



Universidad Politécnica de
Valencia
Instituto de Tecnología Química
(UPV-CSIC)



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA

ESTUDIO DE PROCESOS DE SEPARACIÓN DE CO₂ y
CH₄ MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITAS

PROYECTO FINAL DE MÁSTER

“MÁSTER QUÍMICA SOSTENIBLE”

Presentado por:
Ledys Yelitza Sánchez

Dirigido por:
Dr. Fernando Rey
Dra. Susana Valencia Valencia

Julio 2014

Resumen

Los procesos de separación de mezclas de gases mediante adsorción selectiva empleando sólidos porosos tienen un amplio rango de aplicaciones industriales, como por ejemplo el secado y purificación de productos gaseosos y líquidos, separación de N_2 y O_2 , etc. Sin embargo, no existen métodos sencillos que permitan determinar de forma experimental las isothermas de los gases a partir de mezclas, y por tanto evaluar la termodinámica de los procesos de adsorción competitiva de forma rigurosa. En este trabajo se ha desarrollado un método que, combinando isothermas gravimétricas y volumétricas de mezclas de dos gases de diferente peso molecular, permite caracterizar de forma rigurosa la termodinámica de cada uno de los adsorbatos por separado. Para ello, se utilizaron dos zeolitas como adsorbentes (ITQ-29 y B-DDR) y las mezclas de gases contenían CO_2 y CH_4 en distintas proporciones. La combinación de isothermas volumétricas y gravimétricas permitió calcular la isoterma completa de cada gas en una mezcla binaria durante un proceso de adsorción competitiva. Por otro lado, se ha aplicado el método de cálculo (IAST) a este mismo caso de estudio, ya que permite estimar la adsorción competitiva de los compuestos en una mezcla de gases a partir de las isothermas de los compuestos puros, siendo éste el método generalmente aplicado para evaluar la idoneidad de un adsorbente en un proceso de separación. Los resultados obtenidos por ambos métodos no coinciden, atribuyéndose las diferencias a que el CO_2 y el CH_4 no se comportan como gases ideales tanto sobre el DDR como en la zeolita ITQ-29. Este resultado refuerza la necesidad de desarrollar métodos experimentales fiables y de sencilla realización que permitan estudiar procesos de adsorción competitiva de forma rigurosa, siendo la combinación de los métodos gravimétricos y volumétricos una posible solución.

Abstract

The processes of separating the mixtures of gases by selective adsorption using porous solids have a wide range of industrial applications such as drying and purification of gaseous and liquid products, separation of N_2 and O_2 , etc. However, there are no simple methods to experimentally determine the isotherms of gases from mixtures, and thus rigorously evaluate the thermodynamics of competitive adsorption processes. In this work we developed a method of combining gravimetric and volumetric isotherms from mixtures of two gases with different molecular weights which allows the rigorous characterization of the thermodynamics for each separate adsorbate. Two zeolites were used as adsorbents (ITQ-29 and B-DDR) with gas mixtures containing CO_2 and CH_4 in different proportions. The combination of volumetric and gravimetric isotherms permitted calculation of the full isotherm for each gas in a binary mixture during a process of competitive adsorption. Furthermore, the (IAST) calculation method was applied to the same case study which permits to estimate the competitive adsorption of the compounds in a gas mixture from the isotherms of the pure compounds, this method usually being applied to evaluate the suitability of an adsorbent in a separation process. The results obtained by both methods do not match, the differences are attributed to the CO_2 and CH_4 not behaving as ideal gases over neither the DDR nor the ITQ-29 zeolite. This result reinforces the need to develop simple and reliable experimental methods for the rigorous study of competitive adsorption processes, with the combination of gravimetric and volumetric methods as a possible solution.

Índice

1.- Objetivos	1
1.1.- Objetivos específicos	1
2.- Introducción	2
2.1.- Planteamiento del problema	2
2.2.- Adsorción	2
2.3.- Métodos Estadísticos y Dinámicos	5
2.3.1.- En los métodos Estadísticos	5
2.3.2.- El Método Volumétrico Dinámico	6
2.4.- Isotermas de Adsorción	7
2.4.1.- Cantidad Adsorbida	7
2.4.2.- Calor Isostérico	9
2.5.- Modelos y Métodos de Ajuste	10
2.5.1.- Modelo de Langmuir	11
2.5.2.- Modelo de Freundlich	11
2.5.3.- Modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET)	11
2.5.4.- Modelo de Toth	12
2.5.5.- Modelo de Sips (Langmuir-Freundlich)	12
2.5.6.- Modelo de Virial	13
2.5.7.- Ajuste para describir el comportamiento dinámico	13
2.6.- Equilibrio de Adsorción de Mezclas Binarias	14
2.7.- Modelo Matemático Predictivo IAST	15
2.7.1 La solución ideal adsorbida	19
2.8.- Adsorbentes	20
2.8.1.- Zeolita B-DDR	22

2.8.2.- Zeolita ITQ-29.....	23
3.- Parte Experimental.....	25
3.1 Materiales y Equipos.....	25
3.1.1.- Materiales.....	25
3.1.2.- Equipos.....	25
3.2 Medidas Experimentales.....	26
3.2.1.- Isotermas.....	26
3.2.2.- Ajuste de las Isotermas.....	28
3.2.3.- Cálculo del Calor Isostérico.....	28
4.- Análisis de Resultados y Discusiones.....	31
4.1.- Adsorción.....	31
4.1.1.- Isotermas.....	31
4.1.2.- Modelos de Ajuste.....	32
4.1.3.- Calor Isostérico.....	34
4.2.- Comparación de los métodos volumétrico y gravimétrico.....	34
4.3.- Teoría de la Solución Ideal “IAST”.....	39
4.3.1.- Cálculo del equilibrio de adsorción de la solución ideal.....	39
4.3.2.- Predicciones IAST.....	41
5.- Conclusiones.....	47
6.- Referencias Bibliográficas.....	48
7.- Anexos.....	50
7.1.- Tablas de Datos Experimentales.....	50
7.1.1.- Isotermas gravimétricas de adsorción para CH ₄ y CO ₂ puros sobre ITQ-29.....	50
7.1.2.- Isotermas volumétricas de adsorción de CH ₄ puro sobre ITQ-29.....	50
7.1.3.- Isotermas gravimétricas de adsorción para CH ₄ y CO ₂ puros sobre B-DDR.....	51
7.1.4.- Isotermas volumétricas de adsorción para CH ₄ puro sobre	52

	B-DDR.....	
7.1.5.-	Isotermas de las mezclas 20/80 y 5/95 de CO ₂ /CH ₄ obtenidas por los métodos gravimétricos y volumétricos sobre la zeolita ITQ-29.....	53
7.1.6.-	Isotermas de las mezclas 20/80 de CO ₂ /CH ₄ obtenidas por los métodos gravimétricos y volumétricos sobre la zeolita B-DDR.....	54
7.2.-	Tablas de Resultados para el Método IAST.....	54
7.2.1.-	Resultados de la predicción IAST a partir de las isotermas de adsorción de los gases puros CO ₂ y CH ₄ sobre ITQ-29 a 25°C.....	54
7.2.2.-	Resultados de la predicción IAST a partir de las isotermas de adsorción de los gases puros CO ₂ y CH ₄ sobre B-DDR a 30°C.....	55

1.- Objetivos

El objeto del presente trabajo es la puesta a punto de métodos que permitan evaluar la capacidad de zeolitas en procesos de separación de gases empleado métodos de adsorción competitiva. Para ello se utilizarán como materiales de estudio las zeolitas ITQ-29 y B-DDR en el proceso de separación de CO₂ y CH₄.

1.1.- Objetivos Específicos

1.1.1.- Puesta a punto del método de análisis de adsorción competitiva de gases (CH₄ y CO₂) combinando isothermas volumétricas y gravimétricas que permita calcular la isoterma completa (y por tanto los parámetros termodinámicos) de cada gas en una mezcla binaria durante un proceso de adsorción competitiva.

1.1.2.- Aplicación del método de cálculo de la teoría de la solución ideal adsorbida (IAST Ideal adsorbed Solution Theory) que permite estimar la adsorción competitiva de un compuesto en una mezcla de gases a partir de las isothermas de los compuestos puros, en este caso, para el sistema CO₂-CH₄. Comparación de los resultados obtenidos en el método de análisis de adsorción competitiva de gases (en el punto 1.1.1) con los obtenidos mediante el método IAST.

2.- Introducción

2.1.- Planteamiento del Problema

Los procesos de adsorción tienen una extraordinaria importancia práctica, como por ejemplo el secado y purificación de productos gaseosos y líquidos; la separación de parafinas de fracciones de petróleo; la purificación de emisiones gaseosas industriales, así como el tratamiento de aguas potables y residuales¹.

La base de estos procesos industriales de purificación y separación de gases es la adsorción selectiva de algunos gases en el interior de materiales microporosos. Aunque la adsorción multicomponente se puede evaluar experimentalmente, la realización sistemática de experimentos para explorar las condiciones de funcionamiento para un material de interés es muy compleja, existiendo un número elevado de variables a considerar^{2,3}. Además, la evaluación comparativa de procesos de adsorción multicomponente es complicada tanto experimentalmente como para el análisis de datos. Por el contrario, la realización de experimentos de adsorción de un solo adsorbato, es relativamente sencilla. Como resultado, una cantidad significativa de trabajo se ha hecho sobre los métodos para predecir la adsorción multicomponente a partir de datos de adsorción de un solo componente aplicando modelos de extrapolación al sistema multicomponente². Es por lo tanto de interés, el desarrollo de técnicas capaces de determinar el equilibrio de adsorción de una mezcla gaseosa a partir de las isothermas de adsorción conocidas de los componentes puros.

2.2.- Adsorción:

El fenómeno de adsorción es conocido desde la antigüedad. Ya en 1777, Scheele observó que el carbón incorporaba en su interior varias veces su propio volumen de aire y que el fenómeno era reversible.

Se llama adsorbente a la sustancia sobre la cual se fija la otra, que recibe el nombre de adsorbato. En este estudio se empleará para el caso de un adsorbente sólido y un adsorbato gaseoso.

Generalmente, para un mismo sistema en iguales condiciones, la adsorción es proporcional a la superficie del adsorbente. Se trata pues de un fenómeno superficial,

que tiene lugar en la interfase, en la cual las moléculas del adsorbato se fijan sobre la superficie del adsorbente debido a diversas fuerzas atractivas que entran en juego. Fundamentalmente se deben a la asimetría de las fuerzas que existe en toda interfase, y a la falta de coordinación de los átomos superficiales que genera una descompensación de carga³. Este hecho origina un potencial de atracción perpendicular a la superficie del sólido, que es, en definitiva, el responsable de las propiedades de adsorción del sólido⁴.

La adsorción es, por tanto, un fenómeno superficial que implica el aumento de la concentración del adsorbato sobre la superficie de un sólido⁵.

La naturaleza de las fuerzas involucradas en el proceso de adsorción puede ser muy diversa; convencionalmente se habla de fisisorción y quimisorción, según aquellas sean de tipo físico (fuerzas de Van del Waals) o químico (fuerzas de enlace). Por supuesto es muy difícil trazar un límite claro de separación entre ambos y existen casos intermedios. Además siempre que se presenta la quimisorción hay superpuesta, en mayor o menor grado, la fisisorción, pues las fuerzas que determinan ésta última son del tipo general³.

La diferencia fundamental entre ambas es que, en el caso de la fisisorción, tanto la especie adsorbida (fisisorbida) como el adsorbente conservan su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción, la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, generalmente acompañada de cambio químico del adsorbente, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta. Como consecuencia existen otras diferencias, por ejemplo: **i.-** Que en la fisisorción, el gas se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción en multicapas) mientras que en el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una única monocapa; **ii.-** El hecho de que en la quimisorción, ocurra una transformación química origina que la energía de adsorción sea importante, pudiendo alcanzar valores del orden de las energías de reacción (éstos pueden ir desde 40 hasta 800 KJ/mol). Por el contrario la fisisorción es más débil y siempre exotérmica. Debido a esto, la energía de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que la de las especies quimisorbidas (del orden de 8 a 20 kJ o menos por mol de sustancia adsorbida); **iii.-** La fisisorción es un fenómeno más general y menos específico; en la fisisorción la velocidad del proceso es considerablemente mayor que en quimisorción y **iv.-** La transformación química de una especie adsorbida requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en

la fisisorción, por lo que ésta última suele ocurrir a temperaturas menores; en todos los casos se establece con rapidez un equilibrio de adsorción que es reversible⁴.

En la fisisorción se establece un equilibrio entre el gas en contacto con la superficie y la molécula adsorbida en la superficie; por ejemplo, para un gas y un sólido dado, el grado de adsorción en cualquier condición de temperatura y presión es definido y reproducible. Cuando un fluido que contiene un adsorbato, está en contacto con un sólido, las moléculas de adsorbato se adsorben en la superficie del sólido, hasta que los potenciales químicos de ambas fases (la adsorbida y la gaseosa) se igualan. Así, se establece un equilibrio dinámico en el cual las velocidades de adsorción y desorción son iguales, en estos momentos se dice que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción⁶.

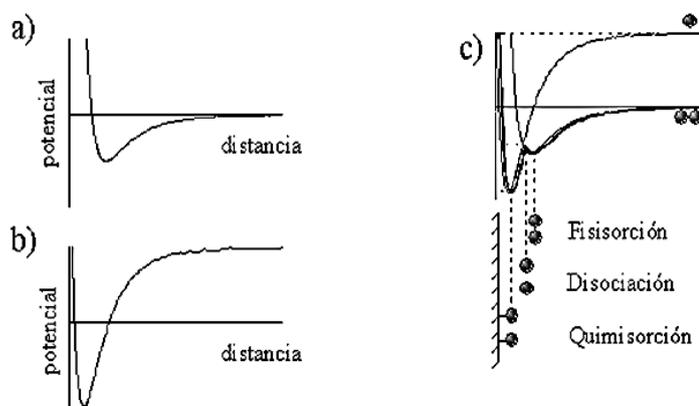


Figura 1 Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana. a) Fisisorción, b) fisisorción de una molécula disociada, c) fisisorción seguida de quimisorción.

En la figura 1(a) se muestra como varía la energía de un sistema formado por una molécula acercándose a una superficie. A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre ambas y, por lo tanto, la energía del sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie, la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. Esta distancia se conoce como distancia de fisisorción.

En el caso de la quimisorción el sistema es ligeramente más complicado. En la figura 1(c) se muestra, también, cómo varía la energía de un sistema formado por una

molécula acercándose a una superficie, pero en este caso, debido a que ocurre una transformación química de la molécula que se adsorbe, se incluyen dos curvas: una primera curva, análoga al caso de fisisorción (figura 1(a)) y una segunda curva que representa la energía de la molécula una vez transformada, acercándose a la superficie (figura 1(b)). A distancias suficientemente grandes, la molécula libre (que todavía no ha sufrido ninguna transformación) no interacciona con la superficie, y por lo tanto la energía del sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie comienza a verse atraída por ella hasta un mínimo, en el cual, las fuerzas de repulsión se igualan a las de atracción. Esta es la distancia de fisisorción. Hasta este punto todo ocurre como en el caso de la fisisorción. La transformación de la molécula adsorbida necesita, una cierta energía de activación, tal y como se muestra en la figura 1(c) (paso de la curva (a), figura 1(a) a la curva (b), figura 1(b)). Debido a que el potencial de atracción para la especie quimisorbida es mayor que la fisisorbida, la molécula estará más cerca de la superficie (distancia de quimisorción). La fisisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, que tiene una mayor interacción con la superficie y por lo tanto, menor distancia de adsorción⁴.

La descripción de la adsorción para gases y vapores se realiza mediante ecuaciones de isothermas, estas funciones pueden ser muy específicas y pueden ser interpretadas para obtener información acerca del mecanismo de adsorción describiendo las interacciones entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato⁷.

2.3.- Métodos Estáticos y Dinámicos:

La isoterma de adsorción de una sustancia sobre un adsorbente es una función que relaciona, a temperatura constante, la cantidad adsorbida de la sustancia en equilibrio con su presión o concentración en la fase gaseosa⁸.

La determinación experimental de las isothermas de adsorción puede hacerse por métodos estáticos, como el volumétrico y el gravimétrico, o dinámicos. En todo caso, es necesario desgasificar el sólido, por calentamiento con evacuación, antes de las medidas de adsorción.

2.3.1.- En los métodos estáticos, cantidades sucesivas del gas a adsorber se admiten en un volumen previamente evacuado donde se encuentra la muestra del adsorbente, y se determina la cantidad adsorbida cuando se alcanza el equilibrio para cada valor de presión. La cantidad adsorbida puede ser determinada gravimétricamente, usando una

microbalanza (figura 2a) o volumétricamente (figura 2b). En este segundo caso, el cálculo se basa en la aplicación de la ecuación de los gases ideales, una vez conocido el volumen del sistema (por calibración previa).

La cantidad adsorbida se puede expresar en diferentes unidades: moles, gramos o centímetros cúbicos a presión y temperaturas normales. Se recomienda sin embargo que la cantidad adsorbida se exprese en moles por gramo de sólido desgasificado (η). Las isothermas se representan de forma gráfica, representando η en función de la presión relativa (P/P_0), en donde P_0 es la presión de saturación de la sustancia adsorbida a la temperatura del ensayo, o en función de la presión (P), cuando la isoterma es hecha a temperatura superior a la temperatura crítica.

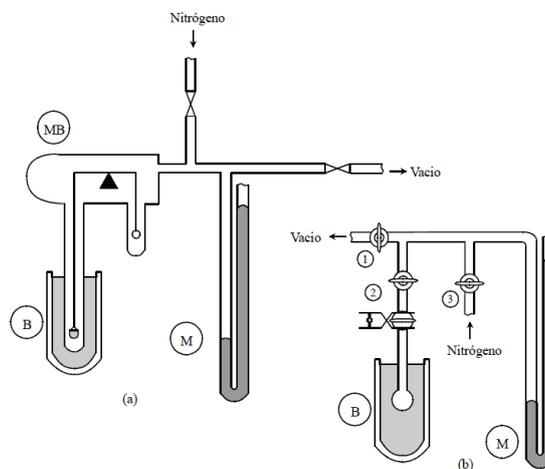


Figura 2 Métodos estáticos para determinar las isothermas de adsorción. a) Método gravimétrico; b) Método volumétrico. M: manómetro; B: baño de nitrógeno líquido; MB: microbalanza eléctrica⁹.

2.3.2.- El método volumétrico dinámico consiste en adsorber el gas de estudio diluido en una corriente de un gas inerte. La figura 3 muestra un esquema de un equipo en el que se usa el método cromatográfico para determinar la cantidad adsorbida. En primer lugar, se hace pasar por el recipiente el adsorbato diluido en un gas inerte que no se adsorbe en el sólido. Al circular la mezcla, el adsorbato es retenido en el sólido hasta alcanzarse el equilibrio a la presión parcial del adsorbato en la corriente de gas, correspondiente a la presión de equilibrio de adsorción. Cuando se calienta el adsorbente (figura 3(c)), se provoca la desorción completa del gas. El área bajo el máximo registrada en el cromatograma es directamente proporcional al volumen o moles adsorbidos, si se mantiene la velocidad y la concentración del flujo. Repitiendo el experimento con distintas presiones parciales del adsorbato se obtienen los datos necesarios para construir la isoterma. Este método es más rápido que el estático ya que

se alcanza el equilibrio en menos tiempo, pero requiere una adsorción totalmente reversible y una desorción rápida a fin de tener un máximo bien definido¹⁰.

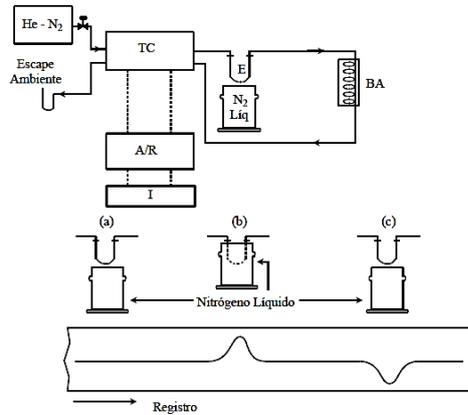


Figura 3 Método cromatográfico para determinar isotermas de adsorción. He-N₂: mezclas de helio y nitrógeno; TC: detector de conductividad térmica; E: muestra; BA: baño de agua; A/R: amplificador y registrador; I: integrador. En (a), no hay señal del detector; en (b), la muestra adsorbe nitrógeno y hay un pico positivo en el registro; en (c), el nitrógeno es desorbido, originando un pico negativo.

2.4.- Isotermas de Adsorción:

2.4.1.- Cantidad Adsorbida: Hay dos magnitudes experimentales de interés. Una es la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente, η , y la otra es el calor de adsorción. η se expresa en gramos, moles o centímetros cúbicos (en condiciones normales) de adsorbato por gramo o centímetro cúbico de adsorbente. η depende de la temperatura, la presión y la concentración del adsorbato, asimismo de la naturaleza química del sistema (adsorbato y adsorbente), obtenemos la ecuación (1)³.

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

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

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

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

$$\eta = f(P/P_o)_{T, g, s} \quad (3)$$

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

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

Las isothermas de adsorción presentan formas diferentes según la naturaleza del sistema que se esté estudiando. Aunque existe una considerable variedad, en la forma de las isothermas estas se pueden agrupar en seis tipos generales de isothermas según la IUPAC, las cuales se muestran en la figura 4.

La isoterma del tipo I es característica de sólidos microporosos con baja superficie externa en mesoporos (por ejemplo algunos carbones activos y tamices moleculares). Se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Esta isoterma también representa la adsorción química, caso en que el valor límite corresponde a la formación de una capa monomolecular adsorbida. La isoterma del tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma del tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es muy baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafiticos. La cantidad adsorbida tiende a ∞ cuando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondiendo a la adsorción en capas múltiples, y ocurre en sólidos macroporosos⁹.

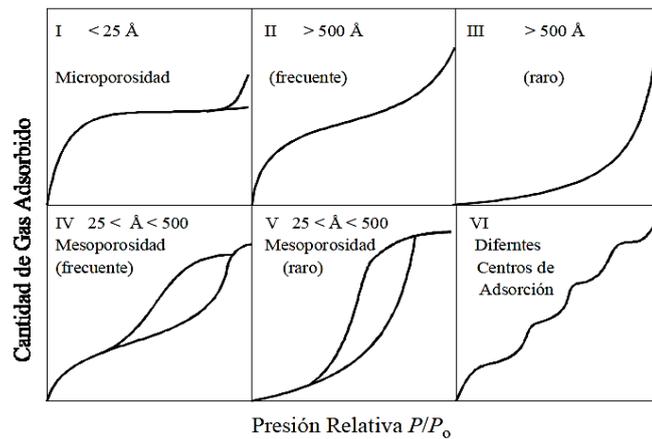


Figura 4 Los cinco tipos de isothermas de adsorción, I a V, en la clasificación BDDT, junto con la isoterma de tipo VI, la isoterma escalonada.

Las isothermas del tipo IV y V corresponden respectivamente a las isothermas II e III cuando el sólido presenta mesoporos (2-50 nm), dando lugar al fenómeno de condensación capilar. La isoterma del tipo IV presenta un incremento importante de la cantidad adsorbida a presiones intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado de los poros en multicapas. La isoterma del tipo V, al igual que la isoterma del tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La cantidad adsorbida tiende a un valor máximo finito, correspondiendo al llenado completo de los poros

debido a la condensación capilar del gas adsorbido encontrándose éste en el estado líquido^{4,9}. Los isoterma del tipo VI (en escalones) ocurre en superficies uniformes no porosas, y representa una adsorción capa a capa. La altura del peldaño corresponde a la capacidad de la monocapa en cada capa adsorbida. Este tipo de isoterma es poco frecuente, se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitico.

El fenómeno de histéresis en las isotermas de adsorción física está asociado a la condensación capilar en las estructuras mesoporosas. En estos casos se encuentra que las curvas de adsorción y de desorción no coinciden, esto es, los procesos de adsorción, desorción no son completamente reversibles, como se indica en la figura 4 para las isotermas del tipo IV y V⁹.

La adsorción está acompañada por cambios en la entalpía y la entropía del sistema.

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

2.4.2.- Calor Isostérico: La fisisorción es un fenómeno exotérmico y cuando la temperatura aumenta, la cantidad adsorbida a P constante siempre disminuye, de acuerdo con el principio de Le Châtelier³. A partir de un conjunto de isotermas obtenidas a distintas temperaturas, se puede seleccionar para un valor dado de volumen adsorbido (equivalente a la cantidad adsorbida η) las correspondientes presiones en cada una de las isotermas y por tanto concierne a un cierto recubrimiento θ de la superficie, construyéndose una serie de isósteras. Estas nos indican cómo varía la presión P de un gas en equilibrio con la superficie del sólido en función de la temperatura T para θ fijos. Si el gas fuese ideal y suponiendo que el volumen de la fase adsorbida se puede despreciar, es posible relacionar el calor de adsorción con la P y la T a recubrimiento constante θ , aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron (4)¹¹:

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

Donde ΔH_a , es la entalpía diferencial molar de adsorción, es igual a $dH/d\eta$, siendo dH el cambio de entalpía infinitesimal que aparece cuando se adsorben $d\eta$ moles para un recubrimiento igual a θ . (Si el sólido tiene un total de centros disponibles para adsorción igual a 1, la fracción de centros sin ocupar θ_0 será igual a $1-\theta$, siendo θ la

fracción de centros ocupados por las moléculas del adsorbato). ΔH_a depende de la fracción θ de superficie recubierta¹².

La magnitud $|\Delta H_a|$ es el calor isostérico de adsorción (en este trabajo se denotará como q_{st}), donde “isostérico” quiere decir a θ constante. Los cambios de energía que ocurren durante la adsorción, se cuantifican mediante el calor isostérico de adsorción q_{st} ¹³.

El $q_{st} = f(\eta)$ puede ser obtenido por medición directa utilizando métodos calorimétricos. También se puede obtener basándose en el uso de las isothermas de adsorción, así $q_{st} = f(\eta)$ puede calcularse de dos maneras. El primer método, gráfico, puede o no utilizar un modelo de isoterma de adsorción. El segundo método se basa en obtener una expresión explícita de q_{st} como función de la presión aplicando un modelo adecuado a la isoterma de adsorción.

La estimación por el método gráfico de q_{st} a partir de las isothermas de adsorción de equilibrio, utiliza las isothermas obtenidas, con al menos tres o cuatro temperaturas, y es el método más ampliamente utilizado. La representación de $\ln P$ frente a $1/T$ a θ constante tiene pendiente q_{st}/R (ecuación (4)). Se encuentra que q_{st} disminuye en la mayoría de los casos de forma considerable cuando θ aumenta. Esto es debido a que los centros de adsorción más fuertes tienden a llenarse en primer lugar y en que las repulsiones entre especies adsorbidas aumentan cuando θ aumenta^{12,13}.

2.5.- Modelos y Métodos de Ajuste:

Las isothermas han de obtenerse a partir de la interpolación de datos experimentales, aunque existen también modelos teóricos, de los que se pueden obtener las propiedades del sistema. Para el análisis termodinámico, cualquier modelo de isoterma puede ser utilizado para fines de correlación, siempre y cuando la ecuación tenga una pendiente definida en el origen, que se denomina constante de Henry. Las ecuaciones de isothermas que tienen una pendiente infinita en el origen implican afinidad infinita para las moléculas de gas con el sólido, lo que es imposible desde el punto de vista termodinámico⁸.

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

Se han descrito un gran número de modelos de isothermas de equilibrio (Isothermas de Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins y Radke-Prausnitz)¹⁴.

A continuación citaremos algunas de las más importantes y de interés para el presente trabajo:

2.5.1.- Modelo de Langmuir. Emplea un modelo simplificado de la superficie de un sólido para deducir la ecuación de una isoterma de quimisorción. Supone que el sólido posee una superficie uniforme, que no hay interacción entre las distintas moléculas adsorbidas, que las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en posiciones específicas y que sólo se adsorbe una monocapa¹².

Este modelo describe de forma conveniente la isoterma es del tipo I (ver figura 4), posee un tramo horizontal de saturación (monocapa completa) que da directamente la cantidad máxima adsorbida Q_{max} ³.

$$\eta = \frac{Q_{max}\alpha P}{1 + \alpha P} \quad (5)$$

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

2.5.2.- Modelo de Freundlich fue propuesto a partir de planteamientos empíricos. La isoterma de Freundlich se puede deducir modificando la hipótesis de Langmuir de forma que permita la existencia de diferentes tipos de posiciones de adsorción en el sólido, cada una con diferente calor de adsorción. La isoterma de Freundlich no es válida cuando la presión es muy elevada, pero suele ser más precisa que la isoterma de Langmuir para presiones intermedias¹⁵.

$$\eta = k P^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Siendo η la cantidad adsorbida, P la presión, k y $1/n$ son constantes para un adsorbato y adsorbente dados a una temperatura particular.

La ecuación de Freundlich se aplica normalmente a la adsorción de adsorbatos líquidos sobre sólidos. Las isothermas de Langmuir y Freundlich se aplican únicamente a las isothermas de tipo I.

2.5.3.- Modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) modificaron las hipótesis de Langmuir para obtener una isoterma válida para la adsorción física en multicapas (tipo

II), especialmente a presiones intermedias. Se basa en dos hipótesis principales: a.- la superficie del adsorbente se supone uniforme y no porosa, y b.- las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas³.

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

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

$$\frac{P/P^\circ}{\eta(1-P/P^\circ)} = \frac{1}{Q_{max}C} + \frac{C-1}{Q_{max}C} \frac{P}{P^\circ} \quad (7)$$

η = cantidad de soluto adsorbida, Q_{max} = adsorción máxima, cuando se forma la monocapa y C es una constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las capas sucesivas.

Una vez obtenido el volumen máximo de adsorción, a partir de la isoterma de BET, se puede calcular el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y desde aquí se puede estimar la superficie del adsorbente empleando el valor del área superficial ocupada por una molécula adsorbida⁵.

2.5.4.- Modelo de Toth, se deriva de la teoría del potencial y se puede aplicar en sistemas con superficies heterogéneas. Este modelo describe bien muchos sistemas que aún no han alcanzado la capacidad total de la monocapa, y para valores de $n = 1$ se reduce al modelo de Langmuir⁵. La ecuación de Toth se puede escribir como:

$$\eta = \frac{Q_{max}\alpha P}{(1 + (\alpha P)^n)^{1/n}} \quad (8)$$

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

2.5.5.- Modelo Sips (Langmuir-Freundlich) La idea de este modelo fue dotar al modelo de Freundlich de un límite finito cuando la concentración fuese lo suficientemente alta. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro

adicional n ; cuando $n = 1$ se simplifica a la isoterma de Langmuir. Por tanto, puede definirse n como un parámetro de la heterogeneidad de la superficie: esta heterogeneidad puede ser debida tanto a la superficie del adsorbente, como al adsorbato o a ambos. Este parámetro n suele ser mayor que la unidad, y cuanto mayor es, mayor es la heterogeneidad del sistema. Comparte con la ecuación de Freundlich el no cumplir la ley de Henry a bajas presiones⁵.

$$\eta = \frac{Q_{max}(\alpha P)^{1/n}}{1+(\alpha P)^{1/n}} \quad (9)$$

α y $1/n$ son dependientes de la temperatura, y Q_{max} es la máxima capacidad de la monocapa.

2.5.6.- Modelo de Virial: Tiene la forma de una serie de potencias de una variable. La ecuación de la isoterma resultante se puede escribir como:

$$\ln(P/\eta) = A_0 + A_1\eta + A_2\eta^2 + A_3\eta^3 + A_4\eta^4 \quad (10)$$

Donde A_0 está relacionada con la constante de la Ley de Henry y A_1 , A_2 y A_3 son los parámetros de Virial para interacciones entre dos, tres, y cuatro cuerpos de moléculas en la superficie. Los parámetros en la ecuación (10) se pueden ampliar como una serie infinita de la inversa de la temperatura. La ecuación del Virial es matemáticamente muy versátil por ser capaz de representar a cualquier isoterma y la otra ventaja significativa es que define la constante de Henry. La única desventaja es la pérdida de significado físico de los coeficientes de Virial A_1 , A_2 y A_3 ⁸.

2.5.7.- Ajuste para describir el comportamiento dinámico. En las separaciones por adsorción utilizando un sistema dinámico, el adsorbente se encuentra formando un lecho fijo y se pasa un flujo de gas a través del lecho del adsorbente entrando por abajo (figura 5). Si la mezcla tiene una concentración constante de un componente (adsorbato), dicho componente se adsorbe inicialmente en la zona inferior del lecho fijo (adsorbente). El eluyente que sale del adsorbente no contiene, por lo tanto, adsorbato durante ese periodo.

Según transcurre el tiempo, el adsorbente se va saturando y por tanto disminuye la capacidad de adsorción en la zona inferior del lecho fijo. El adsorbato se va ligando al adsorbente en zonas cada vez más altas. Esto equivale a que la zona de transferencia de materia (Mass Transfer Zone, MTZ) se desplace a lo largo del lecho con el tiempo. Una vez la MTZ ha migrado completamente a través del lecho fijo (ruptura), el

adsorbente se satura de adsorbato a lo largo del lecho fijo y la concentración del adsorbato en la salida del adsorbente se iguala a la concentración en la entrada¹⁶.

Se denomina punto de ruptura al valor máximo de la concentración del adsorbato que se alcanza a la salida de la columna (C_0), y al tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica se le llama tiempo de ruptura para cada una de las condiciones de operación de la columna (depende de cada experimento). La curva que resulta de representar la relación C/C_0 en función del tiempo se conoce como curva de ruptura. Las curvas de ruptura se emplean para diseñar procesos de separación en lecho fijo empleando adsorbentes sólidos.

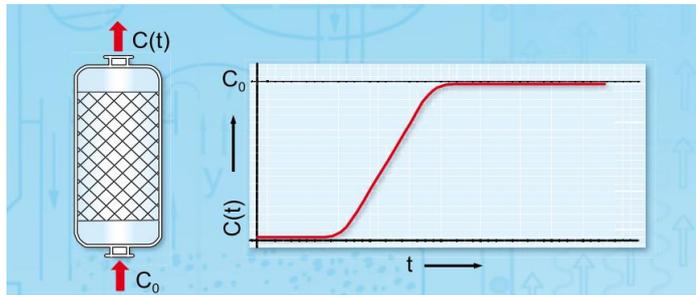


Figura 5 Curva ideal de ruptura de un adsorbente de lecho fijo. C_0 concentración de entrada de adsorbato en el fluido, $C(t)$ concentración de adsorbato en el fluido en la salida del adsorbente.

2.6.- Equilibrio de adsorción de Mezclas Binarias:

Existen tres grados de libertad para el sistema binario de adsorción. Por lo general, la composición del gas, la presión y la temperatura se definen para fijar el estado del sistema. Entre las principales propiedades de la fase superficial están: el total de la cantidad adsorbida y la afinidad para cada uno de los gases, éstas son las dos variables importantes en aplicaciones prácticas. Por lo tanto, el equilibrio de adsorción binario o isoterma de adsorción binaria se puede representar como superficies dentro de un diagrama en tres dimensiones.

La figura 6 muestra una representación tridimensional de la cantidad total adsorbida como una función de la presión de gas y la composición a temperatura constante para la mezcla de adsorción de oxígeno y nitrógeno sobre una zeolita 5A⁸.

La curva que une los puntos A-B (y los puntos de datos en ella) para un valor de la fracción de gas de uno, es la isoterma del componente puro del gas nitrógeno. Del mismo modo, la curva E-D corresponde a la isoterma del componente puro de

oxígeno. Excepto para estas dos trayectorias limitantes, el resto de la superficie es para el sistema binario.

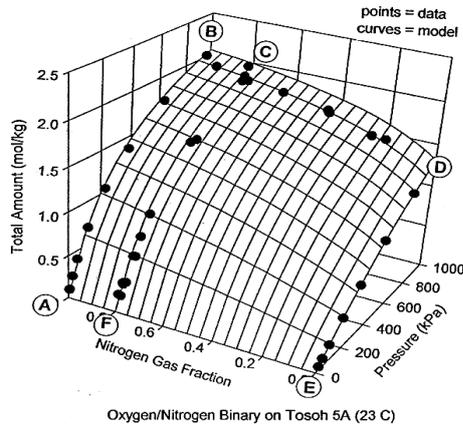


Figura 6 Cantidad total adsorbida de mezcla binaria

Una distinción se debe hacer entre la predicción y la correlación de equilibrios binarios de adsorción. Predicción esencialmente significa, el cálculo de la cuadrícula que se muestra en la Figura 6 a partir de las dos isotermas. Las mediciones de equilibrio binarios reales recogen los puntos de datos en esta superficie, como se muestra en una trayectoria a composición constante F-C y en un camino constante de presión B-D. Los modelos que hacen uso de estos datos binarios se llaman correlaciones⁸.

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

2.6.1.- La cantidad adsorbida a partir de una mezcla binaria debe acercarse al respectivo valor de la isoterma del componente puro cuando la fracción molar se aproxima a la unidad, y

2.6.2.- La selectividad debe acercarse a la relación de las constantes de la Ley de Henry de los componentes puros cuando la presión se aproxima a cero, independientemente de la composición del gas de mezcla.

2.7.- Modelo Matemático Predictivo IAST:

Uno de los aportes más importantes en el estudio de la adsorción de mezclas lo constituye la formulación de la teoría de la solución ideal adsorbida (IAS-THEORY) de Myers y Prausnitz. La IAS-THEORY se fundamenta en la equivalencia

termodinámica de la tensión superficial de cada soluto en el equilibrio y permite predecir la conducta de adsorción de una mezcla a partir de las isotermas de adsorción de las especies individuales sobre un adsorbente¹.

Se basa en el concepto de una solución ideal adsorbida y, utilizando la termodinámica clásica superficial, se obtiene una expresión análoga a la ley de Raoult. La idea esencial del cálculo reside en asumir que en una solución ideal, la presión parcial de un componente adsorbido está dada por el producto de la fracción molar en la fase adsorbida y la presión que podría ejercer como componente adsorbido puro a la misma temperatura y presión superficial de la mezcla¹⁷.

Para escribir estas ecuaciones para la fase adsorbida, es necesario sustituir sólo la presión “P” por la presión superficial “ π ” y sustituir el volumen “V” por el área “A”, área en la superficie del adsorbente accesible a las moléculas de la monocapa. Así, por ejemplo, las ecuaciones para la energía interna U y la energía libre de Gibbs G de la fase adsorbida se escribirían de la siguiente manera:

$$dU = TdS - \pi dA + \sum \mu_i d\eta_i \quad (11)$$

$$dG = -SdT + Ad\pi + \sum \mu_i d\eta_i \quad (12)$$

Donde S es la entropía, T es la temperatura, μ_i el potencial químico del componente i , y η_i número de moles del componente i . El término trabajo, análogo al trabajo mecánico PdV para un fluido tridimensional, es para la fase adsorbida πdA . La variable termodinámica de presión superficial π se define en la ecuación (11) como la variable intensiva (que no depende de la cantidad de sustancia) para el término trabajo en lugar de la P.

Se puede visualizar mejor el concepto de presión superficial con el ejemplo de la figura 7. Supongamos una cubeta llena de agua que se encuentra dividida en dos compartimentos por medio de una barrera flotante (flotador) que separa una superficie de agua limpia, de tensión superficial γ_{agua} , de otra que contiene la monocapa, de tensión interfacial (agua/monocapa) γ_m . La interfase agua/aire da lugar a la aparición de una fuerza ($\gamma_{\text{agua}} \cdot x$) que tira del flotador hacia la derecha de la figura 7, mientras que la interfase agua/monocapa origina una fuerza ($\gamma_m \cdot x$) que tira del mismo hacia la izquierda. Como $\gamma_{\text{agua}} > \gamma_m$ existe una fuerza neta [$(\gamma_{\text{agua}} \cdot x) - (\gamma_m \cdot x)$] dirigida hacia la derecha; esta fuerza neta, por unidad de longitud (x), recibe el nombre de presión superficial ($\pi = \gamma_{\text{agua}} - \gamma_m$). Si la barrera ajustable de la figura 7 se desplaza hacia la derecha, se reduce el área A accesible a las moléculas de la monocapa y se incrementa

su concentración superficial $\Gamma = \text{mol/A}$. Este incremento de concentración hace disminuir aún más γ_m y aumentar la presión superficial π ¹²:

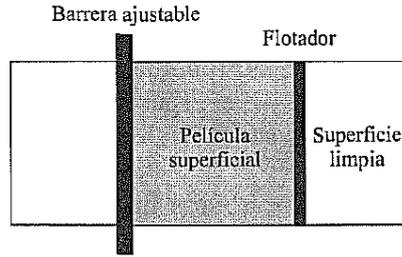


Figura 7 Concepto de presión superficial.

De forma análoga y de acuerdo con el modelo anterior, un fluido tridimensional ejerce una presión P sobre una superficie tridimensional. En consecuencia, en cualquier superficie bidimensional que se expone a moléculas de la fase adsorbida, se va a ejercer una presión superficial π . Por convención, π es cuantificada con respecto a una fase superficial de disolvente puro, es decir, π se define como cero en un sistema sin adsorción¹⁸. Esta presión superficial termodinámica se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción experimental (como se muestra más adelante), tiene unidades de Joule/m^2 y es independiente de cualquier modelo físico particular de fase adsorbida.

Así, las variables intensivas para la energía libre de Gibbs son la temperatura, la presión superficial, y la composición. Esta definición de energía libre tiene la ventaja de que la energía libre se puede escribir como

$$G = \sum \mu_i d\eta_i, \text{ (con } \pi \text{ y } T \text{ constante)} \quad (13)$$

El modelo de gas en dos dimensiones sugiere que las moléculas de adsorbato ejercen una fuerza mecánica que, en principio, podría ser medida experimentalmente. Asimismo, en el modelo de gas de dos dimensiones, la ley de los gases ideales se cumple a bajos recubrimientos de la superficie.

$$\pi A = \eta_t RT \quad (14)$$

Por otro lado, el modelo localizado de adsorción asume que las moléculas adsorbidas no son libres para trasladarse paralelas a la superficie y se unen a los sitios en la superficie del adsorbente. En este modelo, es difícil concebir una manera de medir una fuerza mecánica paralela a la superficie, sin embargo, la misma ley de los gases ideales dada por la ecuación (14) se puede demostrar que aplican a baja cobertura de la superficie.

Por lo tanto, la energía libre molar de Gibbs cambia al mezclar a T y π constante, y está dada por

$$g^m(T, \pi, x_1 \dots) = RT \sum x_i \ln \gamma_i x_i \quad (15)$$

El superíndice “m” significa el cambio debido a la mezcla a T y π constante, x_i es la fracción molar del componente i en la fase adsorbida y γ_i el coeficiente de actividad de dicho componente.

Luego el potencial químico para la fase adsorbida resulta en la ecuación:

$$\mu_i(T, \pi, x_1 \dots) = g_i^\circ(T) + RT \ln P_i^\circ(\pi) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (16)$$

Donde $P_i^\circ(\pi)$ es la presión de vapor de equilibrio del componente puro i en fase gaseosa a la temperatura T y presión superficial π . Con el mismo estado de referencia, el potencial químico de la fase de gas es:

$$\mu_i(T, P, y_1 \dots) = g_i^\circ(T) + RT \ln P y_i \quad (17)$$

Siendo y_i la fracción molar de la fase gaseosa del componente i correspondiente a la presión superficial π .

Cuando se utiliza el criterio de equilibrio, el potencial químico en la fase adsorbida es igual al potencial químico de la sustancia en la fase de gas, las ecuaciones (16) y (17) proporcionan la ecuación de equilibrio para la adsorción de la mezcla de gases:

$$P y_i = P_i^\circ(\pi) \gamma_i x_i \quad (T \text{ constante}) \quad (18)$$

Para el caso de presiones donde se pierde el comportamiento ideal y se considera un comportamiento real, la ecuación (18) se puede derivar en una forma similar, con el siguiente resultado:

$$P y_i \phi_i = f_i^\circ(\pi) \gamma_i x_i \quad (T \text{ constante}) \quad (19)$$

Siendo ϕ_i el coeficiente de fugacidad de la fase gas del componente i y $f_i^\circ(\pi)$ la fugacidad de equilibrio del componente puro i.

Para un disolvente puro a T constante desde la ecuación (12) obtenemos que para el equilibrio ($\Delta G = 0$), la isoterma de adsorción de Gibbs es:

$$0 = -A d\pi + \sum \mu_i d\eta_i \quad (20).$$

Luego integramos la ecuación (20) para conseguir:

$$\pi_{(P_i^\circ)} = \frac{RT}{A} \int_{t=0}^{P_i^\circ} \eta_i^\circ(t) d \ln t \quad (T \text{ constante}) \quad (21)$$

Donde $\eta_i^\circ(t)$ es la isoterma de adsorción de componente puro i. Ya que η_i° es directamente proporcional a P_i° , a baja cobertura de la superficie, la integral de la ecuación (21) es bien definida en el límite inferior. La integral se puede evaluar gráficamente trazando η_i°/P_i° vs P_i° y determinando el área debajo de la curva. Por lo

tanto, la ecuación (21) puede ser utilizada para calcular $\pi_{(P_i^{\circ})}$ desde la isoterma de adsorción experimental de i pura.

2.7.1.- La Solución Ideal Adsorbida En el caso de una solución ideal, el coeficiente actividad es igual a la unidad para todos los valores de T, π y x_i , la ecuación (18) se simplifica a

$$P y_i = P_i^{\circ}(\pi) x_i \quad (T \text{ constante}) \quad (22)$$

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

Así, para una solución ideal adsorbida, no hay cambio de entalpía y no hay cambio de área al mezclar a temperatura y la presión superficial constante. De esta forma se cumple:

$$\frac{1}{\eta_{\tau}} = \frac{x_1}{\eta_1^{\circ}} + \frac{x_2}{\eta_2^{\circ}} \quad (23)$$

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

La volatilidad relativa, $\alpha_{1,2}$ se define por:

$$\alpha_{1,2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} \quad (24)$$

En el trabajo de adsorción, el coeficiente de selectividad ha sido definido por:

$$S_{1,2} = \frac{x_1/y_1}{x_2/y_2} = \frac{P_2^{\circ}}{P_1^{\circ}} = \frac{1}{\alpha_{1,2}} \quad (25)$$

La ecuación 25 se refiere a la selectividad del adsorbente por el gas 1 relativo al gas 2. De esta forma una gran selectividad $S_{1,2}$, implica que es fácil la separación por adsorción del componente 1 frente al componente 2 ya que el componente 1 es el más fuertemente adsorbido. Sin embargo, una gran volatilidad relativa $\alpha_{1,2}$ implica que el componente 1 es el menos fuertemente adsorbido de los dos gases.

La ecuación (22) se obtiene, para una mezcla binaria

$$P = P_1^{\circ} x_1 + P_2^{\circ} x_2 \quad (26)$$

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

Con una cobertura superficial muy baja el tratamiento de adsorción por mecánica estadística de (16) da:

$$\eta_i^{\circ} = K_i P_i^{\circ} \quad (27) \quad \text{y} \quad \eta_i = K_i P_i \quad (28)$$

Con una muy baja cobertura de superficie, la cantidad de componente puro adsorbido es directamente proporcional a la presión, y la cantidad del componente i adsorbido en la adsorción de las mezclas es directamente proporcional a la presión parcial en la fase gaseosa. En las ecuaciones (27) y (28), K_i es la constante de la ley de Henry, una función sólo de la temperatura. Sustituyendo la ecuación (27) en (21) se obtiene:

$$\frac{\pi A}{RT} = K_i P_i^{\circ} = \eta_1^{\circ} = \eta_2^{\circ} \quad (29)$$

A T y π constante la ecuación 29 proporciona

$$K_1 P_1^{\circ} = K_2 P_2^{\circ} \quad \text{y} \quad (30)$$

$$\frac{P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{\eta_2 / P y_2}{\eta_1 / P y_1} = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} \quad (31)$$

Asimismo

$$\frac{1}{\eta_{\tau}} = \frac{x_1}{\eta_1} + \frac{x_2}{\eta_2} = \frac{x_1}{\eta_1^{\circ}} + \frac{x_2}{\eta_2^{\circ}} \quad (32)^{17}.$$

2.8.- Adsorbentes:

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

La superficie puede ser externa o interna. La primera es la que constituye el límite físico del sólido. Cuando se desea que la superficie externa desempeñe un papel importante en la adsorción, hay que emplear un sólido en forma de polvo. Esta superficie externa, incluso en el caso de monocristales, nunca es perfectamente regular a escala molecular, sino que presenta numerosas rugosidades, prominencias, defectos, etc., que la hacen mayor de lo que podría calcularse macroscópicamente a partir de datos geométricos. La superficie interna es la que corresponde a los poros que contenga el material. El sistema de poros puede alcanzar una superficie muy grande, llegando a veces a ser varios ordenes de magnitud superior a la superficie externa. El tamaño de los poros y en particular su diámetro es muy variable, la IUPAC clasifica la porosidad atendiendo al diámetro promedio de los poros. Si son mayores de 50 nm se denominan macroporos, si su diámetro está comprendido entre 50 y 2 nm se trata de

mesoporos, y si son menores de 2 nm, como en el caso de los poros de las zeolitas, son microporos³.

Microporos < 2 nm Mesoporos 2 - 50 nm Macroporos > 50 nm

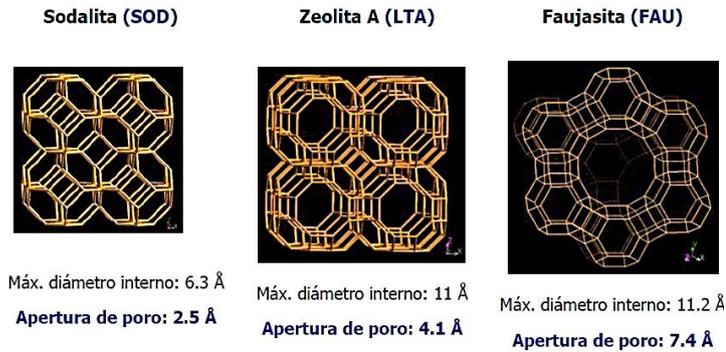


Figura 8 Estructura y tamaño de algunas zeolitas.

El diámetro de los poros es importante, ya que para que su superficie pueda adsorber es preciso que las moléculas de adsorbato puedan pasar a su través. El área suele expresarse como área específica, a_{sp} , que es el área que presenta 1 g de sólido, y suele medirse habitualmente en m²/g. Los sólidos empleados en adsorción pueden alcanzar áreas específicas muy grandes (mayores de 1000 m²/g)³.

Durante mucho tiempo, los adsorbentes utilizados en la industria fueron los geles de sílice o alúmina y el carbón activo. Las zeolitas tienen además de alta superficie un sistema de poros extremadamente regular que aporta elevada selectividad en procesos de separación.

Las zeolitas son silicoaluminatos cristalinos formados de átomos de silicio y aluminio en coordinación tetraédrica, que comparten los vértices a través de átomos de oxígeno, cuya estructura tridimensional presenta una porosidad regular de dimensiones comparables a las moléculas orgánicas. Así, especies lo bastante pequeñas pueden tener acceso a dichos poros y adsorberse. El factor que controla si las moléculas pueden o no ser adsorbidas en las cavidades es el tamaño de la ventana o la apertura del poro hacia el interior del canal. De ahí la importancia del número de tetraedros que forman la ventana, esto es, el tamaño del anillo que conforma el poro, encontrando poros con aperturas variables de 3 a 10 Å, según el tipo de estructura (ejemplos en la figura 8); esta característica estructural puede ser aprovechada para varias aplicaciones de adsorción.

La adsorción de las zeolitas es debida a sus propiedades particulares que pueden ser resumidas en:

- .- Selectividad estructural que permite que las zeolitas actúen como tamices moleculares;
- .- Elevada capacidad de adsorción a baja presión debido a las pequeñas dimensiones de los poros, aumentando la concentración superficial del adsorbato;
- .- Selectividad energética de adsorción, resultante de la existencia de cargas eléctricas en la estructura, más o menos separadas, que confieren una gran afinidad para las moléculas polares ó polarizables.

En concreto, las zeolitas son materiales microporosos que además de ser cristalinos poseen una elevada estabilidad física y química lo que les hace ser de gran utilidad como adsorbentes.

Los principales usos industriales son en secado, purificación de gases y separación de hidrocarburos. Las zeolitas más usadas en procesos de adsorción son sintéticas del tipo A y X, más ricas en aluminio y, por consiguiente, con mayor concentración de cationes de compensación y mayor energía de adsorción⁹. Las zeolitas utilizadas en este trabajo son:

2.8.1.- Zeolita B-DDR Posee una estructura microporosa compuesta de cajas $4^3 5^{12} 6^1 8^3$ que están conectadas cada una por tres ventanas (0.36×0.44 nm) de anillos de 8 miembros formando entre sí una red de poros bidimensional (figura 9-c). La estructura cristalina es construida por tetraedros de SiO₄ distribuidos en las esquinas conectando a las capas pseudo-hexagonales con cajas de dodecaedros pentagonales (5^{12}) de caras compartidas. Estas capas están apiladas según una secuencia de ABCABC y están interconectadas por tetraedros SiO₄ adicionales que forman anillos de seis miembros entre las capas. Por lo tanto surgen dos nuevos tipos de cajas, una pequeña caja dodecaedro, $4^3 5^6 6^1$, y una gran caja 19-hedro, $4^3 5^{12} 6^1 8^3$ (Figura 9-d)¹⁹.

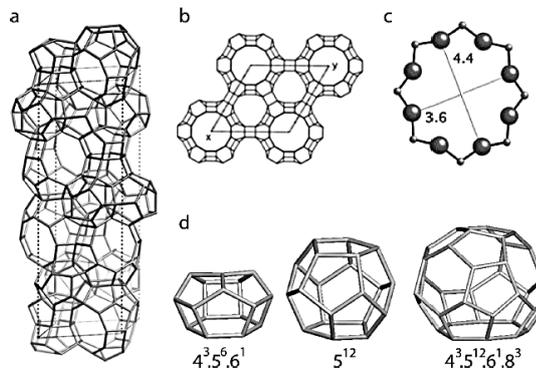


Figura 9 Topología de la celda unidad del DDR (a) normal y (b) abajo el plano [001]; (c) la apertura de la ventana, y (d) el dodecaedro, pentagonales y 19-hedra cajas que construyen la estructura.

Debido a las ventanas estrechas en DDR, es de interés para potenciales aplicaciones en separación de gases ligeros².

La zeolita DDR exhibe adsorción selectiva de 1,3-butadieno y trans-2-buteno; de 1-buteno y cis-2-buteno, revelando el tamaño y la selectividad de forma de la zeolita DDR¹⁹.

2.8.2.- Zeolita ITQ-29 Es la zeolita A en su forma puramente silícea, a la que se le asigna el código “LTA”. Está constituida por una red tridimensional de cavidades pseudo-esféricas (α -cajas), interconectadas por seis ventanas delimitadas por anillos de ocho miembros (8MR) con un diámetro de 0,41 nm (figura 10(a)). Esta estructura también se puede describir en términos de cajas de sodalita (β -cajas), que están conectadas a través de los anillos 4K con cada una de las otras unidades, formando dobles anillos de cuatro miembros d4r.

Típicamente, se sintetiza en la forma sódica con relaciones Si/Al muy cercanas a uno, la composición de la celda unidad es: [Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈].(H₂O)₂₇. No obstante, se ha descrito que mediante el empleo de las moléculas orgánicas adecuadas como agentes directores de estructura es posible obtener el análogo puramente silíceo de la zeolita A, material denominado ITQ-29 (figura 10(b)). La zeolita ITQ-29 también se puede sintetizar en forma de aluminosilicato con relaciones Si/Al superiores a 5²⁰.

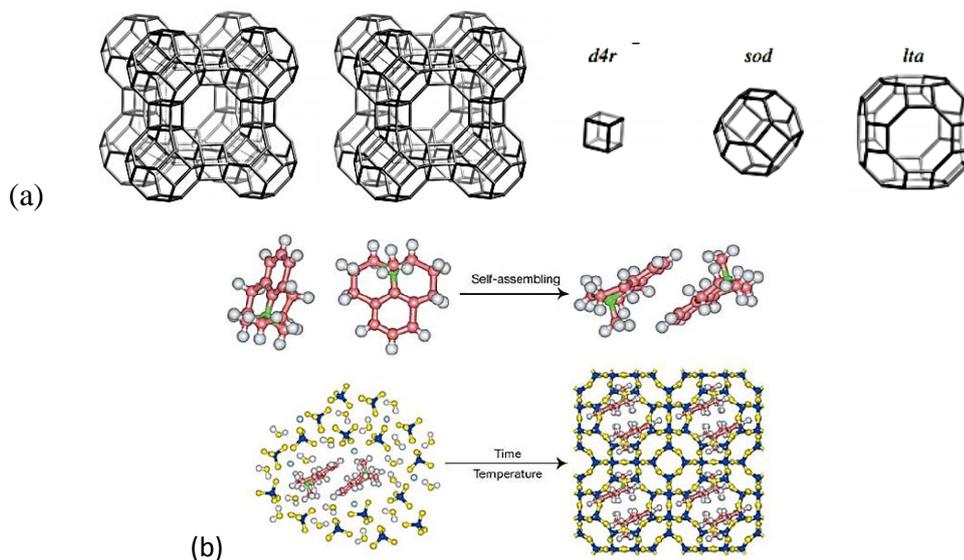


Figura 10 (a) Estructura y unidades de construcción de la LTA (b) Formación de la estructura LTA de autoensamblaje supramolecular de las moléculas de la OSDA (agentes directores de estructura orgánica). Los átomos están codificados por colores, de la siguiente manera: azul oscuro de silicio, la azul claro el flúor, el amarillo el oxígeno, el rojo el carbono, el verde nitrógeno; gris hidrógeno.

La zeolita pura sílice ITQ-29 es un material hidrófobo, tiene poros pequeños, que le dan la posibilidad de actuar como tamiz molecular en el procesamiento de moléculas orgánicas pequeñas con una alta precisión, incluso en presencia de agua u otras moléculas polares. Debido a su alta hidrofobicidad y acidez nula se puede utilizar para separaciones de hidrocarburos y evitar reacciones de oligomerización²¹.

3.- Parte Experimental

Después de haber establecido en el capítulo anterior el contexto y los antecedentes del presente Proyecto de Fin de Máster, en este capítulo se va a describir el sistema experimental utilizado para lograr los objetivos planteados.

3.1.- Materiales y Equipos: A continuación se citan los materiales y equipos utilizados.

3.1.1.- Materiales:

3.1.1.1.- *Los gases* utilizados en el presente proyecto fueron suministrados por Linde-Abelló con una pureza mínima del 99.95% en volumen: como mezclas: a.- 20% CO₂ y 80% CH₄; y b.- 5% CO₂ y 95% CH₄, y como gases puros c.-CO₂ y d.- CH₄.

3.1.1.2.- *Las Zeolitas utilizadas:*

3.1.1.2.1.- *ITQ-29:* La pureza y elevada cristalinidad de la muestra utilizada en este estudio fue verificada por medio de difracción de rayos X. Las propiedades texturales (volumen de microporo y área de superficial BET) se determinaron empleando la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K medida en un instrumento Micromeritics ASAP 2420²⁰.

3.1.1.2.2.- *B-DDR:* Sintetizado por medio de un método que se caracteriza por la no utilización de agentes orgánicos directores de estructura para la cristalización de la zeolita, en lugar de éstos, la síntesis fue realizada por el método de siembra de cristales²². La muestra fue sintetizada en forma de borosilicato y caracterizada por el grupo de Takashi Tatsumi en el Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Japan.

3.1.2.- Equipos:

Las mediciones de las isotermas de adsorción de las mezclas, CO₂ y CH₄ en el rango de presiones hasta 50 bar (5000 KPa) se realizaron en un instrumento volumétrico y en un instrumento gravimétrico para presiones hasta 10 bar (1000 KPa).

3.1.2.1.- *IGA:* Isotermas de adsorción hasta 10 bar de presión se midieron en un analizador gravimétrico IGA-003 (Hiden Isochema), usando aproximadamente 50 mg del adsorbente, en equilibrio con el gas a ser adsorbido. La presión de las isotermas de adsorción se alcanzó mediante la introducción de gas para construir las presiones

deseadas en el sistema gravimétrico. Para el análisis de las temperaturas se utilizó un baño de recirculación (10°C a 60°C) y un horno de calentamiento (hasta 400°C) para hacer el pre-tratamiento. Las condiciones de equilibrio se fijaron en un tiempo máximo de equilibrio de 120 min para cada uno de los 16 puntos de la isoterma a diferentes temperaturas. Las isothermas de adsorción de las mezclas, el CO₂ y el CH₄ fueron luego adquiridas a diferentes temperaturas.

3.1.2.2.- ISORB-HP Se obtuvieron medidas de adsorción de alta presión. El instrumento Isorb-HP (Instrumento de adsorción volumétrica) generó mediciones automáticas de 25 puntos de adsorción, con un límite superior de presión de 50 bar; las mediciones de alta presión de adsorción de gas se definieron en términos de presión y temperatura de la muestra (aplicando la ecuación de estado de Helmholtz). Para el análisis de las temperaturas se utilizó un baño de recirculación (10°C a 60°C) y un horno de calentamiento (hasta 400°C) para hacer el pre-tratamiento. Se utilizaron aproximadamente 200 mg de adsorbente colocándolo en un soporte de muestras que se sumergió en el líquido de circulación del baño termostático para el control preciso de la temperatura. Las isothermas de adsorción de los gases fueron luego medidas a diferentes temperaturas.

3.2.- Medidas Experimentales:

Una vez obtenido los datos de adsorción a las diferentes temperaturas se procedió a la elaboración de las isothermas.

3.2.1.- Isothermas:

Para cuantificar los resultados obtenidos se representó la cantidad de gas adsorbida “ η ” (mmol/g) frente la presión “P” (Kilo Pascal = KPa) de cada una de las experiencias realizadas. (Ver datos en los anexos 7.1).

En el caso de la zeolita ITQ-29 en el rango de presiones de 0 a 10 bar (1000 KPa), las temperaturas estudiadas fueron 10, 25 y 40°C para CO₂, CH₄ y las mezclas 20%CO₂:80%CH₄ y 5%CO₂:95%CH₄; y para presiones de 0 a 50 bar (5000 KPa) solo para el CH₄ y ambas mezclas. En la figura 11 se muestran las isothermas para la zeolita ITQ-29 con los gases CO₂ y CH₄.

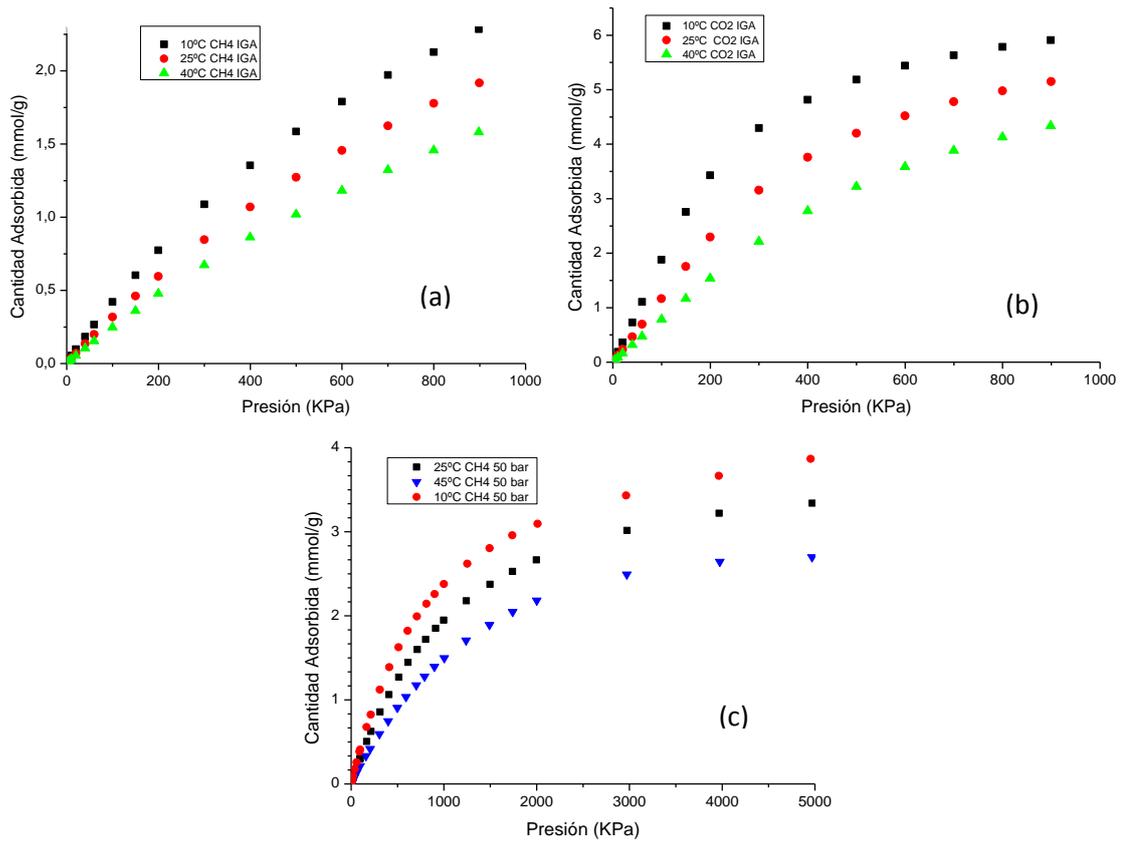


Figura 11 (a) Isotermas gravimétricas de adsorción para CH₄ sobre ITQ-29 (b) Isotermas gravimétricas de adsorción para CO₂ sobre ITQ-29 (c) Isotermas volumétricas de adsorción para CH₄ sobre ITQ-29.

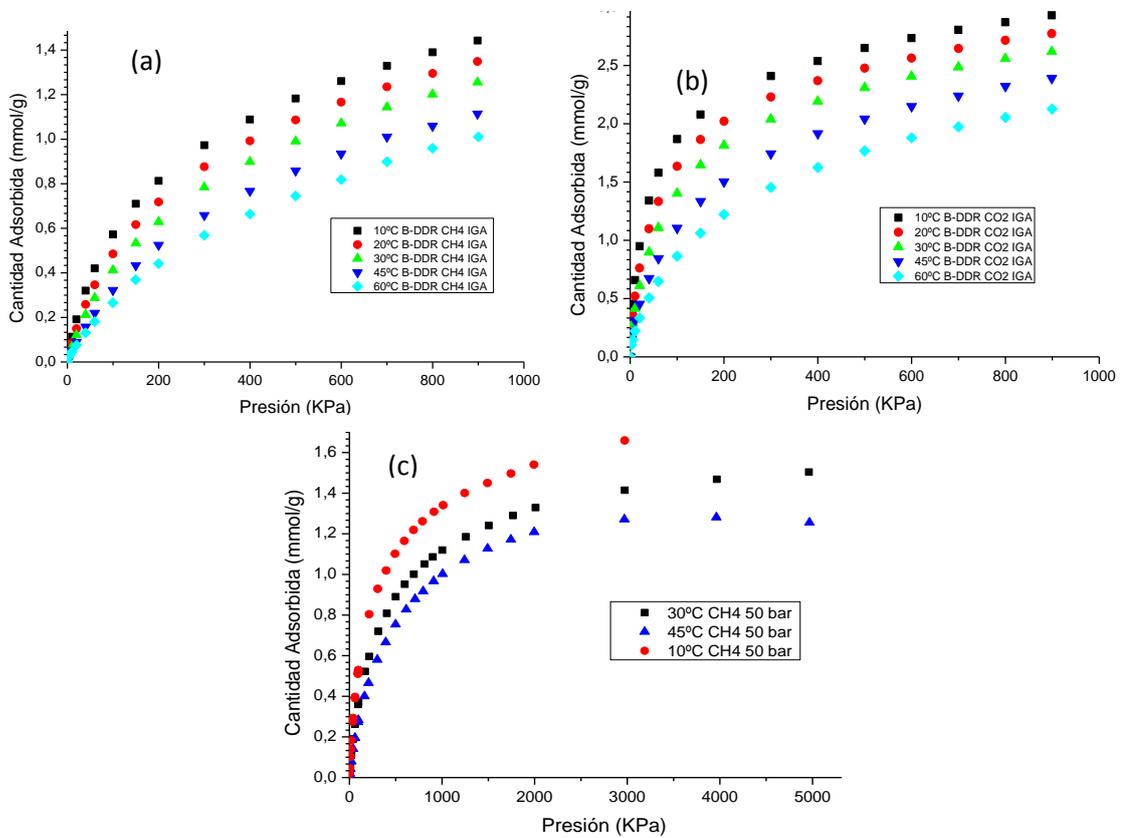


Figura 12 (a) Isotermas gravimétricas de adsorción para CH₄ sobre B-DDR (b) Isotermas gravimétricas de adsorción para CO₂ sobre B-DDR (c) Isotermas volumétricas de adsorción para CH₄ sobre B-DDR.

Las isotermas de adsorción empleando la zeolita B-DDR en el rango de presiones de 0 a 10 bar (1000 KPa), se realizaron a 10, 20, 30, 45 y 60°C para CO₂, CH₄ y la mezcla 20%CO₂:80%CH₄; y para presiones de 0 a 50 bar (5000 KPa) solo para el CH₄ y la mezcla. En la figura 12 se muestran las isotermas para la zeolita B-DDR con los gases CO₂ y CH₄ (ver datos experimentales en Anexo 7.1)

3.2.2.- Ajuste de las Isotermas:

Se emplearon tres modelos de ajuste para describir las isotermas obtenidas, Langmuir, Toth y Virial. El modelo de Langmuir no describe adecuadamente la mayoría de las isotermas experimentales, mientras que el modelo Toth proporciona un mejor ajuste al igual que el modelo Virial. Así, se escogió el modelo Toth por el mayor significado fisicoquímico de sus parámetros, mientras que el modelo Virial se empleó para calcular la constante de Henry (K_H). En la figura 13 se muestra como ejemplo el ajuste para la isoterma obtenida para la zeolita B-DDR, utilizando como adsorbato al CH₄ a 10°C.

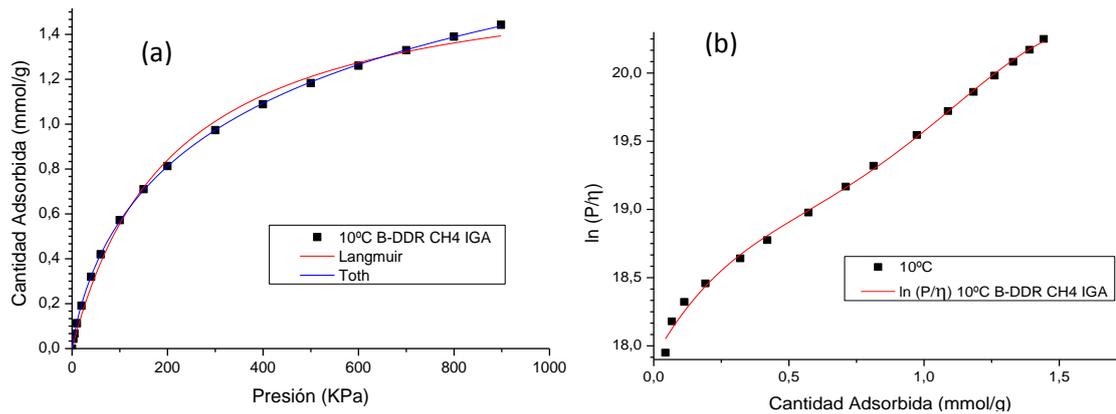


Figura 13 Isooterma gravimétrica de adsorción del CH₄ sobre B-DDR (a) Ajuste utilizando la Ecuación de **Langmuir** y el Modelo **Toth**. (b) Representación del Modelo **Virial** para los datos del $\ln(P/\eta)$ frente a η .

3.2.3.- Cálculo del Calor Isostérico:

Como se mencionó en párrafos anteriores el calor isostérico de adsorción proporciona información sobre la energía liberada durante el proceso de adsorción y depende de la temperatura y la cobertura de la superficie.

Una vez elegido el modelo matemático para ajustar las curvas de adsorción, se está en disposición de calcular el calor isostérico mediante interpolación de las curvas. Así, y según la ecuación (4), se puede conocer el calor isostérico como la variación del logaritmo neperiano de la presión frente a la inversa de la temperatura, para un recubrimiento constante θ .

Se ha empleado el Modelo de Toth para ajustar las curvas de adsorción y poder calcular el calor isostérico, debido a que se logra una mayor precisión en el ajuste.

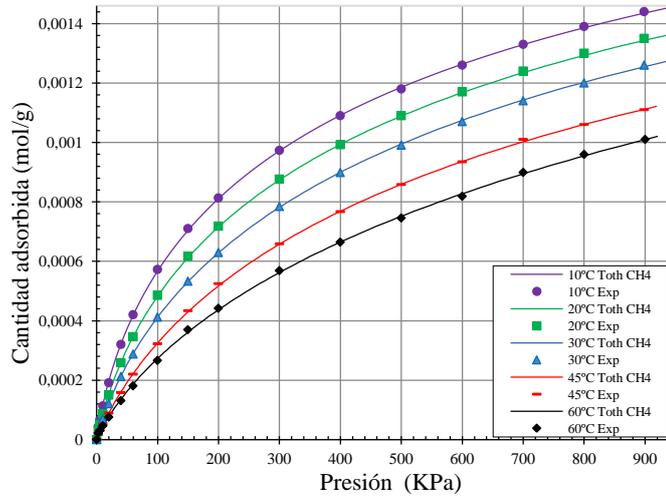


Figura 14 Ajuste de las isotermas de adsorción mediante la ecuación de Toth. Los puntos son valores experimentales y las líneas son el ajuste por el modelo de Toth.

En la figura 14 se muestra el ajuste realizado de las isotermas de adsorción mediante el Modelo de Toth a diferentes temperaturas para el CH₄ sobre B-DDR. Tal y como muestra en la figura, las curvas se ajustan muy bien a los valores experimentales a todas las temperaturas.

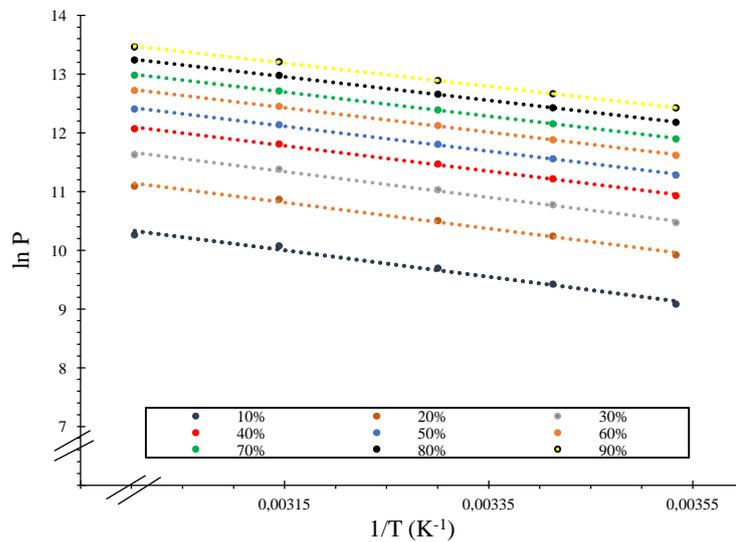


Figura 15 Representación de ln P en función de 1/T a distintos porcentajes de recubrimiento.

A continuación, una vez conocida la expresión matemática que permite la interpolación de la curva, se puede calcular el valor del calor isostérico (q_{st}) en función del recubrimiento (θ) empleando la ecuación (4). Así, según la ecuación, se puede obtener el valor de q_{st} a partir de las pendientes obtenidas al representar ln P frente a

1/T para un recubrimiento constante, tal y como se muestra en la figura 15. Se toman valores del recubrimiento que van desde el 10 al 90 % del recubrimiento máximo que se alcanza en la medida de mayor temperatura para, de esta forma, poder calcular el calor isostérico a partir de las ecuaciones en el rango completo de temperaturas.

De esta forma, se calcula el valor del calor isostérico en función del recubrimiento, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 16 para los gases CH₄ y CO₂ sobre las zeolitas ITQ-29 y B-DDR.

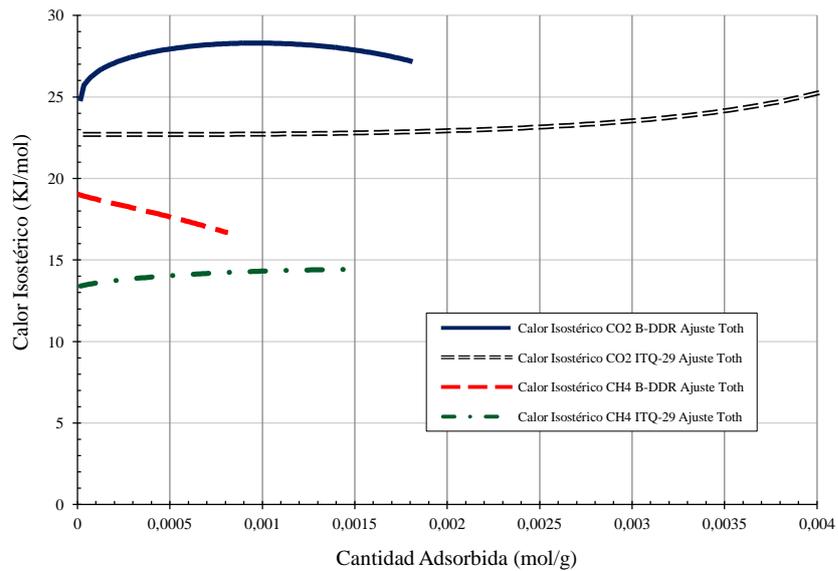


Figura 16 Calor Isostérico para el CH₄ y CO₂ sobre ITQ-29 y B-DDR.

4.- Análisis de Resultados y Discusiones

4.1.- Adsorción:

4.1.1.- Isotermas:

En las figuras 11 y 12 se muestran las isotermas obtenidas para el CH₄ y el CO₂ a diferentes temperaturas para los dos adsorbentes estudiados ITQ-29 y B-DDR. En ambas figuras se puede observar que a medida que aumenta la temperatura disminuye la cantidad de gas adsorbida para todos los casos, lo que evidencia que el proceso de adsorción es un fenómeno exotérmico.

En las isotermas de adsorción de la zeolita ITQ-29 (figura 11), se observa que la cantidad adsorbida de CH₄, es menor que la adsorbida por el CO₂ para la misma temperatura (ver figura 11 (a) y (b)). Así por ejemplo para el CO₂ a 10°C la cantidad adsorbida fue de 5,91 mmol/g a 898 KPa, mientras que para las mismas condiciones de adsorción para el CH₄ fue de 2,28 mmol/g (ver Anexos 7.1.1). La diferencia entre estos valores se puede atribuir al mayor momento cuadrupolar del CO₂ respecto al CH₄. Asimismo, la ausencia total de acidez de la zeolita ITQ-29, como su baja carga electrostática podrían hacer que la misma no tenga una adsorción preferencial de las moléculas de CO₂ sobre las moléculas de CH₄.

Las isotermas de CO₂ y CH₄ en la zeolita B-DDR se presentan en la figura 12 (a) y (b). En esta figura podemos observar que el gas adsorbido en mayor cantidad es el CO₂, para las mismas condiciones de trabajo en comparación con el CH₄. Sin embargo, hay dos puntos importantes que distinguir; el primero es que las cantidades adsorbidas de ambos gases por la zeolita B-DDR en comparación con la ITQ-29 son menores, y segundo, para el caso de la zeolita B-DDR la diferencia entre las cantidades adsorbidas de CO₂ y CH₄ son mucho mayores que la presentada por la ITQ-29. Este comportamiento se ha observado ya para la zeolita B-DDR en presencia de mezclas CO₂/CH₄²³, sin embargo en este caso, con el análisis de los gases puros se puede atribuir dicho comportamiento a que el radio cinético del CO₂ (3,30 Å) es menor que el menor de los diámetros de poro de la zeolita B-DDR (3,6 y 4,4 Å), mientras que el diámetro cinético del CH₄ (3,80 Å) es mayor, lo que dificulta su acceso al interior de la zeolita DDR.

4.1.2.- Modelos de Ajuste:

El modelo de Langmuir no describe la mayoría de los datos experimentales del presente trabajo, posiblemente por considerar en su modelo que existen centros discretos de adsorción. Sin embargo los modelos Toth y Virial permiten describir de forma más conveniente los datos experimentales, como se muestra en la figura 13. Esta conclusión se podría esperar, ya que el modelo Toth incorpora las heterogeneidades en los procesos de adsorción, tales como los producidos por la presencia de diferentes canales de adsorción. Los parámetros de ajustes de Toth y Virial de las isothermas de adsorción de CO₂ y CH₄ sobre las zeolitas ITQ-29 y B-DDR obtenidos a diferentes temperaturas se muestran en las tablas 1 y 2.

ITQ-29	CH ₄			CO ₂			CH ₄					
	Toth			Toth			Virial					
	T (°C)	Q _{max} *	α	n	Q _{max}	α	n	A0	A1	A2	A3	A4
10	0.0053	8,83E-07	0.9693	0.0062	3,24E-06	1.90	18.87	1929.19	-2.60E06	1.50E09	-2.87E11	6.39E-09
25	0.0058	5,96E-07	0.9304	0.0058	2,14E-06	2.02	19.25	1779.85	-2.83E06	1.93E09	-4.41E11	4.36E-09
40	0.0060	4,47E-07	0.869	0.0054	1,49E-06	2.01	19.551	2232.87	-4.53E06	3.84E09	-1.08E12	3.38E-09

Tabla # 1 Parámetros de ajuste de los datos experimentales para las isothermas de adsorción en ITQ-29.

(* mol/g, ** mol/gPa)

B-DDR	CH ₄			CO ₂			CH ₄					
	Toth			Toth			Virial					
	T (°C)	Q _{max} *	α	n	Q _{max}	α	n	A0	A1	A2	A3	A4
10	0.0028	6.22E-06	0.5111	0.0038	5.26E-05	0.498	17.90	3622.84	-5.20E06	4.62E09	-1.37E12	1.68E-08
20	0.0027	4.29E-06	0.553	0.0039	3.57E-05	0.488	18.27	3318.90	-5.02E06	4.75E09	-1.50E12	1.16E-08
30	0.0027	3.16E-06	0.563	0.0040	2.35E-05	0.479	18.45	4265.45	-7.94E06	7.99E09	-2.71E12	9.71E-09
45	0.0025	2.23E-06	0.614	0.0047	1.49E-05	0.422	18.77	5132.67	-1.20E07	1.39E10	-5.38E12	6.99E-09
60	0.0037	1.46E-06	0.481	0.0053	8.53E-06	0.402	18.72	8649.58	-2.47E07	3.16E10	-1.37E13	7.38E-09

Tabla # 2 Parámetros de ajuste de los datos experimentales para las isothermas de adsorción en B-DDR.

Entre los parámetros del modelo Toth se puede notar que el exponente “n” da una idea de la heterogeneidad del sistema. Cuando el valor de “n” tiende o se acerca a la unidad, la ecuación de Toth se acerca a la de Langmuir. Así por ejemplo en el caso del CH₄ con la zeolita ITQ-29 observamos que el valor del exponente “n” para todas las temperaturas es ~ 1, lo que se podría interpretar como que el sistema se comporta de forma homogénea en presencia de este adsorbente, o que los sitios sobre la zeolita son iguales en términos energéticos para la adsorción del CH₄. Pero en el caso de la ITQ-29 y el CO₂ el valor de n es de casi ~ 2 para todos los casos, es decir, y siguiendo el razonamiento anterior, el sistema de adsorción para el CO₂ es energéticamente heterogéneo.

Por otro lado, la constante “ α ” corresponde a la constante de adsorción a una temperatura dada y está relacionada con la afinidad del compuesto con el sólido; en todos los casos “ α ” para el CO₂ es un orden de magnitud mayor que “ α ” del CH₄, lo que se correlaciona bien con que las isothermas del CO₂ se acerquen al eje de ordenadas. Al igual que Q_{max} que corresponde a la capacidad de adsorción, que en conjunto fue mayor para el CO₂.

Se ha aplicado el ajuste Virial para los datos experimentales, siendo este ajuste del tipo polinómico y sin ninguna hipótesis inicial sobre el proceso de adsorción, pero que proporciona un valor muy preciso de la constante de Henry (K_H). En este trabajo se ha encontrado que la ecuación de un polinomio de grado cuarto es capaz de describir adecuadamente las isothermas estudiadas a las diferentes temperaturas.

En la literatura también se encuentran diferentes formas de calcular la K_H a partir de los coeficientes del ajuste Toth¹¹. Así K_H puede ser calculada a partir del producto de los parámetros Q_{max} y α de la ecuación de Toth. En la tabla 3 se muestran los valores calculados de las constantes de Henry a partir del ajuste de Toth aplicado a las isothermas de CH₄ en ambas zeolitas.

K_H Toth (mol/gPa)	K_H	K_H	K_H
ITQ-29	4,65 E -09 (10°C)	3,44 E -09 (25°C)	2,70 E -09 (40°C)
B-DDR	1,76 E -08 (10°C)	8,69 E -09 (30°C)	5,61 E -09 (45°C)

Tabla # 3 Constante de Henry calculada a partir del ajuste de Toth aplicado a las isothermas de CH₄.

Los valores de la tabla 3 son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por medio de la ecuación de Virial y presentan las mismas tendencias, sin embargo se ha reportado que en el límite de bajas presiones el ajuste de Virial es más fiable y el cálculo de la K_H es más preciso¹¹.

Si se compara los valores de las K_H del CH₄ en ambas zeolitas (tablas 1 y 2) se observa que estos valores son mayores para el B-DDR que para la ITQ-29, lo que concuerda con las curvas de calor isostérico a distinto recubrimiento (figura 16). Estos valores claramente indican que el calor de adsorción del CH₄ es mayor en el material B-DDR que en la zeolita ITQ-29.

4.1.3.- Calor Isostérico:

Los calores isostéricos de adsorción del CO₂ y CH₄ se mantienen relativamente constantes a diferentes recubrimientos para las diferentes zeolitas, como se muestra en la figura 16.

Sin embargo, en el caso del CO₂ sobre la ITQ-29 (figura 16) se observa que el calor isostérico aumenta ligeramente a altas coberturas. Esto podría ser debido al aumento de las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas del CO₂, ya que este efecto sería importante sólo a altas cargas de adsorbato.

También en la figura 16 se muestra que para el CH₄ adsorbido sobre B-DDR, al aumentar la cobertura del gas se observa una disminución en el calor isostérico, esto puede atribuirse a que los sitios de adsorción de alta energía son preferiblemente ocupados a bajas presiones y los sitios de menor energía se ocupan posteriormente a altas presiones²⁴. Lo que concuerda con lo que se había expuesto en la sección anterior acerca de la heterogeneidad de la B-DDR dado por el parámetro “n” del ajuste de Toth, en las tablas 1 y 2 para el CH₄. Este resultado podría estar relacionado con la presencia del Boro en la estructura que genera centros ácidos.

4.2.- Comparación de los métodos volumétrico y gravimétrico:

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

El principio básico de este método es semejante al método volumétrico, este último aporta el número total de moles η_T de adsorbato, siendo η_T la suma de los moles de cada componente η_1 y η_2 , mientras que la medición gravimétrica proporciona una masa m_T total de la mezcla de adsorbatos a la misma presión de equilibrio, siendo m la suma de la masa de cada componente 1 y 2. De esta forma, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\eta_T = \eta_1 + \eta_2 \quad (33)$$

$$m_T = m_1 + m_2 = \eta_1 M_1 + \eta_2 M_2 \quad (34)$$

Siendo M_1 y M_2 los pesos moleculares de los adsorbatos constituyentes²⁵.

4.2.1.- Antes de utilizar las ecuaciones (33) y (34) en los resultados de los métodos gravimétrico y volumétrico para las mezclas de gases CO₂/CH₄, se comprobó la superposición de las isothermas de adsorción obtenidas por ambos métodos empleando los gases puros CO₂ y CH₄ sobre las zeolitas ITQ-29 y B-DDR a las diferentes temperaturas.

La comprobación de las isothermas obtenidas por ambos métodos (a partir de la figura 11 (a) y (c)), para el CH₄ sobre la zeolita ITQ-29 a las temperaturas de 10, 25 y 40°C, se muestran en la figura 17.

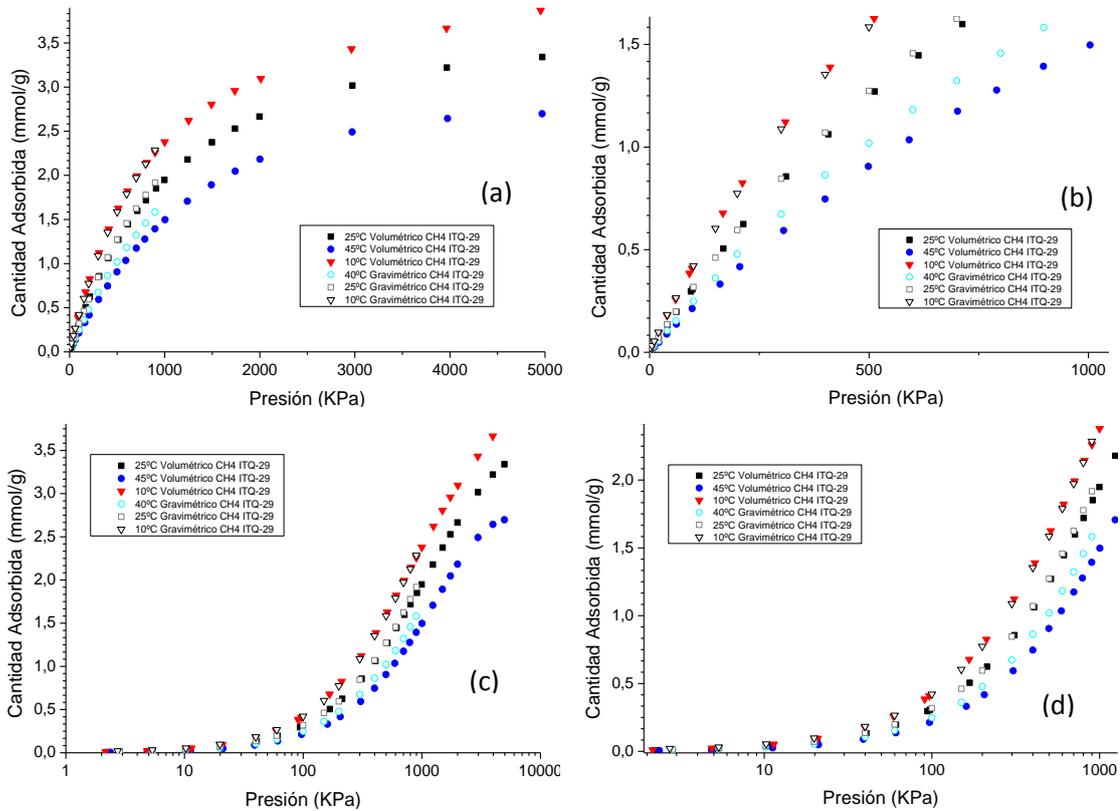


Figura 17 (a) Comparación de los métodos Volumétrico y Gravimétrico con CH₄ en ITQ-29 (b) Ampliación. (c) Representación logarítmica métodos Volumétrico y Gravimétrico con CH₄ en ITQ-29. (d) Ampliación.

Se observa en la figura, que los valores obtenidos hasta 1000 y 5000 KPa, correspondiendo con las máximas presiones alcanzada en ambos métodos a 10°C y 25°C (representados por medio de triángulos y cuadrados en la figura 17) se superponen. Por otra parte se observan diferencias en las medidas representadas por círculos, la discrepancia reside en que para el método gravimétrico la isoterma se realizó a 40°C y para el volumétrico a 45°C. La figura 17 (c) y (d) muestra la representación logarítmica y su ampliación respectivamente de las isothermas de adsorción del CH₄ sobre ITQ-29, en estas últimas, se observa el mismo comportamiento.

La comparación para la zeolita B-DDR durante la adsorción de CH₄ a 10, 30 y 45°C se muestra en la figura 18.

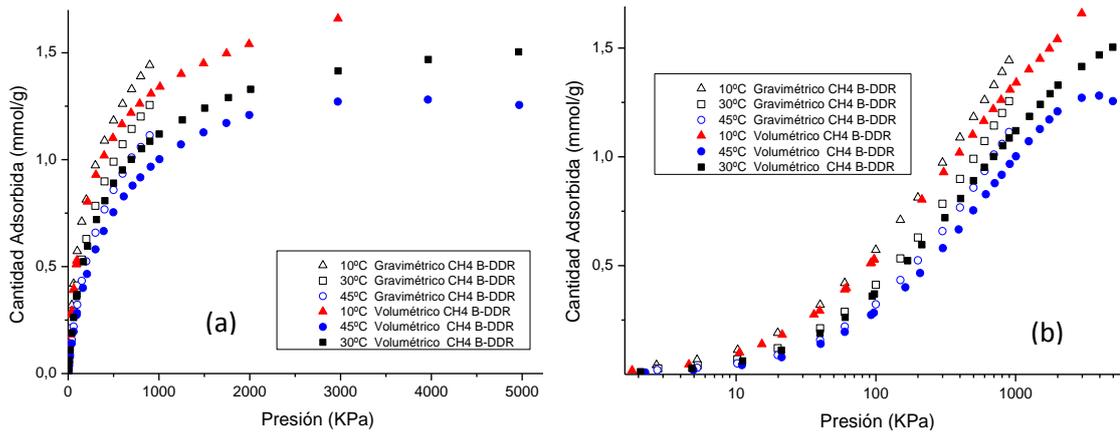


Figura 18 (a) Comparación de los métodos Volumétrico y Gravimétrico de CH₄ sobre B-DDR (b) Representación logarítmica de los métodos Volumétrico y Gravimétrico de CH₄ sobre B-DDR.

En la figura 18 (a) y (b) se observa que para el CH₄ sobre B-DDR, los puntos de las isothermas provenientes de los métodos volumétrico y gravimétrico no se superponen a ninguna de las temperaturas ensayadas.

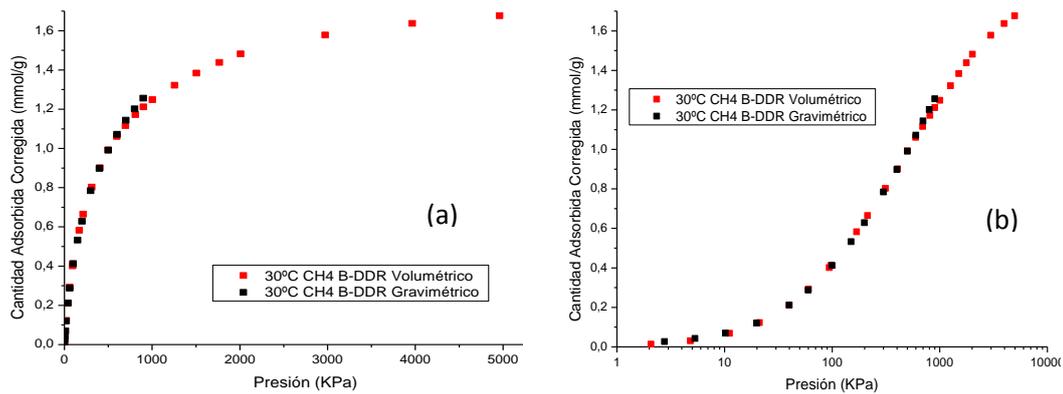


Figura 19 (a) Comparación del método gravimétrico y volumétrico corregido para el CH₄ sobre B-DDR a 30°C. (b) Representación logarítmica.

Ésta diferencia se atribuyó a un error sistemático en la pesada de la muestra a la hora de realizar la medida en el IsorbHP (método volumétrico), ya que en el protocolo de manejo del equipo volumétrico (al contrario que en el caso del IGA, método gravimétrico), se pesa la muestra fuera del equipo antes de cargarla en el mismo, recalculándose el peso de la muestra despreciada a partir de los datos de termogravimetría o por pesada al final de los experimentos de adsorción. En cualquier caso, existe una fuente de error importante proveniente de allí.

Para corregir el error de pesada, se recalcularon los valores de adsorción obtenidos en el IsorbHP a partir de los datos del IGA, y así corregir todos los datos de la cantidad

adsorbida en el método volumétrico. Se obtuvo los valores corregidos de la figura 19 (a) y (b) para el CH₄ con B-DDR a 30°C, observándose que la corrección funciona perfectamente a todas las temperaturas y presiones.

Una vez verificados y corregidos los valores de las isothermas de los gases puros CO₂ y CH₄ con los métodos volumétrico y gravimétrico sobre las zeolitas ITQ-29 y B-DDR, se procedió a realizar las medidas y los cálculos para las mezclas de gases CO₂/CH₄.

4.2.2.- Así en la figura 20 se presentan las isothermas obtenidas para las mezclas de gases CO₂/CH₄ por medio de los métodos gravimétrico y volumétrico. En el eje de las ordenadas principal se encuentra el valor de la cantidad adsorbida en mg/g para las isothermas medidas por el método gravimétrico y en el eje de las ordenadas secundario (derecha) el valor de la cantidad adsorbida en mmol/g para el volumétrico. También, se representan los datos experimentales obtenidos por cada método (como puntos), y el ajuste de estos valores según el modelo Toth (como líneas discontinuas). La figura 20 (a) corresponde a los valores para la mezcla de gas 20%CO₂/80%CH₄ sobre ITQ-29 a 25°C y la figura 20 (b) corresponde a los valores para la mezcla de gas 5%CO₂/95%CH₄ sobre ITQ-29 a 25°C (Anexos 7.1.5)

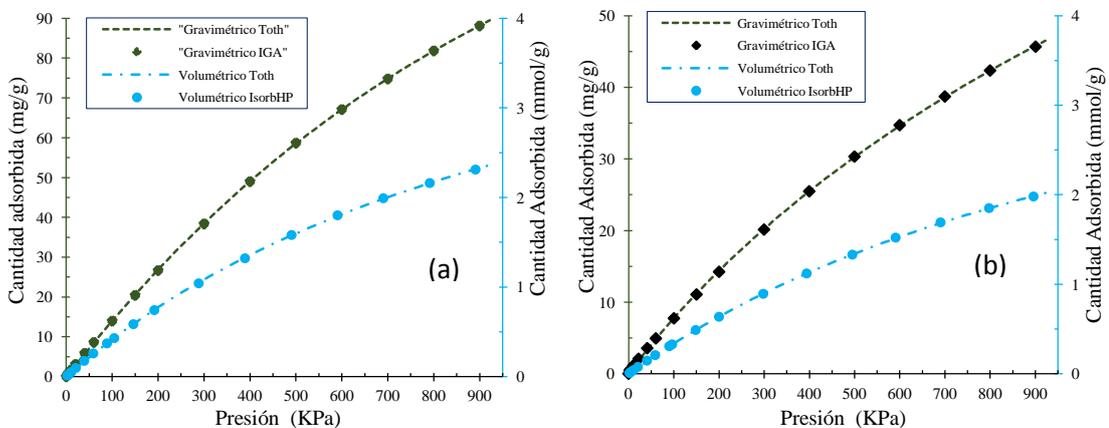


Figura 20 Isothermas de adsorción gravimétrica y volumétrica y ajuste Toth de (a) mezcla 80/20 CH₄/CO₂ y (b) mezcla 95/5 CH₄/CO₂. Utilizando la zeolita ITQ-29 a 25°C.

A partir de los datos de las isothermas de adsorción gravimétrico-volumétrico de las mezclas que se muestran en la figura 20, y utilizando el balance de masa propuesto en las ecuaciones (33) y (34), se calculó, la cantidad adsorbida de cada uno de los gases componentes de la mezcla (20/80 y 5/95 CO₂/CH₄) sobre la zeolita ITQ-29 a 25°C.

El la figura 21 se representa la cantidad adsorbida de CO₂, la cantidad adsorbida de CH₄ y la cantidad total de gas adsorbido expresados en mmol/g, sobre el eje de las

ordenadas principal. Además se muestra la selectividad $_{CO_2/CH_4}$ representada en el eje de las ordenadas secundario (derecha). Dicha selectividad fue calculada por medio de la ecuación (25):

$$S_{CO_2,CH_4} = \frac{x_{CO_2}/y_{CO_2}}{x_{CH_4}/y_{CH_4}} = \frac{P^{\circ}_{CO_2}}{P^{\circ}_{CH_4}}$$

Para la mezcla 20/80 CO₂/CH₄ (figura 21(a)), se observa que para la zeolita ITQ-29 a 25°C la cantidad de CO₂ que se adsorbe es mayor que la cantidad de CH₄ y esta diferencia se hace mayor a medida que se aumenta la presión, lo que se evidencia claramente con el aumento de la selectividad $_{CO_2/CH_4}$ en la misma dirección.

Contrariamente, en el caso de la mezcla 5/95 CO₂/CH₄ (figura 21 (b)), el gas que se adsorbe en mayor proporción es el CH₄ y aunque las cantidades no llegan a superar a las obtenidas por el CO₂ para la mezcla 20/80 CO₂/CH₄, en este caso, la cantidad adsorbida de CH₄ es responsable en mayor parte de la cantidad total de gas adsorbido por el sistema de adsorción. Asimismo se observa como la selectividad $_{CO_2/CH_4}$ tiende a permanecer constante a medida que aumenta la presión del sistema de adsorción. Además el valor de ésta selectividad es menor que el obtenido para la mezcla 20/80 CO₂/CH₄, lo que implica que se necesitaría una mayor concentración de CO₂ para desplazar al CH₄ de la superficie de la zeolita ITQ-29. Este comportamiento es debido a la gran proporción de CH₄ de la mezcla, que hace que su comportamiento sea similar al del gas puro.

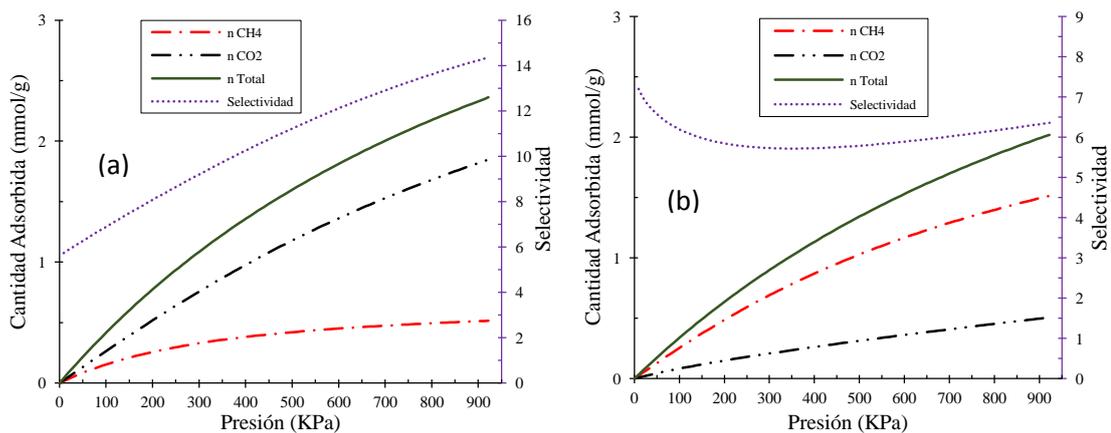


Figura 21 Selectividad $_{(CO_2/CH_4)}$. Cantidad adsorbida en mmol/g de CO₂, CH₄ y moles totales de: (a) mezcla 80/20 CH₄/CO₂ y (b) mezcla 95/5 CH₄/CO₂. Utilizando la zeolita ITQ-29 a 25°C.

Para la zeolita B-DDR sólo se evaluó la mezcla 80/20 CH₄/CO₂ a 30°C. Los resultados se muestran de forma similar a los anteriores en la figura 22.

En la figura 22 (a) se muestran las isotermas gravimétricas y volumétricas de la mezcla, los puntos representan los datos experimentales y las líneas discontinuas al modelo Toth. Para el caso de la isoterma volumétrica de la mezcla 80/20 CH₄/CO₂ se utilizó el factor de corrección descrito en la figura 19 (Anexos 7.1.6).

Se encontró para la adsorción de la mezcla 80/20 CH₄/CO₂ sobre la zeolita B-DDR a 30°C (figura 22(b)), que la cantidad de CH₄ adsorbido es despreciable por debajo de 200 KPa, y por lo tanto la selectividad de adsorción de CO₂ tiende a infinito. A medida que aumenta la presión y aumenta la cantidad de CH₄ adsorbido, la selectividad disminuye. Sin embargo, sigue siendo mayor la cantidad adsorbida del CO₂, en comparación con la cantidad adsorbida del CH₄ y la selectividad CO₂/CH₄ es superior a la obtenida en el caso de la zeolita ITQ-29.

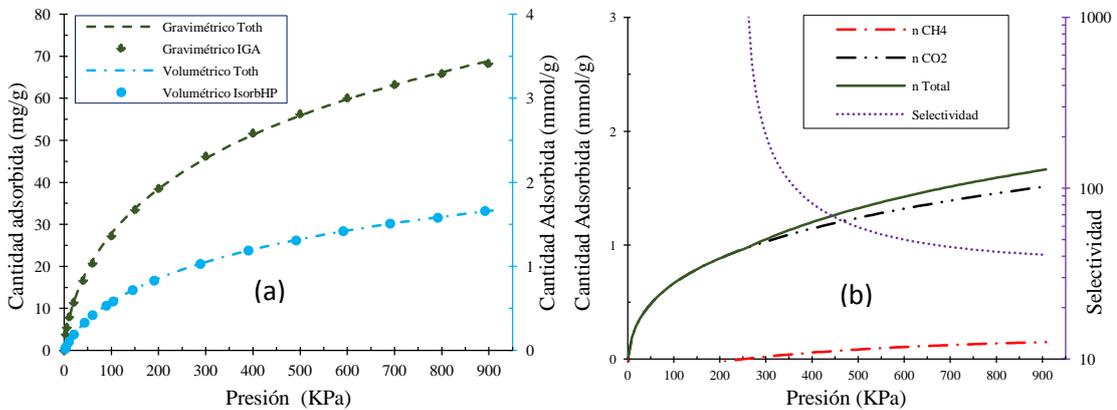


Figura 22 (a) Isotermas de adsorción gravimétrica y volumétrica y ajuste Toth de la mezcla **80/20 CH₄/CO₂** utilizando la zeolita **B-DDR** a 30°C y (b) Selectividad (CO₂/CH₄), Cantidad adsorbida en mmol/g de CO₂, CH₄ y moles totales.

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

4.3.- Teoría de la Solución Ideal “IAST”:

4.3.1.- Cálculo del equilibrio de adsorción de la solución ideal:

4.3.1.1- La ecuación (21) se aplicó a los datos experimentales de adsorción de los componentes puros representados en las figuras 11 y 12 (desde los datos de los Anexos

7.1). Siendo la cantidad adsorbida de cada gas una función que solo depende de la presión del componente puro ($\eta_i^o = f_i(P_i)$). De esta forma, se consiguen dos relaciones:

$$\pi^o_{CO_2} = \psi_{CO_2}(P^o_{CO_2}) \quad (35)$$

$$\pi^o_{CH_4} = \psi_{CH_4}(P^o_{CH_4}) \quad (36)$$

Siendo ψ la función que relaciona a η con P , en nuestro caso ψ es la ecuación de Toth. La ecuación (21) se puede resolver de dos formas:

i.- Sustituyendo la ecuación de Toth en la ecuación (21) e integrando de forma analítica o,

ii.- Graficando η_i^o/P_i^o frente a P_i^o e integrando el área debajo de la curva, este último procedimiento ha sido el elegido en este trabajo. Así por ejemplo en la figura 23 (a) se muestra como varía η^o/P^o frente a P^o para el CO₂ sobre B-DDR a 30°C.

El área bajo la curva en la figura 23 (a) representa la presión superficial π de la monocapa de CO₂ sobre la superficie de la zeolita B-DDR (obtenida como $\pi A/RT$); luego este valor $\pi A/RT$ es representado frente a P resultando en una figura 23 (b):

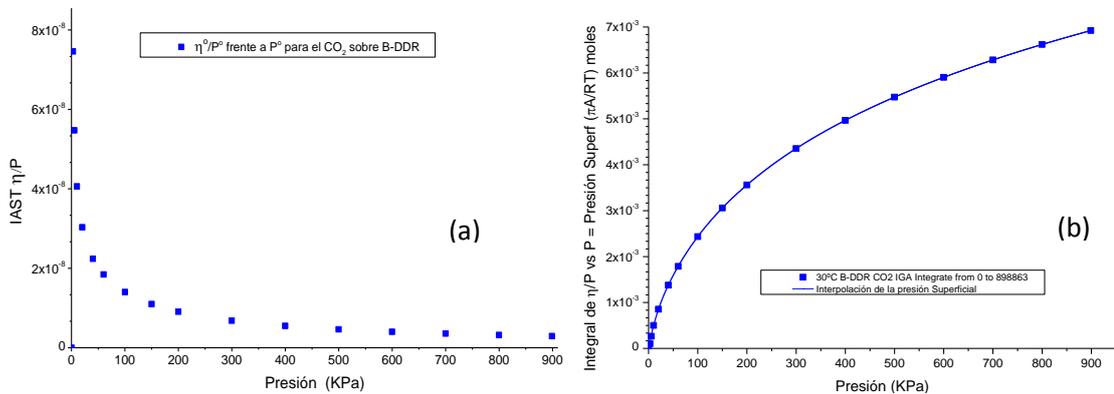


Figura 23 (a) η^o/P^o frente a P^o para el CO₂ sobre B-DDR a 30°C. (b) Integración gráfica de (a).

El resultado para CO₂ y CH₄ sobre las dos zeolitas se muestra en la figura 25.

4.3.1.2.- Las presiones de vapor de los componentes puros $P^o_{CO_2}$ y $P^o_{CH_4}$ a una dada presión superficial constante π se determinaron según el método gráfico, como se detalla en la figura 24.

Los puntos A y D se seleccionan arbitrariamente, excepto que el punto D debe estar en la línea horizontal de CA entre los puntos B y C. La selección del punto D especifica la presión de la mezcla. En la figura 24 el componente puro 1 corresponde al CO₂ y el componente puro 2 al CH₄. Aplicando la regla de la palanca a continuación (37), se calcula x_1 ¹⁷.

$$x_1 = x_{CO_2} = \frac{\text{longitud línea } DC}{\text{longitud línea } BC} = \frac{P_2^o - P}{P_2^o - P_1^o} = \frac{P^o_{CO_2} - P}{P^o_{CO_2} - P^o_{CH_4}} \quad (37)$$

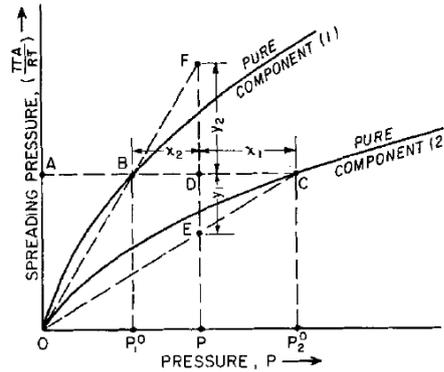


Figura 24 Cálculo del equilibrio de adsorción de mezclas desde las presiones superficiales de los componentes puros.

La ecuación (22) expresada para ambos componentes.

$$P_{y_{CO_2}} = P^o_{CO_2} \cdot x_{CO_2} \quad (38)$$

$$P_{y_{CH_4}} = P^o_{CH_4} \cdot x_{CH_4} \quad (39)$$

Con los resultados de las ecuaciones (37), (38) y (39) se calcula y_1 .

$$y_1 = y_{CO_2} = \frac{P_{y_{CO_2}}}{P_{y_{CO_2}} + P_{y_{CH_4}}} \quad (40)$$

4.3.1.3.- Dado que el proceso de mezcla indicado por la ecuación (20) se lleva a cabo a π y T constantes y en condiciones de equilibrio se cumple que:

$$\pi^o_{CO_2} = \pi^o_{CH_4} \quad (41)$$

4.3.1.4.- También se cumple:

$$x_{CO_2} + x_{CH_4} = 1 \quad (42)$$

$$y_{CO_2} + y_{CH_4} = 1 \quad (43)$$

4.3.1.5.- De esta forma hay nueve incógnitas: $\pi^o_{CO_2}$, $\pi^o_{CH_4}$, $P^o_{CO_2}$, $P^o_{CH_4}$, P, x_{CO_2} , x_{CH_4} , y_{CO_2} e y_{CH_4} . Las ecuaciones (35) a la (43) son siete ecuaciones independientes. Al especificar dos cantidades independientes tales como x_{CO_2} y P es posible calcular todas las otras variables.

4.3.1.6.- La cantidad total adsorbida η_t se calcula por medio de la ecuación (23) ya que los datos experimentales para la adsorción del componente puro da los valores de $\eta^o_{CO_2}$ y $\eta^o_{CH_4}$ correspondiente a los valores conocidos de $P^o_{CO_2}$ y $P^o_{CH_4}$ (usando las ecuaciones 29 y 27).

4.3.2.- Predicciones IAST:

4.3.2.1.- Presión de partida para los cálculos 1 bar (101,3 KPa).

Se resolvió la ecuación (21) por el método gráfico, como se detalla en la sección 4.3.1.

En la figura 25 se representa $\pi A/RT$ frente a P.

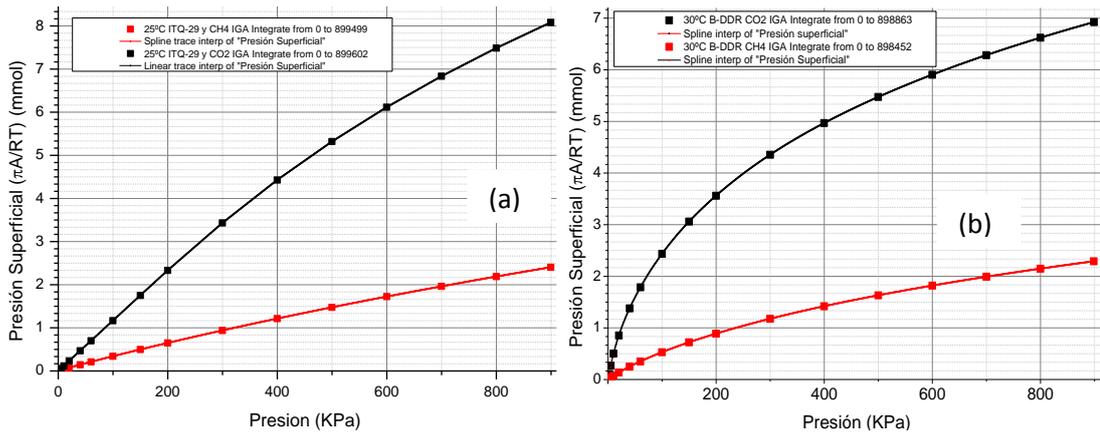


Figura 25 Presión superficial para el CO₂ y CH₄ en (a) ITQ-29 a 25°C IGA y (b) B-DDR a 30°C IGA.
 (π tiene unidades de J/m², el conjunto $\pi A/RT$ tiene unidades de mmoles)

Los resultados del equilibrio de adsorción de las mezclas de gases se calcularon en primer lugar a una presión total de 101,3 KPa para las zeolitas ITQ-29 y B-DDR. Una vez fijada esta presión se escogió varios valores de π arbitrariamente, cada uno de ellos tiene asociado por correspondencia un par de valores de presión $P^{\circ}_{CO_2(\pi)}$ y $P^{\circ}_{CH_4(\pi)}$ (dados en la figura 25). Los valores de presión $P^{\circ}_{CO_2(\pi)}$ y $P^{\circ}_{CH_4(\pi)}$, corresponden a la presión que debe tener cada gas en la fase gaseosa, para que la cantidad de gas adsorbida en equilibrio con esta, ejerza la misma presión superficial π en la mezcla adsorbida sobre el sólido a la temperatura de trabajo (Anexo 7.2)⁶.

En la figura 25 (a) y (b) se observa que los mayores valores de presión superficial π son obtenidos para el CO₂, en ambas zeolitas, debido a la mayor cantidad adsorbida de CO₂ en comparación con el CH₄, incrementando su concentración superficial y como consecuencia la presión superficial.

En la figura 26 (a) y (b) se representan los diagramas (x - y) para las mezclas binarias CO₂/CH₄ calculado por medio del IAST para las zeolitas ITQ-29 y B-DDR. Se puede observar como al variar la composición de la fase gas de la mezcla (en el eje de las abscisas), y proyectar en los valores IAST para CO₂ y CH₄, existe asociada una composición definida y en equilibrio de la fase adsorbida para cada componente de la mezcla (en el eje de las ordenadas), para cada zeolita.

La figura 26 proporciona información de la cantidad del componente adsorbido de cada gas de la mezcla según la composición de la fase gas desde donde se parta. También da indicios acerca de la idealidad de la mezcla. La idealidad de una mezcla se puede comprobar gráficamente observando la simetría del diagrama x - y respecto a la

diagonal secundaria (perpendicular a la dibujada $x = y$). Así, cuanto más simétrica sea la curva, el comportamiento de la mezcla es más próximo a la idealidad y viceversa. En todos los casos, la fracción molar de gas adsorbida sobre las zeolitas, es más rica en CO₂ que en CH₄, y la fracción molar de gas sin adsorber es más rica en CH₄ que en CO₂. Los resultados anteriores son similares a los obtenido para mezclas CH₄/CO₂ sobre carbón activado Ajax²⁶.

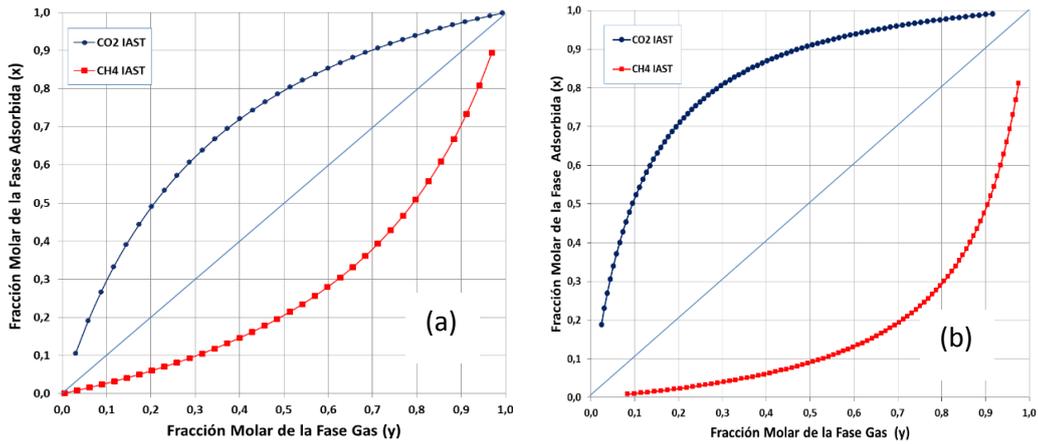


Figura 26 Diagramas (x-y) para el sistema CO₂/CH₄ a 101,3 KPa de presión en
 (a) ITQ-29 a 25°C IGA y (b) B-DDR a 30°C IGA

En la figura 27, se representa la cantidad adsorbida en mol/g de cada gas predicha por el método IAST, al variar la fracción molar de CH₄ de la fase gas de la mezcla.

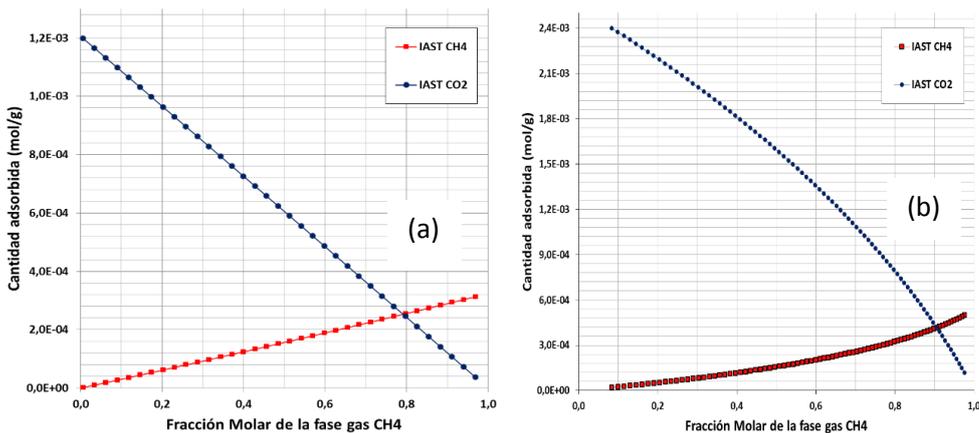


Figura 27 Predicción de la cantidad de gas adsorbida para CO₂ y CH₄ en
 (a) ITQ-29 a 25°C IGA y (b) B-DDR a 30°C IGA

Si se observa por ejemplo el comportamiento de la zeolita ITQ-29 (figura 27 (a)), a la presión escogida (101,3 KPa), se encuentra que las mezclas CH₄/CO₂ con porcentajes

de CO₂ mayores al 20%, adsorben este gas en mayor proporción que el CH₄; y que para mezclas cuyo porcentaje de CH₄ es mayor al 80%, se adsorbe este gas preferencialmente frente al CO₂; aunque la diferencia entre las cantidades adsorbidas sea menor en este último caso.

Para el caso de la zeolita B-DDR el comportamiento es similar (figura 27 (b)), se observa que el cambio de preferencia para la cantidad adsorbida frente a la composición, ocurre aproximadamente con mezclas de 90%CH₄/10%CO₂. Es decir, en mezclas que poseen composiciones de CO₂ mayores al 10% se obtiene mayor proporción de cantidad adsorbida de CO₂ que de CH₄, y para mezclas compuestas por proporciones de CH₄ mayores del 90% se observa mayor proporción de cantidad adsorbida de CH₄.

Otro punto destacable es que en el caso de la zeolita B-DDR (figura 27 (b)) se puede visualizar que la estimación de la predicción del IAST para el CO₂ es de ~ 1.04 mmol/g más que la obtenida experimentalmente para esta presión (ver tablas de datos en Anexos 7.1.3 para el CO₂ sobre B-DDR). Para el caso del CH₄ los valores de la predicción IAST son ligeramente menores que los obtenidos experimentalmente, estos resultados están de acuerdo por los encontrados por Krishna y Baten²³.

4.3.2.2.- La predicción de las mezclas utilizadas en este estudio 20%CO₂/80%CH₄ y 5%CO₂/95%CH₄ se realizó aplicando el modelo IAST para estas composiciones a diferentes presiones.

En la figura 28 se observa la predicción del modelo IAST para la zeolita ITQ-29 y la comparación con los resultados experimentales obtenidos para las mezclas. Se representa como varía la cantidad adsorbida de cada componente de la mezcla (mmol/g en el eje de las ordenadas primario), frente a la presión (KPa) y la selectividad CO₂/CH₄ según la ecuación (25) (en el eje de las ordenadas secundario, derecha).

En los resultados para la mezcla 20/80 de CO₂/CH₄ figura 28 (a), se observa que la cantidad adsorbida calculada por IAST de ambos gases es aproximadamente la misma, solapando los valores a bajas presiones. Adicionalmente, para esta composición de mezcla sobre la zeolita ITQ-29, se obtienen valores de cantidad total adsorbida para los resultados experimentales “ $n_{t \text{ EXP}}$ ” menores que los valores calculados por IAST “ $n_{t \text{ IAST}}$ ”. La predicción IAST sobreestima las cantidades adsorbidas de CO₂ y CH₄ de la mezcla 20/80 sobre la zeolita ITQ-29. Los valores de selectividad para esta

composición de mezcla son pequeños y permanecen casi constantes a todas las presiones.

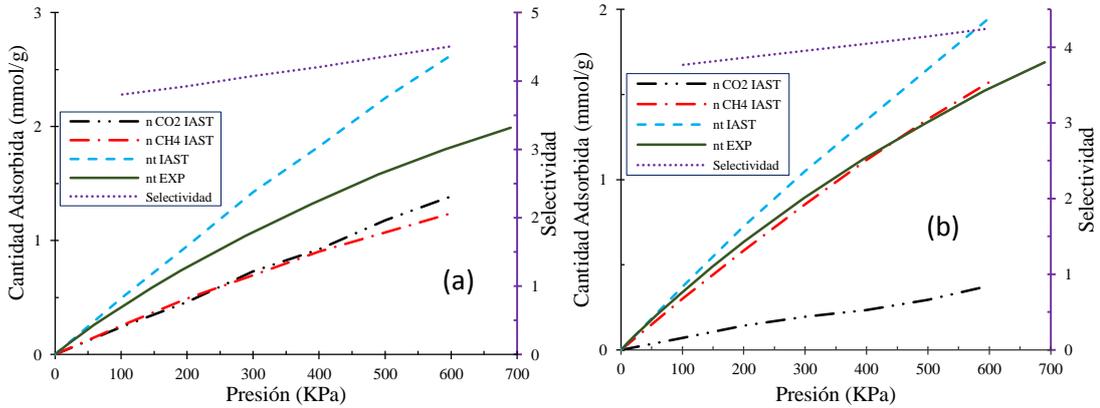


Figura 28 Predicción de la cantidad de gas adsorbida de CO₂ y CH₄ en ITQ-29 a 25°C para las mezclas (a) 20%CO₂/80%CH₄ y (b) 5%CO₂/95%CH₄.

Los cálculos realizados para la mezcla 5/95 de CO₂/CH₄ figura 28 (b), arrojan resultados similares a los de la mezcla 20/80. Un punto a destacar es que el gas que se adsorbe en mayor proporción es el CH₄. La cantidad total adsorbida experimental “nt_{EXP}” es nuevamente menor que la calculada por el IAST “nt_{IAST}”.

Un hecho común para ambas mezclas sobre ITQ-29 a 25°C, es que los valores de la cantidad adsorbida total experimental e IAST parecen solaparse sólo a muy bajas presiones y la diferencia entre la predicción y los datos experimentales aumenta al aumentar la presión.

En la figura 29 se muestra la predicción del modelo IAST y su comparación con los resultados experimentales para la adsorción de las mezclas de gases sobre la zeolita B-DDR a 30°C. Se representan los resultados de igual forma que en el caso de la ITQ-29. La adsorción de la mezcla 20/80 CO₂/CH₄ sobre B-DDR a 30°C (figura 29 (a)), muestra que el CO₂ se adsorbe en mayor proporción que el CH₄. Contrariamente y en común con todos los resultados obtenidos, para la mezcla 95/5 de CH₄/CO₂ sobre B-DDR, el CH₄ se adsorbe en mayor cantidad que el CO₂ (figura 29 (b)).

Por otro lado el número de moles totales adsorbidos según IAST (nt_{IAST}), es mucho mayor que el encontrado en los resultados experimentales “nt_{EXP}”. Para la zeolita B-DDR la predicción IAST se desvía notablemente de los valores experimentales, incluso la cantidad adsorbida de CO₂ calculada por IAST es mayor que “nt_{EXP}” obtenida de la medición directa de la adsorción de la mezcla 20%CO₂/80%CH₄ sobre B-DDR a 30°C (figura 29 (a)). Estas diferencias son importantes y se incrementa

progresivamente con el aumento de la presión, indicando que el método IAST no predice la adsorción de CO₂ y CH₄ convenientemente.

En el caso de la mezcla 5% CO₂/95% CH₄ no se dispone de la isoterma experimental y no se pueden comentar las posibles diferencias.

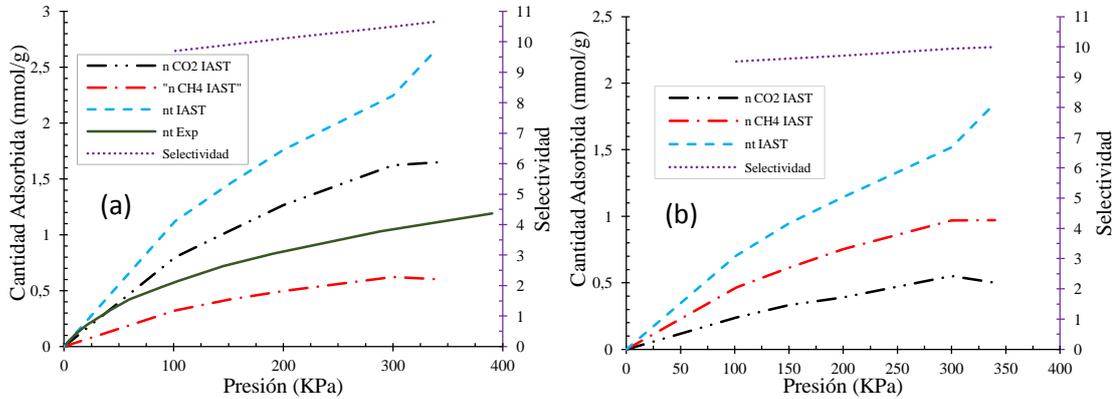


Figura 29 Predicción de la cantidad de gas adsorbida para CO₂ y CH₄ en B-DDR a 30°C IGA para las mezclas (a) 20% CO₂/80% CH₄ y (b) 5% CO₂/95% CH₄.

Para ambas mezclas se calculó la selectividad CO_2/CH_4 . Se observa en la figura 29 (a) y (b) que los valores de selectividad son mayores para la zeolita B-DDR que los valores obtenidos para la selectividad en la zeolita ITQ-29. Krishna y Baten²³ señalan que el CO₂ se adsorbe preferentemente en las ventanas del DDR obstaculizando el paso para la adsorción de cualquier otro gas. Lo anterior pudiera explicar que la zeolita B-DDR propicia la mayor adsorción de las moléculas de CO₂ (frente al CH₄) en comparación con la ITQ-29.

Sin embargo, a pesar de que todos los datos apuntan a que el CO₂ se adsorbe de forma preferente sobre la zeolita B-DDR, se debe destacar que para el caso de esta zeolita los valores de selectividad están alejados de los reales, ya que IAST sobreestima la cantidad de gas adsorbida. Así, autores como Chen y Sholl² encuentran los mismos resultados y sugieren que la no idealidad de las mezclas adsorbidas en la zeolita DDR conducen a las predicciones imprecisas de IAST para este caso.

5.- Conclusiones:

Las diferencias estructurales y composicionales entre las zeolitas ITQ-29 y B-DDR hacen que el mecanismo de adsorción de los gases en estudio no sea fácil de comparar entre ambos sólidos, no obstante todos los resultados coinciden en que las cantidades adsorbidas de CO₂ son mayores que la de CH₄ para los gases puros y para la mezcla 20/80 CO₂/CH₄ sobre ambas zeolitas, en cambio si se trata de la mezcla 5/95 CO₂/CH₄ sobre ambas zeolita, el gas que se absorbe en mayor proporción es el CH₄.

Los resultados obtenidos por medio del cálculo del método volumétrico y gravimétrico y la predicción IAST no coinciden en las isothermas y por consecuencia tampoco en la selectividad.

La combinación del método volumétrico y gravimétrico es una herramienta adecuada para el análisis de mezclas de gases y de proyectar posibles resultados de adsorción y separación en dichas mezclas; sin embargo, se necesita la certeza de que ambos métodos dan resultados coherentes y complementarios para garantizar resultados fiables.

Se ha señalado que la predicción IAST se vuelve menos precisa para altas presiones y/o a altas densidades de las especies adsorbidas, incluso para mezclas que son relativamente ideales; así, la no idealidad de los gases adsorbidos sobre un adsorbente, como por ejemplo el B-DDR, o las particularidades del mecanismo de adsorción de los gases, conducen a las predicciones imprecisas del método IAST.

Se debe seguir trabajando para desarrollar aplicaciones matemáticas en adsorción y separación de mezclas de gases que abran una ventana para el análisis en tiempos más cortos en procesos de interés ambiental e industrial.

6.- Referencias Bibliográficas

1. José Contreras. *Ciencia y Sociedad*. XV (1990)
2. H. Chen, D.S. Sholl. *Langmuir* 23 (2007) 6431-6437.
3. Diaz Peña M., Roig Muntaner A. 2da edición (1986).1014-1050.
4. Javier García Martínez, Joaquín Pérez Pariente Publicaciones de la Universidad de Alicante (2002).67-95.
5. María Mestanza Mateos, Tesis de Doctorado. Estudio de Materiales Adsorbentes para el Tratamiento de Aguas Contaminadas con Colorantes. Madrid (2012)
6. J. Pau Gamarra, Tesis de Doctorado. Equilibrio de Adsorción de Mezclas Gaseosas en Tamices Moleculares. Madrid (1994)
7. A. Dabrowski. *Adv.Colloid Interface Sci.* 93 (2001) 135-224.
8. O. Talu. *Advances in Colloid and Interface Science* 76 ò 77 (1998) 227-269.
9. Héctor Del Castillo. Publicaciones de la Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela (2004)
10. Sergio E.Droguett. Elementos de Catálisis Heterogénea. 1983. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington D.C. 1983.
11. S.I. Garces, J. Villarroel-Rocha, K. Sapag, S.A. Korili, A. Gil. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 6785-6793.
12. Ira N.Levine. Físicoquímica. Tomo I. Quinta edición (2002)
13. S.J. Bhadra, A.D. Ebner, J.A. Ritter. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 28 (2012) 6935-6941.
14. K.Y. Foo, B.H. Hameed. *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)* 156 (2010) 2-10.
15. G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa. *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249-275.
16. Ingeniería de Procesos Térmicos Absorción y Adsorción.
17. A.L. Myers, J.M. Prausnitz. *AIChE Journal* 11 (1965) 121-127.
18. M.M. Benjamin. *Environ.Sci.Technol.* 43 (2009) 2530-2536.
19. J. Kuhn, J.M. Castillo-Sanchez, J. Gascon, S. Calero, D. Dubbeldam, T.J.H. Vlught, F. Kapteijn, J. Gross. *J.Phys.Chem.C.* 114 (2010) 6877-6878.

20. A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia. *Nature* 431 (2004) 287-290.
21. I. Tiscornia, S. Valencia, A. Corma, C. Tellez, J. Coronas, J. Santamaria. *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 303-309.
22. K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo. *Microporous Mesoporous Mater.* (2013) Ahead
23. R. Krishna, B. van. *Chemical Physics Letters* 446 (2007) 344-349.
24. S. Sircar, D.V. Cao. *Chemical Engineering & Technology* 25 (2002) 945-948.
25. K. Nakai. *Journal of Colloid and Interface Science* 240 (2001) 17-23.
26. S. Qiao, K. Wang, X. Hu. *Langmuir* 16 (2000) 1292-1298.

7.- Anexos:

7.1 Tablas de Datos Experimentales:

7.1.1.- Isotermas gravimétricas de adsorción para CH₄ y CO₂ puros sobre ITQ-29.

CH ₄ sobre ITQ-29 IGA						CO ₂ sobre ITQ-29 IGA					
10°C		25°C		40°C		10°C		25°C		40°C	
P	η	P	η	P	η	P	η	P	η	P	η
KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,7	0,0	2,8	0,0	2,8	0,0	2,7	0,1	2,7	0,0	2,8	0,0
5,4	0,0	5,4	0,0	5,4	0,0	5,3	0,1	5,3	0,1	5,3	0,0
10,3	0,1	10,2	0,0	10,2	0,0	10,2	0,2	10,3	0,1	10,2	0,1
19,8	0,1	19,9	0,1	19,9	0,1	19,9	0,4	19,9	0,2	19,9	0,2
39,9	0,2	39,9	0,1	39,9	0,1	39,9	0,7	39,9	0,5	39,9	0,3
59,9	0,3	59,9	0,2	59,9	0,2	59,9	1,1	59,9	0,7	59,9	0,5
99,9	0,4	99,9	0,3	99,9	0,2	99,9	1,9	99,9	1,2	99,9	0,8
149,8	0,6	149,9	0,5	149,9	0,4	149,8	2,8	149,9	1,8	149,8	1,2
199,8	0,8	199,8	0,6	199,9	0,5	199,8	3,4	199,8	2,3	199,8	1,5
299,8	1,1	299,9	0,8	299,9	0,7	299,9	4,3	299,9	3,2	299,9	2,2
399,9	1,4	399,8	1,1	399,9	0,9	399,8	4,8	399,8	3,8	399,9	2,8
499,9	1,6	499,9	1,3	499,9	1,0	499,8	5,2	499,9	4,2	499,9	3,2
599,8	1,8	599,8	1,5	599,8	1,2	599,7	5,4	599,8	4,5	599,8	3,6
699,9	2,0	699,9	1,6	700,0	1,3	699,9	5,6	699,9	4,8	699,8	3,9
799,9	2,1	799,9	1,8	799,9	1,5	799,8	5,8	799,9	5,0	799,9	4,1
898,2	2,3	899,5	1,9	898,3	1,6	898,9	5,9	899,6	5,2	898,8	4,3

7.1.2.- Isotermas volumétricas de adsorción de CH₄ puro sobre ITQ-29.

CH ₄ sobre ITQ-29 IsorbHP					
10°C		25°C		40°C	
η	P	η	P	η	P
mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa
0,0	2,2	0,0	2,2	0,0	2,4
0,0	4,9	0,0	4,9	0,0	4,8
0,1	11,4	0,0	11,0	0,0	11,2
0,1	20,8	0,1	20,8	0,0	21,1
0,2	39,8	0,1	40,6	0,1	39,0
0,3	59,0	0,2	61,0	0,1	61,0
0,4	90,6	0,3	94,1	0,2	96,9

0,4	96,6	0,3	97,5	0,3	160,4
0,7	166,9	0,5	168,0	0,4	205,6
0,8	211,6	0,6	213,7	0,6	305,4
1,1	309,4	0,9	311,0	0,7	399,9
1,4	411,2	1,1	407,2	0,9	498,6
1,6	511,5	1,3	512,9	1,0	591,6
1,8	609,1	1,4	612,9	1,2	701,9
2,0	708,9	1,6	712,8	1,3	790,9
2,1	811,9	1,7	802,7	1,4	897,7
2,3	899,3	1,9	910,0	1,5	1003,6
2,4	999,9	1,9	997,8	1,7	1238,9
2,6	1252,2	2,2	1240,8	1,9	1491,2
2,8	1492,3	2,4	1497,0	2,0	1741,8
3,0	1737,2	2,5	1738,9	2,2	2001,4
3,1	2010,0	2,7	1997,1	2,5	2971,5
3,4	2964,8	3,0	2974,0	2,6	3974,2
3,7	3963,7	3,2	3967,6	2,7	4969,2
3,9	4954,2	3,3	4971,2		

7.1.3.- Isotermas gravimétricas de adsorción para CH₄ y CO₂ puros sobre B-DDR.

CH ₄ sobre B-DDR IGA									
10°C		20°C		30°C		45°C		60°C	
P	η	P	η	P	η	P	η	P	η
KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,7	0,0	2,8	0,0	2,8	0,0	2,7	0,0	2,9	0,0
5,3	0,1	5,3	0,1	5,3	0,0	5,3	0,0	5,3	0,0
10,3	0,1	10,2	0,1	10,2	0,1	10,2	0,1	10,2	0,0
19,8	0,2	19,9	0,1	19,9	0,1	19,9	0,1	19,9	0,1
39,9	0,3	39,9	0,3	39,9	0,2	39,9	0,2	39,8	0,1
59,9	0,4	59,9	0,3	59,9	0,3	59,9	0,2	59,8	0,2
99,9	0,6	99,9	0,5	99,9	0,4	99,9	0,3	99,7	0,3
149,9	0,7	149,9	0,6	149,8	0,5	149,9	0,4	149,7	0,4
199,8	0,8	199,9	0,7	199,8	0,6	199,9	0,5	199,8	0,4
299,9	1,0	299,9	0,9	299,9	0,8	299,9	0,7	299,8	0,6
399,8	1,1	399,8	1,0	399,8	0,9	399,9	0,8	399,8	0,7
499,9	1,2	499,9	1,1	499,9	1,0	499,9	0,9	499,8	0,7
599,9	1,3	599,8	1,2	599,9	1,1	599,8	0,9	599,9	0,8
700,0	1,3	699,9	1,2	699,9	1,1	699,9	1,0	700,0	0,9
799,9	1,4	800,0	1,3	799,9	1,2	800,0	1,1	800,0	1,0
898,3	1,4	898,3	1,3	898,5	1,3	898,3	1,1	900,1	1,0

CO ₂ sobre B-DDR IGA									
10°C		20°C		30°C		45°C		60°C	
P	η	P	η	P	η	P	η	P	η
KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,8	0,3	2,8	0,3	2,8	0,2	2,8	0,1	2,8	0,1
5,3	0,5	5,3	0,4	5,3	0,3	5,3	0,2	5,3	0,1
10,3	0,7	10,2	0,5	10,2	0,4	10,2	0,3	10,3	0,2
20,1	0,9	20,1	0,8	20,1	0,6	20,1	0,5	20,1	0,3
40,1	1,3	40,0	1,1	40,1	0,9	40,1	0,7	40,1	0,5
60,1	1,6	60,0	1,3	60,1	1,1	60,1	0,8	60,0	0,6
100,0	1,9	100,0	1,6	100,0	1,4	100,1	1,1	100,0	0,9
149,9	2,1	149,9	1,9	149,9	1,6	150,0	1,3	149,9	1,1
199,9	2,2	200,2	2,0	199,9	1,8	200,0	1,5	199,9	1,2
300,0	2,4	299,9	2,2	299,8	2,0	299,9	1,7	299,9	1,5
399,8	2,5	399,8	2,4	399,8	2,2	400,0	1,9	400,0	1,6
499,7	2,6	499,8	2,5	499,8	2,3	499,9	2,0	499,9	1,8
599,8	2,7	599,8	2,6	599,7	2,4	599,9	2,1	599,9	1,9
699,8	2,8	699,9	2,6	699,9	2,5	699,9	2,2	700,0	2,0
799,7	2,9	799,8	2,7	799,8	2,6	800,0	2,3	800,0	2,1
898,7	2,9	898,6	2,8	898,9	2,6	898,9	2,4	899,6	2,1

7.1.4.- Isotermas volumétricas de adsorción para CH₄ puro sobre B-DDR.

CH ₄ sobre B-DDR IsorbHP					
10°C		30°C		45°C	
η	P	η	P	η	P
mmol/g	KPa	mmol/g	KPa	mmol/g	KPa
0,0	1,8	0,0	2,1	0,0	2,2
0,0	4,6	0,0	4,8	0,0	4,9
0,4	61,5	0,1	11,1	0,0	11,0
0,5	92,7	0,1	21,1	0,1	21,2
0,5	97,1	0,2	39,9	0,1	40,3
0,3	36,1	0,3	60,3	0,2	60,0
0,1	15,3	0,4	94,1	0,3	92,5
0,1	10,6	0,4	97,7	0,3	96,8
0,2	21,4	0,5	168,8	0,4	162,6
0,3	39,6	0,6	213,3	0,5	207,2
0,4	59,9	0,7	312,2	0,6	301,5
0,5	91,7	0,8	404,5	0,7	391,6
0,5	97,2	0,9	499,8	0,8	498,1
0,8	213,5	1,0	598,1	0,8	612,6
0,9	305,5	1,0	695,1	0,9	709,2

1,0	396,3	1,1	809,7	0,9	795,5
1,1	492,7	1,1	900,1	1,0	909,2
1,2	592,7	1,1	1003,0	1,0	1006,3
1,2	692,6	1,2	1257,0	1,1	1242,2
1,3	788,5	1,2	1504,1	1,1	1491,0
1,3	913,4	1,3	1765,4	1,2	1742,7
1,3	1011,9	1,3	2009,7	1,2	1994,9
1,4	1245,3	1,4	2973,1	1,3	2969,6
1,5	1491,0	1,5	3966,5	1,3	3962,4
1,5	1744,9	1,5	4961,0	1,3	4967,9
1,5	1992,5				
1,7	2972,3				

7.1.5.- Isotermas de las mezclas 20/80 y 5/95 de CO₂/CH₄ obtenidas por los métodos gravimétricos y volumétricos sobre la zeolita ITQ-29.

Mezcla 20/80 CO ₂ /CH ₄ a 25°C				Mezcla 5/95 CO ₂ /CH ₄ a 25°C			
Gravimétrico		Volumétrico		Gravimétrico		Volumétrico	
P (KPa)	η (mg/g)	P (KPa)	η (mmol/g)	P (KPa)	η (mg/g)	P (KPa)	η (mmol/g)
0,0	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0
2,7	0,6	4,6	0,0	5,6	0,7	4,7	0,0
5,2	0,9	10,7	0,1	2,6	0,5	10,9	0,0
10,2	1,7	20,6	0,1	10,7	1,1	20,7	0,1
19,8	3,1	38,9	0,2	22,2	2,1	40,8	0,1
39,9	5,9	58,6	0,3	41,4	3,6	58,9	0,2
59,9	8,6	88,4	0,4	60,4	4,9	90,1	0,3
99,9	14,0	104,2	0,4	100,4	7,7	96,5	0,3
149,9	20,5	146,0	0,6	150,4	11,1	148,6	0,5
199,8	26,7	191,6	0,7	200,4	14,2	200,2	0,6
299,9	38,4	288,1	1,0	299,9	20,1	298,1	0,9
399,8	49,0	388,8	1,3	399,9	25,5	394,2	1,1
499,9	58,7	490,2	1,6	499,9	30,3	495,3	1,3
599,8	67,1	590,4	1,8	599,9	34,7	590,9	1,5
699,9	74,8	690,1	2,0	700,0	38,7	690,4	1,7
799,9	81,8	791,0	2,2	800,0	42,3	797,7	1,9
899,6	88,1	890,6	2,3	900,7	45,7	896,1	2,0

7.1.6.- Isotermas de las mezclas 20/80 de CO₂/CH₄ obtenidas por los métodos gravimétricos y volumétricos sobre la zeolita B-DDR.

Mezcla 20/80 CO ₂ /CH ₄ a 30°C			
Gravimétrico		Volumétrico	
P (KPa)	η (mg/g)	P (KPa)	η (mmol/g)
0,0	0,0	1,7	0,0
2,9	3,9	4,2	0,0
5,3	5,5	10,1	0,1
10,3	8,0	20,3	0,2
19,9	11,4	43,0	0,3
39,9	16,7	59,9	0,4
59,9	20,8	89,3	0,5
99,9	27,3	103,6	0,6
149,9	33,5	145,1	0,7
199,8	38,5	190,7	0,8
299,9	46,2	288,5	1,0
399,7	51,7	390,3	1,2
499,7	56,3	491,3	1,3
599,7	60,1	591,3	1,4
699,9	63,2	690,6	1,5
799,8	65,9	791,6	1,6
898,5	68,3	891,6	1,7

7.2 Tablas de Resultados para el Método IAST:

7.2.1.- Resultados de la predicción IAST a partir de las isotermas de adsorción de los gases puros CO₂ y CH₄ sobre ITQ-29 a 25°C.

Presión Superficial (moles)	Presión (Pa)	Presión (Pa)	Fracción molar fase adsorbida	Fracción molar fase gas	η (moles)	η (moles)	η (moles)	
$\pi A/RT$	P° CO ₂	P° CH ₄	x _{CO2}	y _{CO2}	n _{CO2} IAST	n _{CH4} IAST	n _T IAST	Selectividad CO ₂ /CH ₄
3,5E-04	29204,2	109833,5	0,1	0,0	3,7E-05	3,1E-04	3,5E-04	3,76
3,8E-04	31294,0	117891,2	0,2	0,1	7,2E-05	3,0E-04	3,8E-04	3,77
4,0E-04	33384,5	125979,8	0,3	0,1	1,1E-04	2,9E-04	4,0E-04	3,77
4,3E-04	35475,7	134099,7	0,3	0,1	1,4E-04	2,8E-04	4,3E-04	3,78
4,5E-04	37567,7	142251,3	0,4	0,1	1,8E-04	2,7E-04	4,5E-04	3,79
4,8E-04	39660,5	150435,0	0,4	0,2	2,1E-04	2,6E-04	4,8E-04	3,79
5,0E-04	41754,2	158651,1	0,5	0,2	2,5E-04	2,5E-04	5,0E-04	3,80
5,3E-04	43848,7	166900,0	0,5	0,2	2,8E-04	2,5E-04	5,3E-04	3,81
5,5E-04	45944,2	175182,2	0,6	0,3	3,1E-04	2,4E-04	5,5E-04	3,81
5,8E-04	48040,6	183498,0	0,6	0,3	3,5E-04	2,3E-04	5,8E-04	3,82
6,0E-04	50138,0	191847,8	0,6	0,3	3,8E-04	2,2E-04	6,0E-04	3,83
6,3E-04	52236,4	200231,9	0,7	0,3	4,2E-04	2,1E-04	6,3E-04	3,83
6,5E-04	54335,9	208650,8	0,7	0,4	4,5E-04	2,0E-04	6,5E-04	3,84

6,8E-04	56436,5	217104,7	0,7	0,4	4,9E-04	1,9E-04	6,8E-04	3,85
7,0E-04	58538,1	225594,1	0,7	0,4	5,2E-04	1,8E-04	7,0E-04	3,85
7,3E-04	60640,9	234119,4	0,8	0,5	5,5E-04	1,7E-04	7,3E-04	3,86
7,5E-04	62744,9	242680,9	0,8	0,5	5,9E-04	1,6E-04	7,5E-04	3,87
7,8E-04	64850,1	251278,9	0,8	0,5	6,2E-04	1,5E-04	7,8E-04	3,87
8,0E-04	66956,6	259914,0	0,8	0,5	6,6E-04	1,4E-04	8,0E-04	3,88
8,3E-04	69064,3	268586,3	0,8	0,6	6,9E-04	1,3E-04	8,3E-04	3,89
8,5E-04	71173,3	277296,4	0,9	0,6	7,3E-04	1,2E-04	8,5E-04	3,90
8,7E-04	73283,7	286044,6	0,9	0,6	7,6E-04	1,2E-04	8,7E-04	3,90
9,0E-04	75395,4	294831,2	0,9	0,7	7,9E-04	1,1E-04	9,0E-04	3,91
9,2E-04	77508,6	303656,7	0,9	0,7	8,3E-04	9,7E-05	9,2E-04	3,92
9,5E-04	79623,1	312521,4	0,9	0,7	8,6E-04	8,9E-05	9,5E-04	3,93
9,7E-04	81739,1	321425,7	0,9	0,7	9,0E-04	8,0E-05	9,7E-04	3,93
1,0E-03	83856,6	330370,0	0,9	0,8	9,3E-04	7,1E-05	1,0E-03	3,94
1,0E-03	85975,7	339354,7	0,9	0,8	9,6E-04	6,2E-05	1,0E-03	3,95
1,1E-03	88096,3	348380,2	0,9	0,8	1,0E-03	5,3E-05	1,1E-03	3,95
1,1E-03	90218,4	357446,8	1,0	0,9	1,0E-03	4,5E-05	1,1E-03	3,96
1,1E-03	92342,2	366555,0	1,0	0,9	1,1E-03	3,6E-05	1,1E-03	3,97
1,1E-03	94467,6	375705,2	1,0	0,9	1,1E-03	2,7E-05	1,1E-03	3,98
1,2E-03	96594,7	384897,7	1,0	0,9	1,1E-03	1,9E-05	1,2E-03	3,98
1,2E-03	98723,5	394133,0	1,0	1,0	1,2E-03	1,0E-05	1,2E-03	3,99
1,2E-03	100854,1	403411,5	1,0	1,0	1,2E-03	1,9E-06	1,2E-03	4,00

7.2.2.- Resultados de la predicción IAST a partir de las isothermas de adsorción de los gases puros CO₂ y CH₄ sobre B-DDR a 30°C.

Presión Superficial (moles)	Presión (Pa)	Presión (Pa)	Fracción molar fase adsorbida	Fracción molar fase gas	η (moles)	η (moles)	η (moles)	
$\pi A/RT$	P° CO ₂	P° CH ₄	x _{CO2}	y _{CO2}	n _{CO2} IAST	n _{CH4} IAST	n _T IAST	Selectividad CO ₂ /CH ₄
6,8E-04	14673,2	139503,2	0,3	0,0	2,1E-04	4,7E-04	6,8E-04	9,51
7,0E-04	15298,3	145563,2	0,3	0,1	2,4E-04	4,6E-04	7,0E-04	9,51
7,3E-04	15932,3	151721,3	0,4	0,1	2,7E-04	4,6E-04	7,3E-04	9,52
7,5E-04	16575,1	157977,9	0,4	0,1	3,0E-04	4,5E-04	7,5E-04	9,53
7,7E-04	17226,8	164333,7	0,4	0,1	3,3E-04	4,4E-04	7,7E-04	9,54
7,9E-04	17887,3	170789,4	0,5	0,1	3,6E-04	4,3E-04	7,9E-04	9,55
8,1E-04	18556,7	177345,6	0,5	0,1	3,9E-04	4,2E-04	8,1E-04	9,56
8,4E-04	19235,0	184002,9	0,5	0,1	4,2E-04	4,2E-04	8,4E-04	9,57
8,6E-04	19922,2	190762,0	0,5	0,1	4,5E-04	4,1E-04	8,6E-04	9,58
8,8E-04	20618,3	197623,7	0,5	0,1	4,8E-04	4,0E-04	8,8E-04	9,58
9,0E-04	21323,3	204588,8	0,6	0,1	5,1E-04	3,9E-04	9,0E-04	9,59
9,2E-04	22037,3	211657,9	0,6	0,1	5,4E-04	3,9E-04	9,2E-04	9,60
9,5E-04	22760,3	218831,9	0,6	0,1	5,7E-04	3,8E-04	9,5E-04	9,61
9,7E-04	23492,2	226111,6	0,6	0,1	6,0E-04	3,7E-04	9,7E-04	9,62
9,9E-04	24233,2	233497,9	0,6	0,2	6,3E-04	3,6E-04	9,9E-04	9,64
1,0E-03	24983,2	240991,5	0,6	0,2	6,5E-04	3,6E-04	1,0E-03	9,65
1,0E-03	25742,2	248593,4	0,7	0,2	6,8E-04	3,5E-04	1,0E-03	9,66
1,1E-03	26510,4	256304,4	0,7	0,2	7,1E-04	3,4E-04	1,1E-03	9,67
1,1E-03	27287,6	264125,5	0,7	0,2	7,4E-04	3,4E-04	1,1E-03	9,68
1,1E-03	28074,1	272057,6	0,7	0,2	7,7E-04	3,3E-04	1,1E-03	9,69
1,1E-03	28869,7	280101,7	0,7	0,2	8,0E-04	3,2E-04	1,1E-03	9,70
1,1E-03	29674,5	288258,7	0,7	0,2	8,3E-04	3,2E-04	1,1E-03	9,71
1,2E-03	30488,6	296529,6	0,7	0,2	8,6E-04	3,1E-04	1,2E-03	9,73
1,2E-03	31311,9	304915,5	0,7	0,2	8,8E-04	3,0E-04	1,2E-03	9,74

ESTUDIO DE PROCESOS DE SEPARACIÓN DE CO₂ y CH₄ MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITAS
 MSC. LEDYS Y. SÁNCHEZ

1,2E-03	32144,6	313417,3	0,8	0,2	9,1E-04	3,0E-04	1,2E-03	9,75
1,2E-03	32986,6	322036,2	0,8	0,2	9,4E-04	2,9E-04	1,2E-03	9,76
1,3E-03	33838,0	330773,2	0,8	0,3	9,7E-04	2,9E-04	1,3E-03	9,78
1,3E-03	34698,9	339629,3	0,8	0,3	1,0E-03	2,8E-04	1,3E-03	9,79
1,3E-03	35569,2	348605,8	0,8	0,3	1,0E-03	2,7E-04	1,3E-03	9,80
1,3E-03	36449,0	357703,6	0,8	0,3	1,1E-03	2,7E-04	1,3E-03	9,81
1,3E-03	37338,3	366924,1	0,8	0,3	1,1E-03	2,6E-04	1,3E-03	9,83
1,4E-03	38237,3	376268,2	0,8	0,3	1,1E-03	2,5E-04	1,4E-03	9,84
1,4E-03	39145,9	385737,3	0,8	0,3	1,1E-03	2,5E-04	1,4E-03	9,85
1,4E-03	40064,1	395332,6	0,8	0,3	1,2E-03	2,4E-04	1,4E-03	9,87
1,4E-03	40992,1	405055,2	0,8	0,3	1,2E-03	2,4E-04	1,4E-03	9,88
1,5E-03	41929,9	414906,4	0,8	0,3	1,2E-03	2,3E-04	1,5E-03	9,90
1,5E-03	42877,4	424887,5	0,8	0,4	1,2E-03	2,3E-04	1,5E-03	9,91
1,5E-03	43834,8	434999,7	0,9	0,4	1,3E-03	2,2E-04	1,5E-03	9,92
1,5E-03	44802,1	445244,4	0,9	0,4	1,3E-03	2,1E-04	1,5E-03	9,94
1,5E-03	45779,4	455622,9	0,9	0,4	1,3E-03	2,1E-04	1,5E-03	9,95
1,6E-03	46766,7	466136,5	0,9	0,4	1,4E-03	2,0E-04	1,6E-03	9,97
1,6E-03	47764,0	476786,7	0,9	0,4	1,4E-03	2,0E-04	1,6E-03	9,98
1,6E-03	48771,4	487574,8	0,9	0,4	1,4E-03	1,9E-04	1,6E-03	10,00
1,6E-03	49789,0	498502,1	0,9	0,4	1,4E-03	1,9E-04	1,6E-03	10,01
1,7E-03	50816,7	509570,2	0,9	0,4	1,5E-03	1,8E-04	1,7E-03	10,03
1,7E-03	51854,8	520780,5	0,9	0,5	1,5E-03	1,8E-04	1,7E-03	10,04
1,7E-03	52903,1	532134,5	0,9	0,5	1,5E-03	1,7E-04	1,7E-03	10,06
1,7E-03	53961,8	543633,7	0,9	0,5	1,6E-03	1,7E-04	1,7E-03	10,07
1,7E-03	55030,9	555279,5	0,9	0,5	1,6E-03	1,6E-04	1,7E-03	10,09
1,8E-03	56110,5	567073,6	0,9	0,5	1,6E-03	1,6E-04	1,8E-03	10,11
1,8E-03	57200,6	579017,5	0,9	0,5	1,6E-03	1,5E-04	1,8E-03	10,12
1,8E-03	58301,3	591112,8	0,9	0,5	1,7E-03	1,5E-04	1,8E-03	10,14
1,8E-03	59412,6	603361,0	0,9	0,5	1,7E-03	1,4E-04	1,8E-03	10,16
1,8E-03	60534,6	615764,0	0,9	0,6	1,7E-03	1,4E-04	1,8E-03	10,17
1,9E-03	61667,4	628323,2	0,9	0,6	1,7E-03	1,3E-04	1,9E-03	10,19
1,9E-03	62811,0	641040,4	0,9	0,6	1,8E-03	1,3E-04	1,9E-03	10,21
1,9E-03	63965,4	653917,2	0,9	0,6	1,8E-03	1,2E-04	1,9E-03	10,22
1,9E-03	65130,8	666955,5	0,9	0,6	1,8E-03	1,2E-04	1,9E-03	10,24
2,0E-03	66307,2	680157,0	0,9	0,6	1,8E-03	1,1E-04	2,0E-03	10,26
2,0E-03	67494,7	693523,5	0,9	0,6	1,9E-03	1,1E-04	2,0E-03	10,28
2,0E-03	68693,2	707056,7	0,9	0,6	1,9E-03	1,0E-04	2,0E-03	10,29
2,0E-03	69903,0	720758,5	1,0	0,7	1,9E-03	9,8E-05	2,0E-03	10,31
2,0E-03	71124,0	734630,8	1,0	0,7	2,0E-03	9,3E-05	2,0E-03	10,33
2,1E-03	72356,3	748675,5	1,0	0,7	2,0E-03	8,9E-05	2,1E-03	10,35
2,1E-03	73600,0	762894,5	1,0	0,7	2,0E-03	8,4E-05	2,1E-03	10,37
2,1E-03	74855,1	777289,7	1,0	0,7	2,0E-03	8,0E-05	2,1E-03	10,38
2,1E-03	76121,7	791863,1	1,0	0,7	2,1E-03	7,5E-05	2,1E-03	10,40
2,2E-03	77399,9	806616,6	1,0	0,7	2,1E-03	7,1E-05	2,2E-03	10,42
2,2E-03	78689,7	821552,5	1,0	0,8	2,1E-03	6,6E-05	2,2E-03	10,44
2,2E-03	79991,3	836672,6	1,0	0,8	2,1E-03	6,2E-05	2,2E-03	10,46
2,2E-03	81304,6	851979,1	1,0	0,8	2,2E-03	5,8E-05	2,2E-03	10,48
2,2E-03	82629,8	867474,1	1,0	0,8	2,2E-03	5,3E-05	2,2E-03	10,50
2,3E-03	83966,9	883159,7	1,0	0,8	2,2E-03	4,9E-05	2,3E-03	10,52
2,3E-03	85315,9	899038,2	1,0	0,8	2,2E-03	4,5E-05	2,3E-03	10,54
2,3E-03	86677,1	915111,7	1,0	0,8	2,3E-03	4,1E-05	2,3E-03	10,56
2,3E-03	88050,3	931382,6	1,0	0,9	2,3E-03	3,7E-05	2,3E-03	10,58
2,4E-03	89435,8	947853,0	1,0	0,9	2,3E-03	3,3E-05	2,4E-03	10,60
2,4E-03	90833,6	964525,2	1,0	0,9	2,3E-03	2,9E-05	2,4E-03	10,62
2,4E-03	92243,7	981401,7	1,0	0,9	2,4E-03	2,4E-05	2,4E-03	10,64
2,4E-03	93666,2	998484,8	1,0	0,9	2,4E-03	2,0E-05	2,4E-03	10,66