7.28 a 298 K	1.60 a 298 K 3.27 ^{c)} a 298 K	-	-	-	-
MGA-700-3 ^[78]	0-1	298	4.71/6.55 a 298 K	5.68/7.63 a 298 K	1.69 a 298 K 3.27 ^{c)} a 298 K	-	-	-	-
MGA-700-4 ^[78]	0-1	298	4.11/6.02 a 298 K	4.97/7.30 a 298 K	2.15 a 298 K 4.21 ^{c)} a 298 K	-	-	23.7	29

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
MGA-750-3 ^[78]	0-1	298	3.70/5.68 a 298 K	4.78/7.02 a 298 K	2.02 a 298 K 3.87 ^{c)} a 298 K	-	-	21.8	28.4
MGA-800-3 ^[78]	0-1	298	3.28/5.04 a 298 K	4.08/6.17 a 298 K	1.51 a 298 K 3.08 ^{c)} a 298 K	-	-	-	-
Ni(BDC)(DABCO) _{0.5} ^[75]	0-1	298	1.60/3.04 a 298 K	2.56/4.36 a 298 K	1.62 ^{c)} a 298 K	Fácil, sin vacío	-	-	-
Ni(BDC) _{0.8} (TMBDC) _{0.2} (DABCO) _{0.5} ^[75]	0-1	298	2.57/4.00 a 298 K	3.64/4.91 a 298 K	1.66 ^{c)} a 298 K	Fácil, sin vacío	-	-	-
Ni(BDC) _{0.55} (TMBDC) _{0.45} (DABCO) _{0.5} ^[75]	0-1	298	3.11/4.32 a 298 K	4.08/5.04 a 298 K	1.72 ^{c)} a 298 K	Fácil, sin vacío	-	-	-
Ni(BDC) _{0.29} (TMBDC) _{0.71} (DABCO) _{0.5} ^[75]	0-1	298	3.87/4.85 a 298 K	4.79/5.51 a 298 K	1.88 ^{c)} a 298 K	Fácil, sin vacío	-	-	-

Tabla 4. Continuación.

Adsorbente	Rango P (bar)	Rango T (K)	C ₂ H ₄ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	C ₂ H ₆ uptake (mmol g ⁻¹) (0.5/1 bar)	Selectividad ^{a)} (etano/etileno)	Regeneración	Problemas	Q _{st} C ₂ H ₄ (kJ mol ⁻¹)	Q _{st} C ₂ H ₆ (kJ mol ⁻¹)
Ni(TMBDC)(DABCO) _{0.5} ^[75]	0-1	288-298-308	4.84/5.38	5.36/5.68	1.99 ^{c)} a 298 K	Fácil, sin vacío	-	31.4	39.4
			a 288 K	a 288 K					
			4.22/5.02	5.04/5.45					
			a 298 K	a 298 K					
			3.64/4.63	4.60/5.17					
a 308 K	a 308 K								
Ni-4PyC ^[74]	0-1	278-288-298	3.78/4.37	4.04/4.47	1.7 ^{c)} a 298 K	Flujo de He, 424 K, 60 min	-	27.32	29.07
			a 278 K	a 278 K					
			3.36/4.00	3.71/4.17					
			a 288 K	a 288 K					
			2.9230/3.5244a	3.34/3.82					
298 K	a 298 K								

^{a)} Selectividad IAST para una mezcla equimolar a 1 bar; ^{b)} Selectividad IAST para una mezcla 1:9 de etano:etileno a 1 bar; ^{c)} Selectividad IAST para una mezcla 1:15 de etano:etileno a 1 bar