

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



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ESTUDIO DE PROCESOS DE SEPARACIÓN DE
HIDROCARBUROS LIGEROS MEDIANTE EL
EMPLEO DE TAMICES MOLECULARES

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
Miguel Palomino Roca

Dirigida por:
Dra. Susana Valencia Valencia
Prof. Fernando Rey García

Valencia, febrero 2016

Abreviaturas

D4R	Double-Four-Ring.
DSC	Differential Scanning Calorimeter, calorímetro diferencial de barrido.
ICP	Inductively Coupled Plasma, espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo.
IGA	Intelligent Gravimetric Analyser, termobalanza de Hiden Isochema.
IZA	International Zeolite Association.
MOF	Metal-Organic Framework, compuestos de coordinación obtenidos por la combinación de centros metálicos y ligandos orgánicos, formando una red tridimensional con porosidad permanente.
MR	Membered Ring.
PSA	Pressure Swing Adsorption, adsorción por vaivén de presión.
SEM	Scanning Electron Microscope, microscopio electrónico de barrido.
TG	Termogravimetría.
VPSA	Vacuum Pressure Swing Adsorption, adsorción por vaivén de presión donde la recuperación se realiza a vacío.
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework.

ÍNDICE

1 ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL.....	1
1.1 Zeolitas.....	1
1.1.1 Generalidades.....	1
1.1.2 Estructura	5
1.1.3 Propiedades	8
1.1.4 Aplicaciones.....	10
1.1.5 El éxito de las zeolitas en aplicaciones comerciales de adsorción	14
1.2 Termodinámica de la adsorción	20
1.2.1 Generalidades.....	20
1.2.2 Isotermas de adsorción y ecuaciones de estado	21
1.2.3 Calor isostérico de adsorción	32
1.3 Cinética de la adsorción	34
1.3.1 Generalidades.....	34
1.3.2 Modelos cinéticos	37
1.3.3 Adquisición de datos.....	41
1.4 Tratamiento de gases.....	43
1.4.1 Separación de hidrocarburos ligeros	44
1.4.2 Tratamiento de gas natural.....	46
2 OBJETIVOS	55
3 EXPERIMENTACIÓN.....	57
3.1 Reactivos.....	57
3.2 Síntesis de zeolitas	59
3.2.1 Zeolitas LTA.....	59
3.2.1.1 ITQ-29 puramente silícea.....	62
3.2.1.2 Zeolitas LTA de distinta relación Si/Al	64

3.2.1.3	Zeolitas Ge-ITQ-29 de distinto tamaño de cristal.....	68
3.2.2	Zeolita Rho.....	70
3.2.3	Zeolita ITQ-50	72
3.3	Técnicas de caracterización	78
3.3.1	Difracción de rayos X	78
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido.....	79
3.3.3	Determinación de las propiedades texturales.....	80
3.3.4	Análisis químico	83
3.4	Equipo gravimétrico de adsorción	84
3.4.1	Desgasificado	86
3.4.2	Calcinación in situ.....	86
3.4.3	Adquisición de datos	87
3.4.3.1	Isotermas	87
3.4.3.2	Cinéticas.....	89
3.5	Equipo volumétrico de adsorción	89
3.6	Analizador simultáneo de termogravimetría y calorimetría	91
3.7	Equipo de curvas de ruptura	95
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	99
4.1	Tratamiento de datos.....	99
4.1.1	Elección del modelo de ajuste de las isotermas	100
4.1.2	Cálculo del calor isostérico	103
4.1.3	Elección del modelo de ajuste de las cinéticas	107
4.2	Separación CO ₂ /CH ₄ empleando zeolitas para la purificación de gas natural	109
4.2.1	Introducción	109
4.2.2	Efecto de la topología zeolítica en la separación CO ₂ /CH ₄	110

4.2.2.1	Caracterización de las zeolitas	111
4.2.2.2	Separación CO ₂ /CH ₄	114
4.2.2.3	ITQ-12. Calor de adsorción	118
4.2.2.4	Conclusiones	122
4.2.3	Control de la polaridad de la zeolita LTA para llevar a cabo la separación CO ₂ /CH ₄	122
4.2.3.1	Caracterización textural de las zeolitas LTA	123
4.2.3.2	Adsorción de CO ₂	127
4.2.3.3	Adsorción de CH ₄	134
4.2.3.4	Separación CO ₂ /CH ₄	136
4.2.3.5	Conclusiones	148
4.2.4	Zeolita Rho como adsorbente altamente selectivo para la separación CO ₂ /CH ₄	150
4.2.4.1	Caracterización de la zeolita Rho.....	150
4.2.4.2	Adsorción de CO ₂	152
4.2.4.3	Adsorción de CH ₄	159
4.2.4.4	Separación CO ₂ /CH ₄	160
4.2.4.5	Cambios estructurales	164
4.2.4.6	Conclusiones	169
4.3	Adsorción y separación de gases en la zeolita ITQ-50.....	170
4.3.1	Introducción	170
4.3.2	Caracterización de la zeolita ITQ-50	171
4.3.3	Separación CO ₂ /CH ₄	176
4.3.4	Separación propano/propeno.....	180
4.3.5	Separación de hidrocarburos C ₄	187
4.3.6	Conclusiones	194

4.4 Influencia de la presencia de germanio en la zeolita ITQ-29 sobre la difusión de hidrocarburos	195
4.4.1 Introducción	195
4.4.2 Caracterización de las zeolitas Ge-ITQ-29 y Si-ITQ-29 ...	196
4.4.3 Separación propano/propeno.....	199
4.4.4 Conclusiones	206
5 CONCLUSIONES	207
6 BIBLIOGRAFÍA	209
7 RESÚMENES.....	224

1 ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL

1.1 Zeolitas

1.1.1 Generalidades

El término “zeolita” se utilizó en sus orígenes para designar una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad es la que dio origen al nombre genérico de zeolita, acuñado por Cronstedt en 1756, el cual deriva de las palabras griegas, *zeo*: hervir, y *lithos*: piedra.

Según la definición más tradicional, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos compuestos por tetraedros TO_4 ($T=Si, Al$) que comparten átomos de oxígeno conectando tetraedros adyacentes, formando una estructura que encierra cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua, ambos con una considerable libertad de movimiento. Para una estructura completamente silíceo, la combinación de unidades TO_4 produce un sólido sin carga, cuya composición en estado anhidro es SiO_2 . Con la substitución de un átomo de aluminio (Al^{3+}) por un átomo de silicio (Si^{4+}) se genera un defecto de carga en la red y se requiere la presencia de cationes extrarreticulares (orgánicos o inorgánicos) para mantener la electroneutralidad de la estructura. Se muestra una representación de esta característica en la Figura 1.

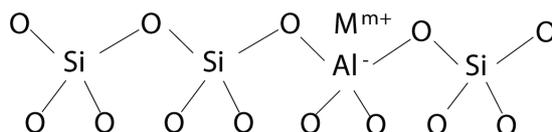


Figura 1. Parte de la estructura de la zeolita.

Así, la composición general de una zeolita puede expresarse como sigue [1]:



Donde,

M = catión de compensación de carga.

$Si_{1-n}Al_nO_2$ = red estructural.

H_2O = fase adsorbida.

Típicamente, el catión adicional suele ser metálico, un ión amonio o un catión alquilamonio, y está presente para compensar el defecto de carga que se genera con la sustitución de un átomo de silicio por uno de aluminio. Normalmente, dicho catión puede ser intercambiado, a no ser que se trate de una molécula orgánica voluminosa empleada en la síntesis de algunas zeolitas como agente director de la estructura [2]. Este agente director de estructura suele ser una molécula orgánica, con carga o sin ella, que actúa llenando los poros y cavidades de la zeolita que está cristalizando. En tal caso, se hace necesaria la calcinación de la zeolita para la eliminación del agente director de estructura y conseguir así liberar el espacio poroso.

La cantidad relativa de aluminio se expresa mediante la relación Si/Al. Del contenido en aluminio dependen muchas de las propiedades de las zeolitas. La relación Si/Al puede variar en un amplio intervalo, con valores desde 1 hasta ∞ ,

para la estructura completamente silíceas. Loewenstein propuso que el valor límite inferior de $\text{Si/Al}=1$ se da porque la presencia de tetraedros AlO_4^- contiguos no está favorecida debido a las repulsiones electrostáticas entre cargas negativas [3].

El campo de la ciencia y tecnología de las zeolitas surgió en los años 50 cuando Union Carbide descubrió métodos para la síntesis a escala industrial, basados en los trabajos de Barrer de los años 30 y 40 sobre síntesis y adsorción en zeolitas [4, 5]. Milton y Breck consiguieron sintetizar zeolitas A y X (con una relación Si/Al alrededor de 1) en 1956 [6, 7]. Años más tarde, en 1964, Breck logró la síntesis de zeolita Y ($\text{Si/Al}=1.5-3.8$) [8]. Las zeolitas con mayor contenido en silicio, como la ZSM-5, se prepararon en los años 70 en los laboratorios de investigación de Mobil [9].

Típicamente, en las zeolitas sintéticas, el agua presente durante la síntesis ocupa parte de la porosidad de la zeolita. La fase adsorbida y los cationes orgánicos adicionales pueden eliminarse mediante tratamiento térmico, dejando el espacio microporoso disponible. Las zeolitas se distinguen de otros hidratos porosos, como puede ser el CaSO_4 , por mantener su integridad estructural después de la pérdida del agua adsorbida.

Las primeras síntesis de zeolitas implicaban la cristalización hidrotermal de aluminosilicatos empleando álcalis reactivos a bajas temperaturas ($<100\text{ }^\circ\text{C}$) dando lugar a materiales con baja relación Si/Al . La adición de especies orgánicas a los geles llevó a la síntesis de zeolitas con alto contenido en silicio e incluso completamente silíceas, estando las temperaturas de estas síntesis por encima de los $100\text{ }^\circ\text{C}$ y donde el agente orgánico puede actuar rellenando huecos, equilibrando cargas o como agente director de la estructura.

En general, la síntesis de zeolitas ocurre por un proceso hidrotermal de un gel que contiene una fuente de aluminio, una fuente de silicio, un agente mineralizante como aniones hidroxilo o fluoruro y, para zeolitas con alto contenido en Si, moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de la estructura. La cristalización de zeolitas se lleva a cabo usualmente en autoclaves cerrados a la presión autógena que genera el sistema a la temperatura de síntesis, típicamente por encima de 100 °C.

Habitualmente, la síntesis de zeolitas se lleva a cabo a pH básico empleando hidróxidos de cationes alcalinos o de cationes orgánicos del tipo amonio cuaternario, actuando los aniones hidroxilo como agentes movilizantes de las especies de Si y Al. Asimismo es posible sustituir los hidroxilos por aniones fluoruro y, en este caso, la síntesis se realiza a pH cercano a la neutralidad.

La complejidad del proceso, que incluye la presencia de numerosas especies solubles, una fase amorfa, reacciones de polimerización y despolimerización, hace a la síntesis susceptible de efectos físicos tales como la agitación, el envejecimiento y el orden de adición de los componentes. Varios procesos independientes transcurren simultáneamente, incluyendo la nucleación, cristalización y disolución de fases metaestables [10].

Durante la cristalización del gel, los cationes y los componentes aluminato y silicato se acomodan gradualmente y tienden a constituir la estructura ordenada de un cristal. Esto sucede por la despolimerización del gel por parte de los aniones hidroxilo presentes en la mezcla reactiva y al calentamiento de ésta. Como resultado de este proceso de despolimerización se constituyen las unidades TO_4 libres, que forman lo que se denomina Unidades de Construcción Primaria. Los tetraedros se van reordenando en torno a las especies hidratantes, formando las

Unidades de Construcción Secundaria. A continuación, se produce la polimerización de los poliedros para formar núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para formar los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el periodo de cristalización. El proceso de nucleación depende de las condiciones de operación (principalmente concentración de precursores y temperatura), y puede tener lugar homogéneamente (en el seno del gel, cuando la concentración de cristales es aún despreciable), o heterogéneamente, cuando existe una cantidad suficiente de superficie sólida (ya sean cristales u otros sólidos), en contacto con el gel.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de síntesis, es decir, por el tipo de precursores utilizados como reactivos, sus concentraciones, el pH, la duración de la síntesis, la temperatura, la composición del gel de partida que se introduzca en los autoclaves y la posible presencia de cristales preformados que actuarían como siembra.

1.1.2 Estructura

Actualmente, la IZA (*International Zeolite Association*) reconoce 229 estructuras zeolíticas o zeotipos distintos [11]. El mejor criterio para distinguir las zeolitas y los materiales zeolíticos (tectosilicatos porosos) de los tectosilicatos densos es a partir del número de átomos tetraédricamente coordinados por 1000 \AA^3 . Este número, conocido como la densidad estructural, es menor de 21 átomos T por 1000 \AA^3 para tectosilicatos porosos. El ángulo que rodea a los átomos T en el tetraedro TO_4 es casi tetraédrico, mientras que los ángulos de conexión T-O-T que conectan el tetraedro varía desde los 125° a los 180° . Liebau y colaboradores [12] plantearon una clasificación de tectosilicatos porosos que distingue entre

estructuras aluminosilicato (porolitas) y silíceas (porosiles) de la misma forma que en estructuras que pueden alojar especies en posiciones extrarreticulares (zeolitas/zeosiles) y las que no (clatralitas/clatrasiles). Dicha distribución, y ejemplos para cada uno de los grupos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de tectosilicatos porosos.

Porosiles (basados en SiO ₂)		Porolitas (aluminosilicatos)	
Clatrasiles	Zeosiles	Clatralitas	Zeolitas
Sodalita silícea Dodecasil	Silicalita ZSM-22 silícea SSZ-24	Sodalita	Faujasita ZSM-5 Zeolita A

Todas las estructuras zeolíticas se pueden construir ensamblando un patrón periódico con una unidad de construcción primaria, el tetraedro. En el centro del mismo se encuentran los átomos de silicio o aluminio y en las esquinas se sitúan los átomos de oxígeno. Posteriormente se forman unidades de construcción básica, siendo el anillo el ejemplo más simple de éstas. Los anillos más comunes contienen 4, 5, 6, 8, 10 ó 12 tetraedros. Cuando un anillo define la cara de una unidad poliédrica se denomina también ventana.

El siguiente nivel de complejidad se obtiene construyendo grandes unidades compuestas a partir de anillos da lugar a un variado conjunto de estructuras, destacándose los elementos descritos a continuación. Por un lado, las cavidades se definen como unidades poliédricas con ventanas que permiten el paso de moléculas hacia el interior de las mismas. Por otro lado, un canal es un poro que se extiende infinitamente en al menos una dimensión con un mínimo tamaño de apertura, definida por el anillo, que permite la difusión de moléculas a lo largo del poro.

Muchas zeolitas poseen un sistema de canales que se entrecruzan formando sólidos microporosos bi y tridimensionales.

Los materiales porosos de estructura regular, cristalinos o no, constituyen un tipo singular de materiales nanoestructurados. Según la definición de la IUPAC, los materiales porosos pueden clasificarse en tres grupos, dependiendo de su diámetro de poro d_{poro} [13, 14]:

- Microporosos: $d_{\text{poro}} < 20 \text{ \AA}$
- Mesoporosos: $20 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 500 \text{ \AA}$
- Macroporosos: $d_{\text{poro}} > 500 \text{ \AA}$

Las zeolitas están englobadas dentro del grupo de los materiales microporosos, aunque la reciente aparición de zeolitas de poro extra grande hace que algunas de éstas se encuentran en el rango del mesoporo [15]. El diámetro de poro es una propiedad importante, debido a que determina el tamaño máximo de las moléculas que pueden difundir a través de los mismos. El tamaño de poro en cada zeolita está determinado por la estructura cristalina, así como por la naturaleza y cantidad de cationes de compensación de carga. Las zeolitas conocidas tienen un tamaño de poro comprendido entre 3 y 13 \AA [16]. Según las dimensiones del diámetro de poro d_{poro} , las zeolitas pueden clasificarse en:

- Zeolitas de poro pequeño: $3 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 5 \text{ \AA}$
- Zeolitas de poro mediano: $5 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 6 \text{ \AA}$
- Zeolitas de poro grande: $6 \text{ \AA} < d_{\text{poro}} < 7.5 \text{ \AA}$
- Zeolitas de poro extra grande: $d_{\text{poro}} > 7.5 \text{ \AA}$

La clasificación a partir del diámetro de poro depende de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos constituidos por 8 ó 9 átomos de oxígeno para poros pequeños; 10 para poros medianos; 12 para poros grandes; y más de 12 para poros extra grandes [17]. Así, comúnmente se emplea el número de átomos de oxígeno seguido de las siglas “MR” (en inglés, *membered ring*) para describir el tamaño de los poros zeolíticos de acuerdo con esta clasificación, como por ejemplo: 8 MR ó 12 MR.

La IZA identifica cada estructura con un código mnemotécnico de tres letras, aunque por razones históricas, los nombres de las zeolitas no han seguido un protocolo sistemático de nomenclatura.

1.1.3 Propiedades

Las propiedades de las zeolitas dependen básicamente de su composición química y de su estructura. La estabilidad térmica de las zeolitas alcanza los 700 °C para las zeolitas de bajo contenido en silicio, hasta los 1300 °C para las estructuras puramente silíceas [18]. El área superficial de las zeolitas posee unos valores del orden de 300-700 m²/g y más del 98% de dicha área se corresponde con el área interna o de microporo, aunque el valor de este porcentaje puede variar en función del tamaño de cristal.

La densidad de las zeolitas depende de su estructura porosa, así como de la presencia de iones pesados. En general, la densidad es baja, entre 1.9 y 2.3 g/cm³, aunque algunas zeolitas con Ba llegan a valores de densidad de 2.8 g/cm³.

Las zeolitas con bajo contenido en silicio son inestables en medio ácido, mientras que las de alto contenido son estables en ácidos minerales en ebullición, aunque inestables en soluciones básicas. En general, las zeolitas con bajo contenido en silicio tienden a tener estructuras de 4, 6 y 8 anillos y las zeolitas con mayor cantidad de Si contienen mayor proporción de anillos de 5 miembros.

Las zeolitas también poseen la capacidad de intercambio iónico, debido a la presencia en su estructura de cationes móviles. Este hecho es de gran importancia, ya que permite que se pueda modificar la composición de una zeolita, variando asimismo sus propiedades químicas. La presencia de los cationes de compensación, pudiendo ser metálicos o protones, dota a las zeolitas de propiedades catalíticas.

Además, la carga estructural aportada por la presencia del aluminio hace que las zeolitas posean un comportamiento hidrófilo, muy característico de las zeolitas con elevado contenido en aluminio. Por el contrario, las zeolitas con un alto contenido en silicio, pudiéndose alcanzar una relación Si/Al igual a infinito, tienen un marcado carácter hidrófobo.

En gran medida, la actividad catalítica de las zeolitas está relacionada con los centros ácidos presentes en la red cristalina que se generan cuando el catión de compensación de la carga aportada por el Al es un protón. El procedimiento clásico para obtener una zeolita en su forma ácida consiste en el intercambio de los cationes por especies amonio (NH₄⁺), y su posterior calcinación, por lo que se libera amoníaco (NH₃) y queda un protón (H⁺) como catión de compensación. La

fuerza ácida y los coeficientes de actividad de los protones en la estructura se incrementan con el aumento de la relación Si/Al. Así, es importante encontrar la relación Si/Al óptima dependiendo de las aplicaciones en las que se va a usar la zeolita. Así, las zeolitas han sido ampliamente utilizadas como catalizadores ácidos heterogéneos, lo que facilita su recuperación del medio de reacción y su uso en ciclos sucesivos.

También es posible modificar la capacidad catalítica de las zeolitas mediante intercambio iónico de los cationes de compensación presentes en la estructura. Debe hacerse notar que el intercambio iónico es de gran importancia en aplicaciones catalíticas y en el uso como detergentes. Los modelos actuales para explicar el intercambio iónico son inadecuados para describir los resultados experimentales, debido al transporte iónico en estado no estacionario que rige el proceso [18].

Además, es posible incorporar ciertos metales catalíticamente activos en la estructura cristalina de las zeolitas sustituyendo a átomos de Si durante el proceso de síntesis, tales como Ti, Sn, etc. [19, 20] En este caso, no se generan cargas en la red, pero estos metales aportan a la zeolita propiedades de carácter ácido tipo Lewis, aceptando un par de electrones, que dan lugar a catalizadores de gran interés, especialmente en procesos redox en los que ocurre un intercambio de átomos de oxígeno entre reactivos (típicamente, peróxidos y moléculas orgánicas).

1.1.4 Aplicaciones

Las zeolitas son mayormente utilizadas como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos.

El uso de las zeolitas como catalizadores abarca los campos del refino de petróleo, la petroquímica y la síntesis orgánica de compuestos químicos. La acidez de las zeolitas es importante para las reacciones de transformación de hidrocarburos, alquilación, craqueo e isomerización [21-23]. En cuanto a la acidez de las zeolitas, es necesario distinguir entre la acidez Brønsted (cuando se ceden protones) de la acidez Lewis (se acepta un par de electrones), siendo posible encontrar ambos tipos de centros ácidos en las zeolitas. Además de la naturaleza misma de los centros ácidos, cabría mencionar la importancia de su densidad, fortaleza y localización [24].

Además de por su acidez, las zeolitas también son importantes en catálisis debido a la selectividad de forma que pueden presentar, es decir, que únicamente las moléculas con el tamaño adecuado pueden difundir a través de los poros zeolíticos y reaccionar. El ejemplo más clásico de selectividad de forma consiste en la utilización de zeolita ZSM-5 para catalizar la reacción de desproporciónación en la isomerización de tolueno a xileno [25], ya que se dirige la reacción hacia la formación de para-xileno, un precursor ampliamente utilizado para la obtención de ácido tereftálico y posterior fabricación de tereftalato de polietileno (PET).

Las zeolitas son usadas como adsorbentes en operaciones de secado, purificación y separación. Las zeolitas hidrófilas adsorben agua de una forma efectiva incluso cuando la presión parcial de ésta es muy baja y por esa razón son eficaces desecantes. Además, también es posible eliminar compuestos orgánicos volátiles del aire mediante el empleo de zeolitas [26]. Debido al papel que juegan las zeolitas en la selección de compuestos químicos basándose en su forma, es posible separar isómeros y mezclas gaseosas [27], actuando como verdaderos

tamices moleculares, donde determinadas moléculas son capaces de entrar en los poros de las zeolitas y otras no, lo que facilita su separación.

El uso de tamices moleculares neutros en lugar de zeolitas con cationes presenta ventajas en la separación de olefinas y parafinas puesto que en éstos no se producen fenómenos de bloqueo de los poros debido a reacciones de oligomerización de las olefinas adsorbidas, contribuyendo así a aumentar el tiempo de uso de los materiales. Además, los tamices moleculares neutros son capaces de llevar a cabo la separación de olefinas y parafinas basada en efectos cinéticos por adsorción selectiva o en efectos estéricos debido a sus propiedades como tamiz molecular. En este sentido, las zeolitas puramente silíceas de tamaño de poro pequeño, delimitado por anillos de 8 miembros, han mostrado buenos resultados en la separación de propeno de propano [28-30] y de mezclas butenos/butano [31].

Las zeolitas pueden ser utilizadas en procesos de purificación de gases tales como la adsorción por vaivén de presión (o PSA, acrónimo en inglés de *Pressure Swing Adsorption*) debido a su capacidad de separar un determinado tipo de moléculas frente a otras por diferencias en la naturaleza de la adsorción. Dicha técnica se basa en la adsorción preferencial de un gas en una mezcla por parte del adsorbente. Cuanto mayor es la presión y/o menor es la temperatura de trabajo, mayor es la cantidad de gas adsorbido. Así, combinando procesos de adsorción a elevada presión y/o baja temperatura con procesos de desorción a baja presión y/o elevada temperatura se consigue enriquecer la corriente gaseosa en el gas que se adsorbe preferentemente. Industrialmente se consigue operar en régimen semicontinuo trabajando con más de una columna, en las que se alternan los procesos de adsorción y regeneración del adsorbente [32].

Los cationes presentes en una disolución acuosa pueden ser fácilmente intercambiados por otros cationes mediante el empleo de zeolitas. Esta capacidad como intercambiador iónico se usa en tratamientos de ablandamiento de agua potable o en la eliminación de metales en aguas contaminadas.

Otra de las aplicaciones de las zeolitas es su uso como conductores iónicos, ya que contienen cationes en el interior de sus poros para contrarrestar la carga negativa debida a la sustitución de átomos de Si por Al. Además, también pueden existir otras especies como iones hidroxilo en forma de defectos silanol en la estructura e iones hidronios formados por la coordinación de protones con moléculas de agua adsorbidas. Así las zeolitas satisfacen la exigencia básica para un conductor iónico, posibilitando su uso como electrolitos sólidos en baterías, sensores químicos y pilas de combustible [33, 34].

Las zeolitas también pueden ser usadas en forma de membrana en numerosas aplicaciones. Pueden ser empleadas en reactores de membrana, donde su misión es la de aumentar el rendimiento y selectividad en las reacciones limitadas por el equilibrio. Mediante la eliminación de uno de los productos de reacción, según el principio de Le Chatelier se desplaza el equilibrio y se aumenta la conversión. En principio, también es posible conseguir un aumento de la selectividad al producto deseado con membranas de zeolita mediante la permeación preferencial del producto intermedio en una reacción en cadena o alimentando uno de los reactivos de forma controlada.

Las membranas de zeolita no tienen únicamente aplicación en el campo de las separaciones de mezclas gaseosas, sino que también pueden ser usadas en el campo de los sensores. Vilaseca y colaboradores [35] desarrollaron un sensor de gas semiconductor (SnO_2 dopado con Pd) cubierto con capas zeolíticas (MFI o

LTA) con la finalidad de determinar la presencia de diferentes especies (metano, propano y etanol) comparando con las respuestas dinámicas del sensor de referencia sin capa zeolítica. Los resultados indicaron que la capa de zeolita es capaz de reducir e incluso suprimir la respuesta del sensor a las parafinas, incrementando la selectividad del sensor hacia el alcohol.

1.1.5 El éxito de las zeolitas en aplicaciones comerciales de adsorción

Uno de los rasgos más característicos que definen a las zeolitas es la capacidad de ser empleadas como adsorbentes en procesos de separación. Esta es una característica que ya quedó apuntada por R.M. Barrer durante los años 30 [36], cuando describió la adsorción de moléculas polares y apolares, así como la capacidad que tienen las zeolitas para funcionar como un tamiz molecular. El siguiente paso dado hacia la implantación de las zeolitas a escala industrial vino con el descubrimiento de las zeolitas sintéticas y, de forma más importante, la capacidad de obtenerlas a partir de materias primas de uso común, tal y como señalaron Milton, Breck y Flanigen, entre otros, desde Union Carbide durante las décadas de los 40 y 50 [37]. Estos trabajos abrieron la puerta a la producción de zeolitas en grandes cantidades, condición necesaria para su uso comercial.

Algunos de los motivos por los cuales las zeolitas han tenido éxito en su implantación a escala industrial son:

- Se ha comercializado una cantidad considerable de estructuras a un precio competitivo.
- Es posible ajustar las propiedades de adsorción de un determinado tipo de zeolita mediante:

- Modificación de la relación Si/Al, tanto por métodos directos de síntesis, como por tratamientos postsintéticos.
 - Alteración de las propiedades del material mediante intercambio iónico o impregnación.
- Las técnicas de preparación de conformados (pellets) para su uso industrial son bien conocidas, permitiendo su fácil desarrollo en sistemas de lecho fijo.
 - Las zeolitas cubren todos los mecanismos de adsorción, tales como la fisisorción, la quimisorción, el tamizado molecular y la separación cinética.
 - Poseen una excelente estabilidad estructural, química y térmica.
 - Se conocen los valores de toxicidad, así como las precauciones a tener en cuenta durante su manejo y eliminación.

Cuando se trata de adsorbentes comerciales, en la gran mayoría de los casos, es necesario adecuarlos a las necesidades del cliente y puede ser necesario llevar a cabo varias etapas para conseguir el adsorbente final. En cuanto a la preparación de adsorbentes basados en zeolitas, además de la síntesis hidrotérmica del propio sólido zeolítico, suele ser necesario realizar varias modificaciones, entre las que podemos encontrar filtrado o lavado, intercambio iónico, conformado, y secado o calcinación. Después de la síntesis de la zeolita, ésta debe ser lavada para eliminar residuos que hayan podido quedar de la preparación. Una vez seca puede ser necesario moler el sólido resultante para obtener un polvo suelto antes de pasar a la etapa de conformado. Los adsorbentes comerciales se suelen suministrar en forma de conformados, ya que de lo contrario, si se usasen en forma de polvo se originarían problemas de pérdida de carga a través del lecho adsorbente y arrastre de finos. Así, los adsorbentes finales suelen encontrarse en forma de pellets o perlas, y las técnicas de conformado más usuales son la extrusión y el uso de bateas

rotatorias. Por otro lado, la zeolita va generalmente mezclada con un aglutinante, que además de mejorar el conformado, aporta resistencia mecánica al producto final. El aglutinante puede representar desde el 5 hasta el 70 % del peso del adsorbente final [38]. Normalmente se trata de arcillas que, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo superficiales que presentan, son compatibles con la zeolita, lo que permite conformar materiales finales con las propiedades físicas requeridas, como pueden ser la resistencia a la fragmentación y a la atrición.

En cuanto a la modificación de las propiedades de adsorción de las zeolitas mediante alteración de los cationes de compensación, por ejemplo, se puede citar la zeolita de estructura LTA. En su forma sódica y relación Si/Al igual a uno, conocida como zeolita 4A, posee un apertura de poro de 4 Å, pero puede modificarse mediante intercambio del catión monovalente de sodio por cationes divalentes de calcio para alcanzar un valor de diámetro de poro de 5 Å, recibiendo el nombre de zeolita 5A y ser útil en la separación de propano/propeno y oxígeno del aire [39]. Por otro lado, cuando se intercambia sodio por el catión potasio, más voluminoso, se obtiene la zeolita denominada 3A, con una apertura de poro de 3 Å, muy utilizada en procesos de secado de disolventes.

Dentro del apartado de zeolitas aplicadas a nivel industrial, merece mención especial la zeolita 13X, con estructura faujasita (FAU) y una apertura de poro de 7.4 Å, por ser la zeolita más utilizada en la separación de aire en N₂ y O₂, debido al interés de estos gases en distintos procesos industriales. Así pues, el nitrógeno de alta pureza se emplea, por ejemplo, para purgar conducciones gaseosas, como atmósfera inerte en la industria alimenticia o metalúrgica, o en refinería. El oxígeno, por otro lado, tanto de elevada pureza como en mezclas enriquecidas, se utiliza en distintos procesos químicos, en la industria del acero y papelera, en el

tratamiento de residuos y en la producción de plomo o vidrio, entre otros. Uno de los principales usos del oxígeno puro es en procesos de combustión *oxyfuel*, donde se utiliza en el captura de CO₂ de las corrientes provenientes de las centrales térmicas [40]. Así, debido a la importancia de estos gases a nivel industrial y de consumo, se buscaron alternativas a la separación criogénica, llevada a cabo a -196 °C, debido a que ésta conlleva un elevado coste energético. Sin embargo, la separación criogénica es muy eficiente, especialmente para la producción a gran escala, y sigue representando el 70 % de la producción mundial de nitrógeno y oxígeno, mientras que la separación mediante adsorción supone un 20 %, empleándose membranas y sistemas híbridos para producir el 10 % restante [41]. En el caso de la separación de nitrógeno y oxígeno mediante adsorción, es necesario que el adsorbente haga alguna discriminación entre ambos gases. Siendo ambas moléculas apolares es de suponer que la interacción con el adsorbente será baja, pero no es así en el caso de zeolitas. Ya en la década de los años 30, R.M. Barrer encontró que el calor de adsorción de nitrógeno en la chabazita era significativamente alto, con un valor de 8.8 kcal/mol [36], lo que fue atribuido a interacciones cuadrupolo-campo eléctrico [42], asociadas a óxidos superficiales cargados negativamente, y compensados con cationes. De todas formas, a pesar de haberse demostrado que las zeolitas eran selectivas para la separación de oxígeno y nitrógeno, no fue hasta la década de los 60 cuando Union Carbide patentó la síntesis controlada de zeolitas A y X [43] y éstas se utilizaron para separar nitrógeno y oxígeno mediante procesos PSA [44, 45]. Hoy en día, el adsorbente que se usa comercialmente para la separación de oxígeno y nitrógeno del aire es la zeolita X, de relación Si/Al alrededor de 1, e intercambiada con litio [46].

En la Tabla 2 se recogen las zeolitas sintéticas comerciales más importantes utilizadas como adsorbentes en procesos de separación. La información de la Tabla

ha sido adaptada de la bibliografía [47]. Como se puede ver, la mayoría de los adsorbentes usados industrialmente son zeolitas de baja relación Si/Al, normalmente por debajo de 5, donde encontramos las zeolitas tipo A y X. Dentro de estas dos familias de zeolitas el tipo de separación para el que son empleadas viene marcado por el catión de compensación de carga presente en las distintas zeolitas. Así, las técnicas de intercambio iónico son de gran importancia en el diseño de adsorbentes efectivos a escala industrial.

En cuanto a zeolitas con una mayor relación Si/Al destacan las de tipo Y, siendo la separación de hidrocarburos y la desulfuración de corrientes gaseosas su principal uso industrial.

Tabla 2. Zeolitas sintéticas de importancia industrial [47].

Tipo de zeolita	Producto comercial	Si/Al	Catión	Ejemplo de aplicación
A	3A	1	K > 70 %	Deshidratado de etanol, secado
	4A	1	Na > 99 %	Desecante, O ₂ médico, procesado de gas natural
	5A	1	Ca > 70 %	PSA de H ₂ , O ₂ médico, VPSA de O ₂ , procesado de gas natural
X	13X	1-1.25	Na > 99 %	Purificación de aire
	LiX	1-1.25	Li > 88 %	O ₂ médico, VPSA de O ₂
	AgX	1-1.25	Ag > 80 %	Eliminación de H ₂ y CO
	BaX	1-1.25	Ba, K	Recuperación de p-xileno
	CaX	1-1.25	Ca > 70 %	PSA de H ₂ , eliminación de N ₂ O, VPSA de O ₂
Y	NaY	1.5-2.5	Na > 99 %	Desulfuración, separación de hidrocarburos
	HY	10-500	H ⁺	Desulfuración, separación de hidrocarburos

Con todo esto, se pone de manifiesto que en la mayoría de los casos es necesario rebasar los límites impuestos por la propia síntesis para alcanzar las propiedades de adsorción requeridas por las zeolitas para su uso industrial. Así, entre las distintas técnicas empleadas cabe destacar el intercambio iónico [48], la variación de la relación Si/Al de síntesis [49], la impregnación de metales [50], el desaluminizado [51], el desilicado [52], el aluminizado [53], el zincado [54], la sustitución isomórfica en la red cristalina y los efectos que pueda tener el aglutinante.

El número de métodos de modificación y los estudios de su efecto en las propiedades de adsorción y separación sigue creciendo, dotando a la industria de nuevas herramientas para adecuar a los adsorbentes a las exigencias de los procesos. Estas mejoras tienen un impacto directo en factores como la capacidad de trabajo, la selectividad, así como en la propia cinética de la adsorción. Asimismo, para garantizar el éxito comercial de las zeolitas en procesos industriales de adsorción es necesario conocer y respetar las limitaciones de coste y capacidad de fabricación. Sin embargo, muchos de los esfuerzos hechos desde la industria van encaminados hacia la modificación de los materiales existentes, más que hacia la comercialización de nuevas estructuras, como queda patente por el gran número de zeolitas sintéticas descritas en la bibliografía y la cantidad relativamente baja de estructuras empleadas en procesos industriales. Este hecho deja abierta la posibilidad de aparición de nuevas estructuras zeolíticas para ser utilizadas en la separación de gases. Por otro lado, cobra especial importancia el conocimiento de las propiedades de las zeolitas que pudieran influir en la capacidad para separar una mezcla gaseosa, para así potenciar su uso en operaciones de separación.

1.2 Termodinámica de la adsorción

1.2.1 Generalidades

El término *separación* hace referencia al proceso por el cual se transforma una mezcla de sustancias en dos o más productos de diferente composición [55]. Este proceso es difícil de conseguir debido a que es opuesto al proceso de mezclado, favorecido por la segunda ley de la termodinámica, es decir, que el proceso de separación está termodinámicamente desfavorecido. Así, los procesos llevados a cabo para lograr la separación en la industria química y petroquímica

son, a menudo, los de mayor coste energético. Por todo ello, se ha hecho un gran esfuerzo en conseguir técnicas de separación económicamente sostenibles y en concordancia con la creciente preocupación medioambiental.

Se entiende por *adsorción* el proceso por el cual las moléculas de un gas son retenidas en la superficie de un sólido [56]. Así, el sólido es el adsorbente, mientras que el gas retenido es el adsorbato. Hay que distinguir entre fisisorción y quimisorción. Por un lado, la fisisorción se caracteriza por el bajo calor de adsorción involucrado, y la ausencia de energía de activación debido a que no hay reacción química. Mediante la fisisorción las moléculas de gas quedan retenidas por fuerzas atractivas, del tipo Van der Waals, dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido, generalmente. Por otro lado, durante un proceso de quimisorción el calor liberado es alto, ya que existe reacción química, que lleva asociada una energía de activación. Para que se dé la quimisorción debe formarse un enlace covalente entre el adsorbente y el adsorbato.

Asimismo, la adsorción se presenta como una técnica de separación más sostenible en términos económicos, comparada, por ejemplo, con la destilación criogénica [57] empleada actualmente en un gran número de procesos industriales. En el citado caso de la destilación criogénica, la separación se logra a bajas temperaturas, lo que conlleva un elevado consumo energético para conseguir un cambio de fase mediante el enfriamiento de la mezcla.

1.2.2 Isotermas de adsorción y ecuaciones de estado

Las isotermas de adsorción se obtienen experimentalmente o a partir de simulación molecular, y representan la capacidad de adsorción del sólido poroso a una temperatura determinada frente a la presión, bien sea ésta total o relativa. Así,

las isothermas de adsorción quedan representadas por la cantidad adsorbida Q (preferentemente expresado como moles de gas por unidad de masa del adsorbente) frente a la presión externa en la fase gaseosa p cuando la temperatura de medida es superior a la temperatura crítica del adsorbato, o frente a la presión relativa (p/p^0) , donde p^0 es la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de medida.

Las isothermas de adsorción son de gran utilidad a la hora de caracterizar sólidos porosos. Según la IUPAC, la mayoría de las isothermas de fisisorción se pueden clasificar en 6 tipos, cuya forma característica se muestra en la Figura 2 [13].

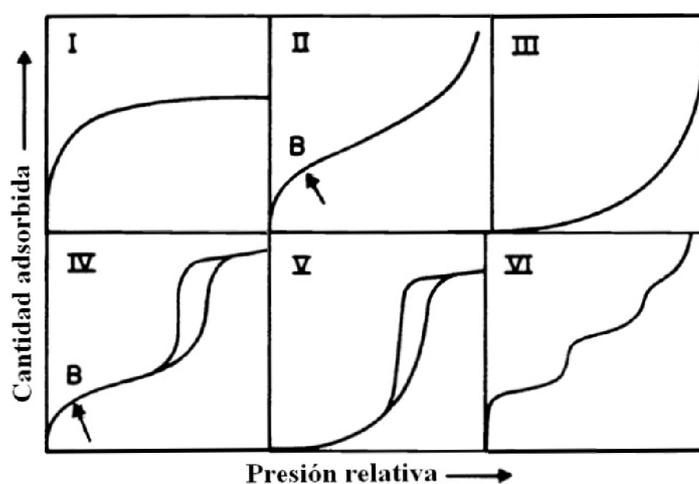


Figura 2. Tipos de isothermas según la IUPAC.

La isoterma reversible Tipo I es cóncava hacia el eje de presiones y el valor de la cantidad adsorbida tiende a un valor máximo a medida que el valor de p/p^0 tiende a 1. Este tipo de isoterma es característica de los sólidos microporosos, donde se produce un llenado de los poros a presiones relativas bajas. Las isothermas de Tipo I se obtienen en el caso de sólidos con superficie externa relativamente baja, tales como carbones activos, zeolitas y ciertos óxidos porosos, donde el límite

en la capacidad de adsorción viene dado por el volumen accesible de microporo, y no por la superficie interna.

La isoterma reversible Tipo II es propia de sólidos macroporosos o no porosos. Se caracterizan por no presentar restricciones a la adsorción en monocapa o multicapa. El punto B, situado al comienzo de la zona lineal intermedia, generalmente indica el punto en el cual se completa el recubrimiento de la primera monocapa y comienza la adsorción en la multicapa.

La isoterma reversible Tipo III es convexa hacia el eje de presiones en todo el intervalo, por lo que no presenta punto B. Este tipo de isoterma no es muy común pero se ha observado para diversos procesos como la adsorción de nitrógeno sobre polietileno. Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, y las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel importante.

Lo más característico de la isoterma Tipo IV es el ciclo de histéresis que presenta, asociado a la condensación capilar que ocurre en los mesoporos, así como el límite en la capacidad de adsorción en un intervalo de p/p^0 alto. Así, en una primera fase presenta similitud con una isoterma Tipo II, con un llenado de la superficie en monocapa-multicapa. Por otro lado, presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante para valores de p/p^0 intermedios y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

La isoterma Tipo V presenta relación con la isoterma Tipo III, y es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero la diferencia radica en la presencia de un límite en la capacidad de adsorción por encima de ciertos valores de la presión relativa. Este tipo de isothermas es muy poco común.

El perfil de los escalones de la isoterma tipo VI depende del sistema y de la temperatura, y representa una adsorción escalonada en multicapas que ocurre en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Así, cada escalón representa la capacidad de adsorción de cada una de las capas y, en el caso más simple, permanece prácticamente constante para dos o tres capas de adsorbato. Este tipo de isoterma es poco común y se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado a la temperatura del nitrógeno líquido.

De los diferentes tipos de isotermas aquí mostradas, debemos prestar especial atención a las del Tipo I, ya que este trabajo se centra en el uso de zeolitas como sólido adsorbente y serán el tipo de isotermas que encontremos a lo largo de la tesis.

En cuanto a los datos experimentales, éstos pueden ser ajustados mediante ecuaciones analíticas, lo que permite predecir los valores obtenidos, tanto por interpolación como por extrapolación. Además, es posible determinar ciertas propiedades termodinámicas mediante el uso de dichas ecuaciones analíticas. De aquí en adelante, durante el presente capítulo, las ecuaciones que describen las isotermas de adsorción hacen referencia a gases puros.

Para que los datos obtenidos tengan validez es necesario que los valores obtenidos en la determinación de la isoterma estén en el equilibrio. En ese caso, la isoterma de adsorción debe coincidir con la isoterma de desorción, excepto cuando presentan histéresis, ya que, según la ley del equilibrio termodinámico, se asume una reversibilidad total del proceso de adsorción, y por ello, una única correspondencia de los valores de p y Q , independientemente del camino que se recorra para llegar a ellos. Sin embargo, los mecanismos de transporte se ven influenciados por diversos factores, tales como reacciones químicas que ejercen un

control cinético o fenómenos físicos. Por este motivo, las escalas temporales que rigen el proceso pueden abarcar desde unos pocos segundos hasta años.

La modelización de la capacidad de adsorción de un adsorbente a partir de ecuaciones matemáticas es importante, tanto por motivos teóricos como prácticos. A lo largo de los años, se han desarrollado diversas ecuaciones matemáticas para modelizar el proceso de adsorción. A continuación se describen los modelos matemáticos que se han utilizado durante la presente tesis para ajustar los datos experimentales y conseguir así las constantes termodinámicas que describen el proceso.

La ecuación de Langmuir

Este modelo matemático recibe el nombre del físico y químico estadounidense, Irvin Langmuir, nacido en el estado de Nueva York en 1881. Langmuir desarrolló la ecuación haciendo uso de la teoría cinética y considerando que el adsorbente consiste en una superficie sólida, plana y con una capacidad límite de adsorción, llamada Q_{\max} [58]. Para la aplicación de este método se asume que:

- La adsorción ocurre únicamente en una monocapa de la superficie.
- Las moléculas adsorbidas ocupan diferentes centros de adsorción, no interaccionan lateralmente entre ellas y cada centro puede contener una única molécula adsorbida.
- El calor de adsorción es independiente del número de centros, siendo igual para todos ellos.

Según Langmuir, la adsorción puede considerarse como una reacción química, representada en la Ecuación 1, donde A simboliza una molécula gaseosa y S representa un centro vacante del adsorbente:



Debido a que las actividades de las especies adsorbidas no están claramente definidas termodinámicamente, no se puede aplicar la ley de acción de masas directamente a esta reacción. Sin embargo, se asume el valor de los coeficientes de actividad de la superficie con un valor igual a la unidad y se calculan las actividades mediante una constante de equilibrio condicional (K). De este modo, la constante de equilibrio queda definida por la Ecuación 2:

$$K = \frac{[AS]}{[A] \cdot [S]} \quad \text{Ecuación 2}$$

Aquí se define una nueva constante, llamada θ , que representa el recubrimiento de la superficie del adsorbente. Así, el número de centros ocupados (AS) es proporcional a θ , el número de centros vacantes (S) es proporcional a $1-\theta$, y el número de moléculas gaseosas (A) es proporcional a la presión P. Con todo esto, y sustituyendo en la Ecuación 2, se obtiene la constante α .

$$\alpha = \frac{\theta}{(1-\theta) \cdot P} \quad \text{Ecuación 3}$$

A continuación, mediante reordenamiento de los términos, en la Ecuación 4 se llega a la ecuación de Langmuir, como una expresión del recubrimiento en función de la presión.

$$\theta = \frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P} \quad \text{Ecuación 4}$$

Por definición, el valor de θ es igual al cociente entre la cantidad adsorbida (Q) y la capacidad límite de adsorción (Q_{\max}). Así, sustituyendo en la Ecuación 4 y despejando se llega a una expresión que relaciona la cantidad adsorbida (Q) con la capacidad límite de adsorción (Q_{\max}) y la presión (P).

$$\theta = \frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{\alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde, despejando:

$$Q = \frac{Q_{\max} \cdot \alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P} \quad \text{Ecuación 6}$$

De esta forma, y a partir de las isothermas experimentales en las que se representa la cantidad adsorbida (Q) frente a la presión (P), es posible obtener los valores de α y Q_{\max} que hacen que la curva ajuste a los datos experimentales obtenidos.

La popularidad en el uso de la ecuación de Langmuir se basa en la posibilidad de ajustar los datos experimentales mediante simple regresión lineal, a partir de la Ecuación 7.

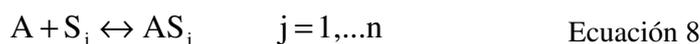
$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot \alpha \cdot P} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Para obtener el valor de Q_{\max} y α a partir de la ecuación de Langmuir linealizada es necesario representar $1/Q$ frente a $1/P$, ya que la ordenada en el origen daría $1/Q_{\max}$ y la pendiente $1/(\alpha \cdot Q_{\max})$.

Sin embargo, las premisas asumidas por Langmuir limitan la aplicación del modelo, ya que en el caso de superficies reales la energía no es la misma para todos los centros de adsorción, además de que las interacciones laterales entre las moléculas no son despreciables. Por este motivo, en muchas ocasiones, no es posible ajustar los valores experimentales empleando la ecuación de Langmuir y es necesario recurrir a otros modelos.

Ecuación de Langmuir de multi-sitio

Existen modelos donde se propone que el proceso de adsorción en sólidos microporosos puede ser determinado mediante una distribución de equilibrios ocurridos en poros de diferentes tamaños, como el descrito por Drago y colaboradores [59]. Para un proceso en el que se pueden distinguir una serie de n centros diferenciados se darían los siguientes equilibrios:



Por ello, la isoterma de adsorción queda descrita mediante la Ecuación 9.

$$Q = \sum_j^n \frac{Q_j^{\text{sat}} \cdot K_j \cdot P}{1 + K_j \cdot P} \quad \text{Ecuación 9}$$

Siendo K_j la constante de equilibrio que describe el proceso j , Q_j^{sat} es la capacidad límite de adsorción del proceso j , y P es la presión del adsorbato en la fase gaseosa. Cabe destacar que los autores señalan que, aunque la ecuación es muy similar a la formulada por Langmuir, conceptualmente es muy diferente. Esto se debe a que las constantes de equilibrio son, de hecho, una distribución de coeficientes involucrados en el equilibrio de las moléculas en el interior de los

poros del sólido. Así, cada K_j debe ser considerada como un valor medio que cubre una distribución de tamaños de poro muy estrecha.

Este tipo de ecuación puede ser usado en aquellos casos en los que exista una diferenciación clara en los tamaños o tipos de poros. El modelo ha sido utilizado por Zhu y colaboradores [60] en el caso de la silicalita-1, donde existen dos tipos de canales: rectos y en zig-zag. Sin embargo, a la hora de diferenciar, se hace una distinción entre los poros y las intersecciones, ya que se considera que las diferencias entre los poros y las intersecciones son mucho mayores que las diferencias entre los dos tipos de poros. Esto se debe a que, en el caso concreto de hidrocarburos ramificados, las moléculas se acomodan mejor en las intersecciones que en los poros debido a su diámetro cinético. Así, teniendo dos tipos diferenciados de centros se llega a la expresión conocida como “Dual-Site Langmuir”, donde A y B representan los canales y las intersecciones en la estructura silicalita-1 respectivamente:

$$Q = Q_A^{\text{sat}} \cdot \frac{K_A \cdot P}{1 + K_A \cdot P} + Q_B^{\text{sat}} \cdot \frac{K_B \cdot P}{1 + K_B \cdot P} \quad \text{Ecuación 10}$$

Este modelo es muy flexible ya que cuenta con cuatro parámetros y es posible ajustar la gran mayoría de las isothermas, aunque pierde su significado físico cuando no se tienen dos centros de adsorción diferenciados.

Ecuación de Toth

El modelo propuesto por Langmuir no tiene en cuenta las heterogeneidades energéticas de los sólidos y los efectos de éstas en el proceso de adsorción. Uno de los intentos que se ha hecho para tener en cuenta estas heterogeneidades es el

realizado por Toth [61]. La ecuación empleada para el ajuste de los resultados experimentales es la siguiente:

$$Q = \frac{Q_{\max} \cdot \alpha \cdot P}{[1 + (\alpha \cdot P)^n]^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Ecuación 11}$$

En esta ecuación aparece un nuevo término, n , que refleja las heterogeneidades de la superficie. Las ecuaciones de Langmuir y Toth coinciden cuando $n=1$. Por ello, se considera que la heterogeneidad de la superficie será mayor cuanto más se aleje el término n de la unidad.

Ecuación de Dubinin-Astakhov

Se han descrito otros modelos de ajuste de los datos experimentales de las isothermas basados en el llenado de los microporos, siendo el más ampliamente utilizado el desarrollado por Dubinin y colaboradores. La expresión más general recibe el nombre de ecuación de Dubinin-Astakhov [62], y se corresponde con la siguiente fórmula:

$$Q = Q_{\max} \cdot \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)}{E} \right)^n \right] \quad \text{Ecuación 12}$$

En esta ecuación, Q es la cantidad adsorbida a la presión P , Q_{\max} es la capacidad límite de adsorción del gas en los microporos, P_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura a la que se realiza la isoterma, R es la constante universal de los gases ($8.3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T es la temperatura a la cual se lleva a cabo la adsorción, en kelvin, E es la energía de adsorción, en J/mol , y n es un

exponente cuyo valor depende de la heterogeneidad en la distribución de los tamaños de los poros. Así, un valor de n igual o superior a 3 significa un valor del tamaño de los poros en el rango de los microporos, mientras que para un valor igual a 2 o inferior el material presenta una menor microporosidad con una mayor dispersión en la distribución de tamaños [63].

Ecuación de virial

Mediante el empleo de ecuaciones de virial es posible ajustar los datos experimentales a funciones polinómicas, a partir de las que se puede calcular el valor de la constante de Henry (K_H).

Los primeros trabajos teóricos que emplearon este tipo de ecuaciones para describir el proceso de adsorción fueron los llevados a cabo por Ono [64], quien describió al sólido adsorbente como una estructura inerte. Sin embargo, en muchos casos no se puede asumir que el adsorbente sea inerte. Para este tipo de sistemas, Pierotti [65] desarrolló un nuevo tratamiento, basado en las teorías estadísticas de soluciones de McMillan y Mayer [66].

La ecuación empleada para el ajuste de los datos experimentales, basada en un desarrollo de tipo virial, es la siguiente:

$$P = \frac{Q}{K_H} \cdot \exp(A_1 \cdot Q + A_2 \cdot Q^2 + A_3 \cdot Q^3 + A_4 \cdot Q^4) \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde K_H es la constante de Henry, A_i son los coeficientes de virial, y los valores de P y Q son los obtenidos experimentalmente en la isoterma. Para el caso práctico de ajuste de las isotermas se utiliza una ecuación de virial desarrollada hasta la cuarta potencia. Sin embargo, debido a la naturaleza de la expresión, se

hace muy complicado el ajuste por mínimos cuadrados. Por ello, se reordena la ecuación para tener una ecuación polinómica de cuarto orden:

$$\ln\left(\frac{P}{Q}\right) = A_0 + A_1 \cdot Q + A_2 \cdot Q^2 + A_3 \cdot Q^3 + A_4 \cdot Q^4 \quad \text{Ecuación 14}$$

$$\text{Siendo:} \quad A_0 = \ln\left(\frac{1}{K_H}\right) \quad \text{Ecuación 15}$$

De esta forma, representando $\ln(P/Q)$ frente a Q , y ajustando mediante una función polinómica de cuarto orden, se pueden obtener los coeficientes de virial A_i y, revirtiendo la transformación, obtener el ajuste de la isoterma. Mediante este método, y a partir del parámetro A_0 , se obtiene la constante de Henry (K_H) [67], pero el resto de coeficientes carecen de sentido físico. A pesar de ello, mediante la ecuación de virial es posible ajustar e interpolar los valores experimentales de una forma muy precisa.

1.2.3 Calor isostérico de adsorción

El calor isostérico es una medida de la fuerza de interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Según su definición, el calor isostérico de adsorción (q_{st}) se define como el cambio diferencial en la energía (∂H) que ocurre cuando un número infinitesimal de moléculas (∂N) son transferidas desde la fase gaseosa a la superficie del adsorbente a presión constante (P), temperatura constante (T) y para un área del adsorbente constante (A), según la fórmula [68]:

$$q_{st} = \left[\frac{\partial H}{\partial N} \right]_{P,T,A} \quad \text{Ecuación 16}$$

Para llegar a una ecuación de aplicación práctica es necesario hacer una serie de transformaciones y simplificaciones de la Ecuación 16. De esta forma se llega a la conocida ecuación de Clausius-Clapeyron ampliamente utilizada en la literatura [69]:

$$q_{st} = R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial T} \right]_{Q=cte} \equiv -R \cdot \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_{Q=cte} \quad \text{Ecuación 17}$$

Siendo q_{st} la entalpía de adsorción diferencial, de valor negativo por tratarse de un proceso exotérmico, y cuyo valor absoluto se conoce como calor isostérico de adsorción. En la ecuación, R es la constante universal de los gases $8.3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Así, según se observa en la ecuación, el calor isostérico es proporcional a la variación diferencial del logaritmo neperiano de la presión (P) frente a variaciones de la inversa de la temperatura (T), para un recubrimiento (Q) constante.

Una vez que se han obtenido los datos experimentales y se han ajustado empleando alguno de los modelos anteriormente descritos, es posible conocer el valor del calor isostérico de adsorción a partir de las pendientes obtenidas al representar $(\ln P)$ frente a $(1/T)$ para diferentes valores de recubrimiento, llegando así a representar el valor del calor isostérico q_{st} en función del recubrimiento Q . Por otro lado, y mediante extrapolación a $Q=0$, se puede conocer el valor del calor isostérico a recubrimiento cero $q_{st,0}$, que corresponde con el calor de adsorción liberado por las primeras moléculas que alcanzan la superficie del adsorbente.

Además de por extrapolación del calor de adsorción a $Q=0$, se puede calcular el calor isostérico a recubrimiento cero $q_{st,0}$ a partir de las constantes de Henry obtenidas mediante los modelos de ajuste, según la Ecuación 18.

$$q_{st,0} = -R \cdot \left[\frac{\partial(\ln K_H)}{\partial(1/T)} \right] \quad \text{Ecuación 18}$$

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

1.3 Cinética de la adsorción

1.3.1 Generalidades

Atendiendo a la definición, la difusión molecular consiste en el transporte de moléculas desde una región de mayor concentración hacia otra de menor concentración debido al movimiento molecular aleatorio (movimiento Browniano). Así, se dice que la fuerza impulsora es el gradiente de concentración y, como resultado, se consigue un mezclado progresivo. Con esto, se pueden distinguir dos tipos de difusión: la difusión por transporte, como resultado del gradiente de concentración; y la auto-difusión, que ocurre en un sistema en equilibrio.

En el caso de la difusión de gases y líquidos y, aplicando la primera ley de Fick, se puede relacionar el flujo molar por unidad de área J , en $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$, debido a la difusión con el gradiente de concentración del adsorbato $\partial q / \partial x$ [70]:

$$J = -D_c \cdot \frac{\partial q}{\partial x} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde q es la concentración de la especie que difunde, x es la coordenada espacial medida de forma normal a la sección, y D_c es el coeficiente de difusión.

Sin embargo, en el caso que nos ocupa, la difusión en las zeolitas difiere de la definición clásica de difusión, ya que las moléculas deben moverse a través de canales de dimensiones moleculares. Como resultado, existe una constante interacción entre las moléculas que difunden y la estructura zeolítica, por lo que el movimiento molecular se ve enormemente influenciado por la forma y tamaño de los canales, en lugar de por la temperatura y la concentración únicamente. Mientras que en el caso de gases y líquidos es posible calcular el valor exacto del coeficiente de difusión con relativa facilidad, en el caso de las zeolitas es más difícil de predecir.

La difusión de moléculas en el interior de poros se puede clasificar atendiendo al tamaño del poro según la Figura 3 [71], donde se muestra la influencia del diámetro de poro sobre la difusividad molecular y la energía de activación de la difusión. Para poros grandes, de 100 nm o superiores, normalmente llamados macroporos, las colisiones entre moléculas son mucho más frecuentes que las colisiones con las paredes, y la difusión molecular es el mecanismo dominante. En este caso, la constante de difusión toma valores típicos en torno a $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. A medida que decrece el tamaño del poro, aumenta el número

de colisiones con las paredes, hasta que el diámetro del poro alcanza un tamaño menor que el camino libre promedio de la molécula, es decir, la distancia promedio que recorre la molécula entre dos colisiones. En este punto, la difusión de Knudsen rige la movilidad molecular y ésta comienza a depender del tamaño de la molécula. Para poros de menor tamaño, del orden de 20 Å o inferior, el diámetro de poro es comparable al tamaño de las moléculas, y éstas están sometidas continuamente a las interacciones con las paredes. La difusión en los microporos de las zeolitas generalmente ocurre según este último mecanismo, y recibe el nombre de difusión configuracional [72].

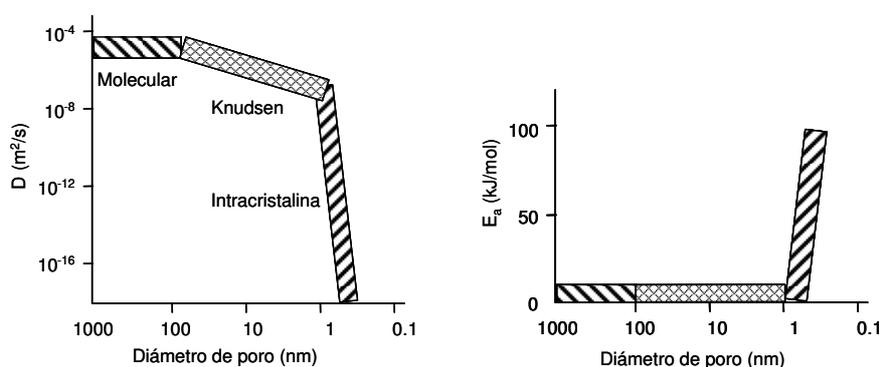


Figura 3. Efecto del diámetro de poro sobre la difusividad molecular y la energía de activación de la difusión.

Son estas interacciones con las paredes de los poros zeolíticos las que hacen que existan enormes diferencias en los coeficientes de difusión, como por ejemplo, entre diferentes isómeros de alcanos. Así, las interacciones con las paredes zeolíticas son mucho más importantes en el caso de los isómeros ramificados, debido a su mayor tamaño.

De esta forma, por diferencias en los coeficientes de difusión, es posible separar gases que serían muy difíciles de separar mediante otras técnicas, como

aquellas que implican un cambio de fase, como la destilación o condensación, además del considerable ahorro energético que conlleva.

1.3.2 Modelos cinéticos

El caso más simple consiste en considerar un único cristal de zeolita isotrópico y esférico de radio r_c , o un conjunto de cristales esféricos de igual tamaño, expuestos a un cambio diferencial en la concentración de adsorbato o de presión sobre la superficie externa de la partícula a tiempo igual a cero. Así, la forma más adecuada para expresar la ecuación de difusión se puede obtener a partir de un balance de masa diferencial para un elemento de geometría esférica:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \text{Ecuación 20}$$

Se asume que la difusividad intracristalina (D_c) es independiente de la concentración de las especies adsorbidas (q). Esta aproximación es aceptable si la curva de adsorción se toma a partir de cambios diferenciales de q y/o se restringe el campo de estudio a la zona de Henry. Con todo esto, la solución a la Ecuación 20 viene dada por la siguiente expresión [70], conocida como la **ecuación de Crank**:

$$\frac{q(t) - q_0}{q_\infty - q_0} = \theta = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad \text{Ecuación 21}$$

Siendo $q(t)$ la concentración promedio del adsorbato a través del cristal zeolítico en función del tiempo t , θ el recubrimiento parcial hasta el equilibrio, y q_∞ la cantidad adsorbida en el equilibrio.

Debido a que, como ocurre en nuestro caso, los cristales zeolíticos no son de forma y tamaño uniforme, la capacidad de difusión del gas se calcula como el valor característico de D_c/r_c^2 , donde D_c es la difusión de Fick y r_c es el radio promedio de las partículas de adsorbente. De este modo es posible comparar el comportamiento de zeolitas de diferente morfología.

Para determinar la capacidad de separación de una mezcla binaria de gases se emplea el coeficiente de separación R_D , obtenido al dividir el coeficiente D_c/r_c^2 de la molécula que difunde más rápidamente entre el de la molécula que difunde más lentamente. De este modo se obtiene una relación entre los coeficientes de difusión, ya que el radio promedio de las partículas es el mismo en ambos términos. Según la bibliografía, se admite que se logra una separación efectiva cuando la relación entre los coeficientes de difusión de dos gases para un mismo material es mayor o igual a 50 [73].

Uno de los métodos para la determinación de D_c/r_c^2 , al margen de cualquier simplificación, consiste en representar el recubrimiento (θ) frente al tiempo (t) y, mediante el ajuste de la curva con el programa Origin, encontrar el valor de D_c/r_c^2 que hace mínimo el error cuadrático. Como limitación al método, es necesario tener una cinética de adsorción en la que se haya llegado al equilibrio, con lo que el valor del recubrimiento será asintótico a la unidad. En el caso del presente trabajo, se ha empleado una ecuación formada por los 20 primeros términos del sumatorio de la Ecuación 21, siendo más que suficiente, debido a que los términos decrecen rápidamente y términos sucesivos ya no hacen variar el sumatorio.

Por otro lado, existen diversas simplificaciones de la Ecuación 21, como la realizada para periodos de **tiempo corto** o bajo recubrimiento ($\theta < 0.3$), donde se reduce a la siguiente ecuación [74, 75]:

$$\theta = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_c \cdot t}{r_c^2}} \quad \text{Ecuación 22}$$

De esta forma, representando el recubrimiento θ frente a la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$) se obtiene el coeficiente D_c/r_c^2 por simple regresión lineal. Durante el desarrollo de la presente tesis, esta metodología recibe el nombre de *tiempo corto*. A modo de ejemplo, en la Figura 4 se muestra cómo obtener el valor de D_c/r_c^2 a partir de la pendiente de la recta tangente a la cinética de adsorción, representando el recubrimiento θ frente a la raíz cuadrada del tiempo.

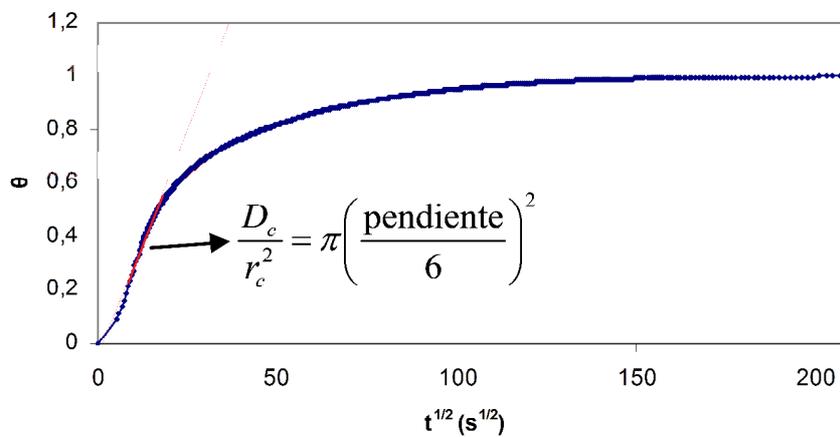


Figura 4. Método de obtención de D_c/r_c^2 según la simplificación de tiempo corto.

Para tiempos más largos, donde $\theta > 0.7$, la Ecuación 21 converge rápidamente ya que los términos del sumatorio tienden a cero. En este caso, únicamente se emplea el primer término del sumatorio, llegando a la ecuación [74, 75]:

$$\theta = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde, agrupando términos y aplicando logaritmo neperiano, llegamos a la expresión:

$$\ln(1 - \theta) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_c t}{r_c^2} \quad \text{Ecuación 24}$$

A partir de la Ecuación 24, y representando $\ln(1-\theta)$ frente al tiempo t , es posible calcular el valor de D_c/r_c^2 a partir del valor de la pendiente de la recta obtenida mediante regresión lineal, tal y como se muestra en el ejemplo de la Figura 5. Esta forma de obtener D_c/r_c^2 recibe el nombre de **tiempo largo**.

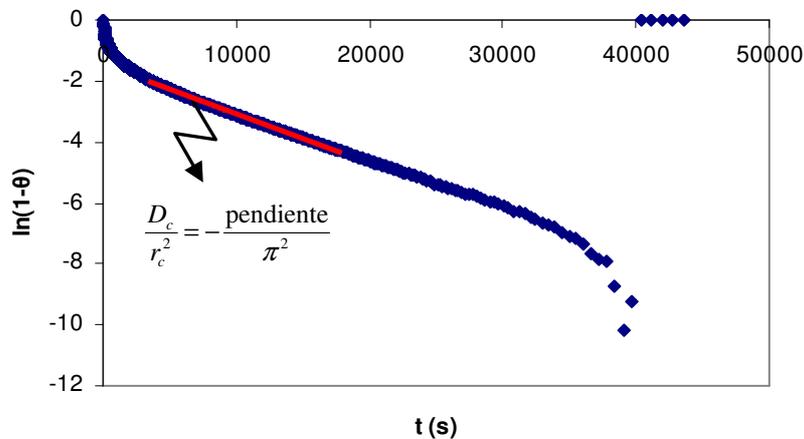


Figura 5. Método de obtención de D_c/r_c^2 según la simplificación de tiempo largo.

Además de los métodos descritos anteriormente, es posible calcular D_c/r_c^2 aplicando la teoría conocida como tiempo de retardo (*time-lag*) descrita por Barrer [76]. Para la aplicación de este modelo es necesario conocer el área existente bajo la curva en la representación del recubrimiento frente al tiempo. Al representar el área respecto al tiempo, ésta alcanza un valor asintótico, cuya prolongación interseca el eje del tiempo en el valor conocido como tiempo de retardo (L). A

modo de ejemplo, se ilustra la metodología en la Figura 6. Para poder aplicar el modelo es necesario alcanzar el equilibrio, con lo que el valor de la pendiente de la recta que interseca el eje de abscisas en L debe tener el valor de la unidad.

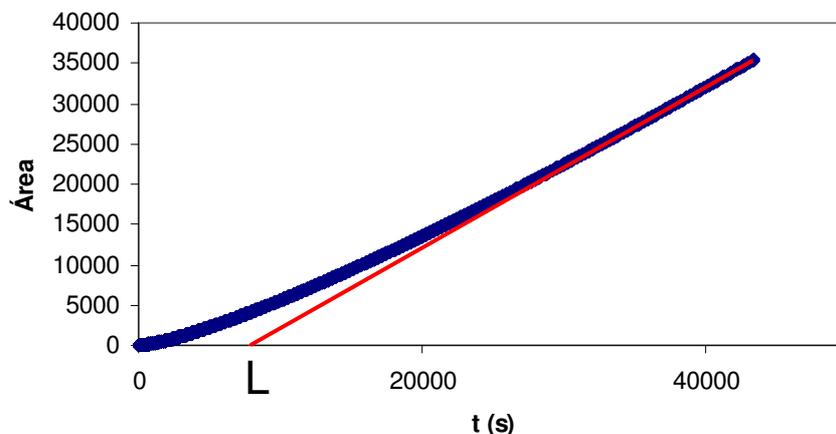


Figura 6. Método de obtención del tiempo de retardo.

El valor de L está relacionado con el valor de D_c/r_c^2 , siendo esta relación dependiente de la geometría del sólido adsorbente. En el caso de partículas esféricas, se calcula el valor de D_c/r_c^2 en función de L a partir de la siguiente ecuación [76]:

$$\frac{D_c}{r_c^2} = \frac{1}{15 \cdot L} \quad \text{Ecuación 25}$$

1.3.3 Adquisición de datos

Tal y como se ha visto en apartados anteriores, es difícil predecir los coeficientes de difusión de gases en zeolitas, pero su determinación es de una gran importancia práctica. Existen varias técnicas experimentales, cada una con sus

ventajas y sus inconvenientes. Al margen de otras posibles clasificaciones, estas técnicas pueden dividirse en dos grandes categorías: macroscópicas y microscópicas, dependiendo de la escala en la cual se mida la difusión. En las técnicas macroscópicas generalmente se emplean lechos de cristales de zeolita o membranas, y miden la respuesta frente a un cambio de concentración del adsorbato en la fase gaseosa. La interpretación de la respuesta se basa mayormente en una descripción de la difusión mediante la ley de Fick (Ecuación 19). Debido a que se mide la respuesta frente a un cambio de concentración, mediante estos métodos normalmente se determina la difusión por transporte, aunque algunas técnicas también son capaces de evaluar la auto-difusión mediante el uso de moléculas sonda.

Las técnicas microscópicas son capaces de medir la movilidad del adsorbato en escalas temporales y de espacio mucho más pequeñas que las macroscópicas. En principio, mediante estas técnicas se puede determinar la propagación de las moléculas a través de un único cristal de zeolita.

A lo largo del desarrollo de la presente tesis, se emplea una técnica macroscópica conocida como gravimetría para la adquisición de los datos cinéticos. El método gravimétrico consiste en someter a la muestra zeolítica a un cambio en la presión del adsorbato a tiempo cero, y registrar el cambio de peso en el adsorbente frente al tiempo empleando una microbalanza de elevada precisión. Tanto la presión del adsorbato como la temperatura deben mantenerse constantes a lo largo del experimento. Como paso previo a la medida de adsorción, la muestra debe estar libre de cualquier otra especie adsorbida, por lo que se somete a un tratamiento térmico a elevada temperatura (400-500 °C), a alto vacío y durante un tiempo lo suficientemente largo.

Así, es posible obtener el coeficiente de difusión ajustando la curva de la cinética de adsorción obtenida experimentalmente en una medida gravimétrica mediante la Ecuación 21 o una de sus simplificaciones.

1.4 Tratamiento de gases

Las técnicas de tratamiento de gases se pueden dividir, a grandes rasgos, en dos categorías [77]: (a) *separación*, cuando la concentración de la especie contaminante es mayor o igual al 10 % en peso, y (b) *purificación*, en aquellos casos en los que la concentración del contaminante representa menos del 3 % en peso.

Algunas de las aplicaciones industriales más importantes en las que se emplean tecnologías de tratamiento de gases son: secado de gases, recuperación de vapores de disolventes, fraccionamiento de aire, producción de hidrógeno a partir de reformado de metano con vapor de agua, recuperación de gases procedentes del refinado de petróleo, separación de dióxido de carbono y metano obtenido de yacimientos naturales, y deshidratación de alcoholes.

Debido a su versatilidad, los procesos PSA son una de las técnicas más implantadas a nivel industrial tanto para separación como para purificación de mezclas gaseosas [78-80]. Actualmente, hay instaladas varios cientos de unidades PSA alrededor del mundo, cubriendo todos los campos citados, entre otros.

El desarrollo e investigación realizados en la tecnología PSA ha experimentado un fuerte crecimiento desde la aparición de la primera patente americana en 1960, atribuida a C. W. Skarstrom [81]. Según un informe del año 2000, ya existían alrededor de 600 patentes sobre tecnologías PSA entre los años

1980 y 2000, únicamente teniendo en cuenta las tecnologías referidas a secado de gases, fraccionamiento de aire y producción de hidrógeno del reformado de metano; así como más de 800 publicaciones sobre PSA entre los años 1970 y 2000 [82]. Como en todas las tecnologías basadas en adsorción, es necesario conocer tanto la termodinámica como la cinética que rige el proceso para el correcto diseño de una unidad de separación de gases PSA. Y es en este contexto donde se desarrolla la presente tesis doctoral, con la finalidad de estudiar las variables termodinámicas y cinéticas de adsorción de diversos gases en zeolitas.

1.4.1 Separación de hidrocarburos ligeros

La separación por destilación criogénica, una técnica ampliamente utilizada y madura, se emplea desde los años 70 para la recuperación de etileno y propeno en plantas de procesamiento de olefinas y en corrientes de gas de refinería [83]. Sin embargo, es posible reducir el elevado consumo energético que requiere esta tecnología si se lleva a cabo la separación a temperaturas más altas mediante el empleo de adsorbentes sólidos [84]. Por ejemplo, la separación por destilación criogénica de etano y eteno se lleva a cabo a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 22 bar en una columna de más de 100 platos, y la separación propano/propeno a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 2 bar [85]. Estas dos separaciones criogénicas son las que más energía consumen de forma global en la industria petroquímica [86, 87], por lo que se ve sobradamente justificada la búsqueda de adsorbentes sólidos capaces de llevar a cabo dichas separaciones.

Las dos familias de sólidos más ampliamente estudiadas en la bibliografía para llevar a cabo la separación de etano/eteno y propano/propeno son los tamices moleculares, como pueden ser zeolitas y MOFs, y mediante la formación de complejos π metal-olefina, como son las sales de plata impregnadas en distintos

sustratos [88] o en disolución [85]. La separación mediante la formación de complejos π metal-olefina se basa en la interacción entre la olefina y los iones del metal de transición, buscando que ésta sea lo suficientemente fuerte para obtener una buena selectividad, pero no demasiado fuerte para permitir la desorción del hidrocarburo cambiando las condiciones de operación, como pueden ser la presión o la temperatura. Así, de entre las distintas energías de enlace que pueden existir entre un gas y un sólido, la formación de enlaces π posee la energía óptima para ser usada en procesos de separación [89].

Por un lado, la separación de olefinas y parafinas mediante el uso de tamices moleculares normalmente se basa en una separación cinética, donde la velocidad de difusión de la olefina es mayor que la de la correspondiente parafina. Fruto de este esfuerzo por reemplazar la destilación criogénica para la separación de propano y propeno se han patentado diversos métodos basados en PSA, donde se utilizan sólidos tan diversos como AIPO-14 [90], zeolita 4A, zeolitas de poro pequeño con estructuras tipo CHA e ITE [91], AIPO-18 y AIPO-34 [92], y titanosilicatos porosos del tipo ETS-4 y CTS-1, también usados para separar etano y eteno [93, 94], o ETS-10 en su forma sódica [95]. Además, son numerosos los trabajos en la bibliografía en los que se ha estudiado la separación de olefinas y parafinas por adsorción en sólidos porosos. Así, por ejemplo, se ha utilizado zeolita 4A para la separación de propano y propeno mediante un proceso PSA [96], alcanzándose valores experimentales de pureza de propeno del 99 %, con una productividad de 2.57 mol/h·kg de zeolita. El mismo grupo de investigación ha publicado el uso del MOF Cu-BTC, en su forma conformada comercial de BASF, conocida como Basolita® C300, para ser empleado en separación de propano y propeno mediante ciclos de adsorción/desorción a vacío, proceso conocido con las siglas VSA, de *Vacuum Swing Adsorption* en inglés [97]. También se ha estudiado el uso de MOFs

para la separación de etano y eteno, como es el caso del Mg-MOF-74 [98], una familia de adsorbentes basada en el ligando orgánico *dobdc* (2,5-dioxido-1,4-bencenedicarboxilato), con diferentes nodos metálicos, como son Mg, Mn, Fe, Co, Ni y Zn [99], identificado como $M_2(\text{dobdc})$ de forma genérica.

En cuanto a la formación de complejos π metal-olefina, existen diversas patentes basadas en la impregnación de distintos soportes porosos con sales de plata. Estos soportes abarcan desde sílice [100] a arcillas tipo bentonita [101], o en materiales mesoporosos silíceos, tipo MCM-41 [102]. En cuanto a trabajos publicados en la bibliografía, se ha descrito el uso de materiales mesoporosos SBA-15 impregnados con plata [103], plata sobre sílice [104], o cloruro de plata sobre zeolita NaX [105], entre otros.

Toda esta cantidad de publicaciones y patentes da una idea del interés real por parte de las empresas petroquímicas en la búsqueda de alternativas a la destilación criogénica para la separación de olefinas y parafinas, y más específicamente, a la utilización de sólidos porosos como adsorbentes selectivos. Así, se justifica el trabajo realizado en la presente tesis en el estudio de procesos de separación de hidrocarburos ligeros, comprendiendo olefinas y parafinas, desde etano/eteno y propano/propeno, hasta isómeros cis/trans del 2-buteno, mediante tamizado molecular utilizando zeolitas como sólidos adsorbentes.

1.4.2 Tratamiento de gas natural

De entre todos los combustibles fósiles utilizados, el gas natural es el que menor cantidad de CO_2 emite en su combustión por unidad de energía, debido a que posee la mayor relación H/C de todos los hidrocarburos.

La demanda energética mundial crece de forma continua debido al aumento de la población y al desarrollo industrial, viéndose afectadas todas las formas de energía. Según un informe reciente, el petróleo, el gas natural y el carbón proporcionan el 80 % de energía empleada en el mundo [106], así que las formas de energía basadas en combustibles fósiles todavía dominarán el panorama energético en un futuro próximo. En dicho informe se prevé que, de entre los combustibles fósiles, el gas natural experimentará el crecimiento más rápido y, en el año 2030, se situará en segundo lugar a nivel de consumo mundial, por delante del carbón, representando casi el 25 %. Además, se anuncia un descenso en el consumo de carbón debido a las restricciones establecidas, especialmente en Europa, como consecuencia de las emisiones de contaminantes.

Por otro lado, y atendiendo a informes de la administración norteamericana de información energética (*EIA* en siglas anglosajonas), las reservas probadas de gas natural en Estados Unidos alcanzaron un valor de 350 billones de pies cúbicos en 2011 [107], lo que equivale a 9.9 billones de metros cúbicos, según se muestra en la Figura 7. Además, el crecimiento de las reservas probadas de gas natural es mayor en los últimos años que el experimentado por el petróleo, tal y como se desprende de la comparación de las pendientes de las curvas para dicho periodo.

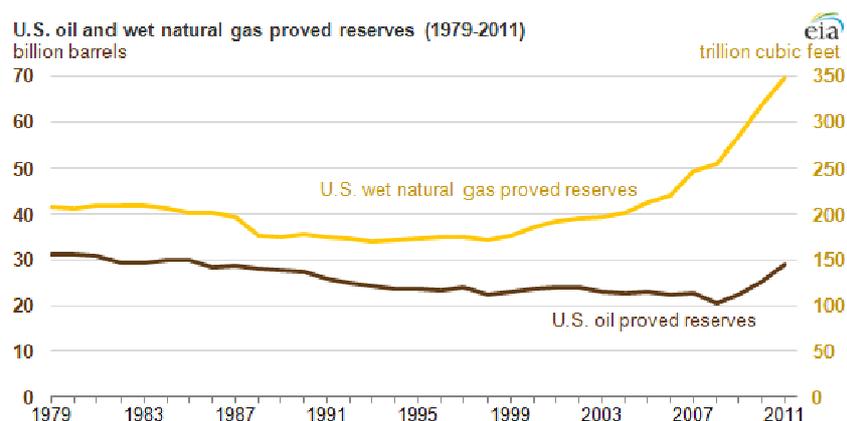


Figura 7. Evolución de la previsión de las reservas probadas de gas natural en Estados Unidos [107].

A todos estos factores habría que añadir la mejora en las tecnologías dedicadas al transporte de gas natural, el menor coste de explotación, y una mayor sostenibilidad medioambiental en comparación con el petróleo y el carbón. Todos estos factores apuntan a que el gas natural será una de las principales fuentes de energía en un futuro próximo [108].

El gas natural, tal y como se extrae de los yacimientos, contiene una proporción variable de una serie de contaminantes, como pueden ser el agua, parafinas ligeras, compuestos aromáticos, dióxido de carbono, nitrógeno y compuestos azufrados. También es posible encontrar pequeñas cantidades de helio (menos de un 1 % en volumen) y mercurio (normalmente entre 3 y 300 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$). Por otra parte, las actuales técnicas de extracción por inyección de nitrógeno o dióxido de carbono en los yacimientos con el fin de aumentar la capacidad de extracción de petróleo modifican la composición del gas natural obtenido.

El gas natural puede clasificarse en seco o húmedo según su contenido en hidrocarburos de más de dos carbonos. Así, se llama húmedo al gas natural que

contiene más de un 10 % en volumen de dichos hidrocarburos. Por otra parte, se puede distinguir entre gas natural dulce (*sweet*, en inglés) y agrio (*sour*) atendiendo al contenido de gases ácidos. De esta forma, se denomina agrio al gas natural que tiene un contenido en sulfuro superior al 1 % en volumen, o más de un 2 % en volumen de dióxido de carbono.

Con todo esto, en la Tabla 3 se recogen las especificaciones que debe cumplir el gas natural, según sea usado en una planta como gas licuado, o transportado por gasoducto [109, 110].

Tabla 3. Especificaciones en la composición del gas natural dependiendo de su uso.

Impureza	Alimentación a planta como gas licuado	Gasoducto
H ₂ O	< 0.1 ppmv	150 ppmv
H ₂ S	< 4 ppmv	5.7-22.9 mg/Sm ³
CO ₂	< 50 ppmv	3-4 vol.%
Azufre total	< 20 ppmv	115-419 mg/Sm ³
N ₂	< 1 vol.%	3 vol.%
Hg	< 0.01 mg/Nm ³	-
C ₄	< 2 vol.%	-
C ₅₊	< 0.1 vol.%	-
Aromáticos	< 2 ppmv	-

Así, es importante eliminar tanto los gases inertes, tales como el nitrógeno o incluso helio, debido a que rebajan el poder calorífico del gas natural; como los gases ácidos, en particular el dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, ya que acarrearán problemas de corrosión de las líneas de conducción. Además, un contenido excesivo de CO₂ puede provocar la formación de sólidos en unidades criogénicas, debido a su congelación. Del mismo modo, debe disminuirse el

contenido en CO₂ en el gas natural ya que, desde el punto de vista del poder calorífico, también se considera inerte.

Generalmente, el nitrógeno y helio se separan del gas natural mediante destilación criogénica, considerándose económicamente viable cuando el caudal es alto. A modo de estimación, la destilación criogénica se considera factible por encima de 15 millones de pies cúbicos en condiciones estándar por día (MMSCFD), lo que equivale aproximadamente a $4.25 \cdot 10^5$ m³/día [111]. Por otro lado, el proceso de separación de nitrógeno por medios criogénicos requiere de un elevado número de pasos, incluyendo el lavado con aminas para una primera eliminación de CO₂, eliminación de agua, la destilación criogénica propiamente dicha, recompresión, y en el caso de existir O₂, podría ser necesario un reactor catalítico adicional para su eliminación [112]. Además, en muchos casos, el uso de unidades de destilación criogénica para eliminación de nitrógeno se ve justificado por la obtención de helio como un subproducto.

En cuanto a la separación de nitrógeno y gas natural mediante adsorbentes, la compañía Engelhard describió y patentó el uso del material ETS-4, un titanosilicato cristalino microporoso [112]. En este sólido la apertura del poro puede ser modificada durante el proceso de deshidratación, ya que su tamaño depende de la temperatura a la que se somete, pudiendo modificarse en el intervalo de la décima de angstrom [113]. De esta forma, se puede variar el diámetro del poro para situarlo entre el tamaño del nitrógeno (3.64 Å) y el del metano (3.82 Å), por lo que se obtiene una separación por tamizado molecular. Actualmente, dos docenas de unidades basadas en este tipo de material están funcionando de forma comercial, bajo el nombre de Molecular Gate® Adsorption Technology [114].

Respecto a la eliminación de los gases ácidos del gas natural, es decir, dióxido de carbono, dióxido de sulfuro y sulfuro de hidrógeno, la técnica más empleada a nivel industrial es el lavado con aminoalcoholes, siendo el más utilizado el 2-aminoetanol o monoetanolamina (MEA). El uso de aminas básicas para la eliminación de gases ácidos mediante absorción se patentó en 1930 [115], y su uso está muy extendido para capturar CO₂ en centrales de carbón [116]. El proceso de eliminación de dióxido de carbono por absorción con aminas se basa en la formación de carbamatos, según la siguiente reacción [117]:



Las instalaciones industriales de lavado con aminas constan de dos unidades principales: un absorbedor donde se elimina el CO₂, y un regenerador donde se separa una corriente de CO₂ concentrado de la solución absorbente. Así, uno de los factores clave es la gran cantidad de calor que es necesario aportar al sistema para regenerar la amina. Este calor normalmente se aporta mediante vapor, lo que hace bajar la eficiencia energética de la planta. Además, es necesario comprimir el CO₂ extraído para su almacenamiento o transporte.

Por otro lado, los aminoalcoholes empleados en la absorción de CO₂ son relativamente sensibles a la degradación térmica, lo que limita las temperaturas que pueden ser empleadas para su completa regeneración, reduciéndose la vida útil de dichas disoluciones.

Otro problema relacionado con el uso de aminoalcoholes para el lavado de gases es su poder de corrosión, que afecta a los depósitos y conducciones en los que se emplea. Para minimizar este efecto, se usan inhibidores o mezclas diluidas, normalmente por debajo del 40 %. Sin embargo, debido a que la capacidad

calorífica del agua es relativamente elevada, con un valor de $4.18 \text{ J/K}\cdot\text{g}$, se requiere una gran cantidad de calor para calentar estas mezclas, lo que hace que estos procesos sean poco eficientes desde el punto de vista energético [118].

Así, la purificación de metano como proceso de tratamiento del gas natural mediante el uso de materiales adsorbentes ha sido ampliamente estudiada, siendo posible encontrar diversos materiales reportados en la bibliografía. En cuanto a los MOFs, se ha estudiado su uso para la separación CO_2/CH_4 , habiéndose descrito valores elevados de selectividad para la separación de dicha mezcla. Por ejemplo, se han empleado materiales conocidos como ZIFs, de las siglas en inglés *zeolitic imidazolate framework*, siendo, como su nombre indica, materiales híbridos órgano-metálicos con estructura cristalina equivalente a las zeolitas, donde los ligandos orgánicos están basados en imidazol. Así, este tipo de materiales ha sido ampliamente estudiado para su uso en la captura de CO_2 por parte del grupo liderado por Omar Yaghi [119-123], reportando, por ejemplo, que un litro de ZIF-69 es capaz de adsorber 82.6 litros STP de CO_2 (162 gramos) a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica [120, 124].

Por otro lado, el grupo de Gérard Férey ha centrado parte de su estudio referente a la adsorción de CO_2 haciendo uso de otra familia de MOFs cuyas siglas son MIL, de Materiales del Instituto Lavoisier [125, 126]. Para el caso del MIL-101, siendo éste un carboxilato de cromo, reportan una capacidad de adsorción de 40 mmol/g a 5 bar de presión y $30 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que equivale a $390 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ [127]. Sin embargo, el calor de adsorción a bajo recubrimiento en este tipo de materiales es inusualmente alto, 63 y 45 kJ/mol para el MIL-100 y MIL-101 respectivamente, debido a la fuerte interacción entre el CO_2 y la acidez de tipo Lewis originada en

las insaturaciones de coordinación del Cr^{3+} , lo que puede tener impacto negativo en la regenerabilidad de estos adsorbentes.

Otra familia de materiales ampliamente estudiada en la bibliografía para adsorción de CO_2 son los carbones activados, consistentes en materiales carbonosos, de elevada área y porosidad. Es posible controlar el tamaño y distribución de los poros mediante el proceso de activación, pudiendo ser ésta física o química. Habitualmente, la activación física consiste en la exposición controlada del material carbonoso a una atmósfera oxidante, lo que lleva a un aumento tanto de la superficie específica como del volumen de los poros. Por otro lado, la activación química se consigue por impregnación con algún ácido o alguna base, como puedan ser el ácido fosfórico o el hidróxido potásico, para, a continuación, someter al carbón a elevada temperatura en atmósfera inerte y posterior lavado para eliminar el agente activante. Entre las ventajas que presentan este tipo de materiales destacan la elevada superficie específica, su resistencia química, tanto en medios ácidos como básicos, y la capacidad de controlar sus propiedades texturales mediante métodos post-sintéticos [128].

Así, los grupos liderados por el profesor Francisco Rodríguez Reinoso y Ángel Linares, expertos en la preparación y caracterización de carbones activados, han publicado la obtención de materiales con una alta capacidad de adsorción de CO_2 . De entre los distintos materiales preparados por estos grupos destaca una serie de carbones obtenidos a partir de residuos de vacío en el procesado del petróleo [129]. Así, han publicado que estos materiales poseen una capacidad de adsorción de CO_2 superior a las zeolitas 13X y 5A a presión y temperatura ambiente, y a elevada presión, hasta 50 bar, superior incluso a la de algunos materiales conocidos por su elevada capacidad de adsorción de CO_2 , como algunos MOFs y otros

carbones [130]. Además, estos carbones presentan muy buena reversibilidad en la adsorción, por lo que no pierden capacidad de adsorción en ciclos consecutivos, lo que los convierte en buenos candidatos para ser usados en procesos de PSA.

En cuanto a las zeolitas, existen diversos trabajos publicados basados en su uso para purificación de gas natural. Por ejemplo, se ha patentado el uso de zeolitas de origen natural, debido a su abundancia y bajo coste [131], donde destaca la utilización de clinoptilolita, tanto en su forma sódica como con litio [132]. También se ha estudiado la separación de CO_2 , CH_4 y N_2 usando zeolita 13X como adsorbente en procesos PSA [133], debido a que posee una elevada capacidad para adsorber dióxido de carbono [134]. Se ha investigado la utilización de zeolitas de poro pequeño, ya que éstas poseen un tamaño de poro cercano a las dimensiones moleculares del CO_2 y CH_4 , lo que, en principio, les conferiría la capacidad de actuar como un tamiz molecular. Así, se ha estudiado el uso de membranas de zeolitas DDR [135] y SAPO-34 [136, 137] para separar CO_2 y CH_4 . Por otro lado, hay estudios que se centran en el papel que juegan los cationes en la adsorción de CO_2 en las zeolitas Y y X [138].

Todos estos motivos justifican el esfuerzo que se ha realizado en la búsqueda de adsorbentes para ser utilizados en el tratamiento de gas natural, como alternativa a los procesos de lavado empleados más comúnmente. En concreto, los estudios realizados durante la presente tesis se centran en la separación CO_2/CH_4 , por todas los motivos asociados a la presencia de dióxido de carbono en el gas natural, como son la pérdida de poder calorífico, aumento de la acidez, así como por las implicaciones medioambientales.

2 OBJETIVOS

La presente tesis tiene por objeto estudiar las propiedades de materiales zeolíticos para su uso como adsorbentes en procesos de separación de gases e hidrocarburos ligeros. Dicha investigación está justificada por la importancia del uso de adsorbentes selectivos como alternativa a los procesos de separación actuales de la industria, tanto por su interés económico como medioambiental.

Concretamente, el campo de aplicación de los materiales sintetizados durante la tesis está centrado en la separación de hidrocarburos ligeros de cadena corta y en la purificación de gas natural. Dada la naturaleza de las zeolitas, y al tamaño de sus poros y cavidades, en el rango molecular, se hace posible su utilización para este tipo de separaciones.

Así, el plan general de trabajo planteado abarca los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar las propiedades de adsorción de distintos gases empleando distintas zeolitas como adsorbentes con el fin de determinar tanto sus capacidades de adsorción como la velocidad a la cual se adsorben dichos gases, y conocer de esta forma la capacidad de separación que presentan estos materiales para distintas mezclas de gases. En concreto, las separaciones que se pretende estudiar son la de CO_2/CH_4 para la valorización del gas natural y la de olefinas/parafinas de la fracción C_3 y C_4 con especial énfasis en la separación propano/propeno.
- Poner a punto una metodología de tratamiento de los datos de adsorción mediante selección de los modelos de ajuste más adecuados de las

isotermas y cinéticas de adsorción con el fin de determinar los parámetros termodinámicos y cinéticos que rigen estos procesos.

- Establecer qué propiedades debe poseer el adsorbente zeolítico para optimizar su comportamiento en los procesos de separación estudiados.

3 EXPERIMENTACIÓN

Después de haber establecido en capítulos anteriores el contexto y los antecedentes de la presente tesis doctoral así como los objetivos, en este capítulo se va a describir la síntesis de los materiales empleados como adsorbentes y los equipos utilizados para su caracterización. También se describirá la metodología experimental que se ha usado para la medida de las isothermas y cinéticas de adsorción.

3.1 Reactivos

A continuación se citan los reactivos comerciales utilizados en la preparación de los geles de síntesis de las zeolitas, junto con su composición química, nombre del suministrador y pureza:

- Tetraetilortosilicato (TEOS). $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$. Aldrich. 99 %.
- Ludox AS-40. Suspensión de sílice coloidal. Aldrich 40 % de peso en agua.
- Óxido de germanio IV. GeO_2 . Aldrich. 99.998 %.
- Ácido fluorhídrico. HF. Merck. 48 % en agua.
- Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH). $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$. Aldrich. Disolución al 25 % en agua.
- Cloruro de tetrametilamonio (TMACl). $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{Cl})$. Aldrich. >98 %.
- Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{OH})$. Aldrich. Disolución 40 % en agua.
- Hidróxido de dietil-dimetil-amonio (DEDMAOH). Aldrich. Disolución al 20 % en agua.
- Julolidina. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$. Aldrich. 97 %.

- Ioduro de metilo. CH_3I . Acros. 99 %.
- Acetato de etilo. $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Scharlab. Pureza ≥ 99.5 %.
- Resina de intercambio aniónico Amberlita ® IRN78. Supelco.
- Sec-butóxido de aluminio. $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$. Aldrich. 97 %.
- Isopropóxido de aluminio. $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$. Aldrich. > 98 %.
- Aluminato sódico (54 % de Al_2O_3 , 39 % de Na_2O en peso). Carlo Erba.
- Éter corona 18-C-6 (1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano). Aldrich. 99 %.
- Cloruro de sodio. NaCl . Aldrich. > 99 %.
- Hidróxido de sodio. NaOH . Aldrich. Pureza > 98 %.
- Hidróxido de cesio. CsOH monohidratado. Fluka. Pureza > 95 %.

Los gases utilizados durante el transcurso de la presente tesis fueron suministrados por Linde-Abelló con una pureza mínima del 99.5% (2.5) en volumen. En concreto, los gases empleados y su pureza fueron:

- CO_2 , 5.3.
- CH_4 , 3.5.
- Etano, C_2H_6 , 3.5
- Eteno, C_2H_4 , 3.5.
- Propano, C_3H_8 , 3.5.
- Propeno, C_3H_6 , 3.5.
- Butano, C_4H_{10} , 2.5.
- 1-buteno, C_4H_8 , 2.5.
- Cis-2-buteno, C_4H_8 , pureza no indicada.
- Trans-2-buteno, C_4H_8 , pureza no indicada.

3.2 Síntesis de zeolitas

En la preparación general de un gel para la síntesis de zeolitas en forma de aluminosilicato son necesarios los siguientes reactivos: fuentes de silicio y de aluminio, una base para crear un medio alcalino, agua destilada y, en muchas ocasiones, un agente estructurante, también llamado *template* o agente director de estructura. En la preparación de algunas zeolitas empleadas en esta tesis se incorporó además germanio al gel de síntesis en forma de óxido de germanio.

La pureza y cristalinidad de las zeolitas sintetizadas se comprobó mediante difracción de rayos X. Asimismo, se obtuvo el volumen de microporo y el área superficial a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se determinó la composición química de las zeolitas calcinadas mediante espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP). La morfología de los cristales se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

A continuación se describen las zeolitas empleadas en este trabajo, así como el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo su síntesis.

3.2.1 Zeolitas LTA

Las zeolitas con estructura LTA son materiales microcristalinos con una disposición de canales tridireccional de tamaño de poro pequeño, donde el paso de moléculas se hace a través de ventanas con una apertura de 8 átomos de oxígeno (8 MR), teniendo un tamaño de 4.1 \AA . En la Figura 8 se muestran las unidades elementales para la construcción de la estructura LTA [11]. En estas representaciones los átomos de silicio y aluminio están situados en los vértices. Cada uno de estos átomos está rodeado por átomos de oxígeno, situados en las

aristas. El bloque elemental para la construcción de la zeolita LTA es el octaedro truncado, llamado sodalita, representado en la Figura 8 (a). Las sodalitas están conectadas entre sí a través de dobles anillos de 4, denotados por D4R (en inglés, *Double-Four-Ring*), cuya representación se muestra en la Figura 8 (b). La unión de las sodalitas forma grandes cavidades características de la estructura LTA a las que se accede a través de ventanas de 8 miembros, representadas en la Figura 8 (c), que reciben el nombre de cavidades *lta*.

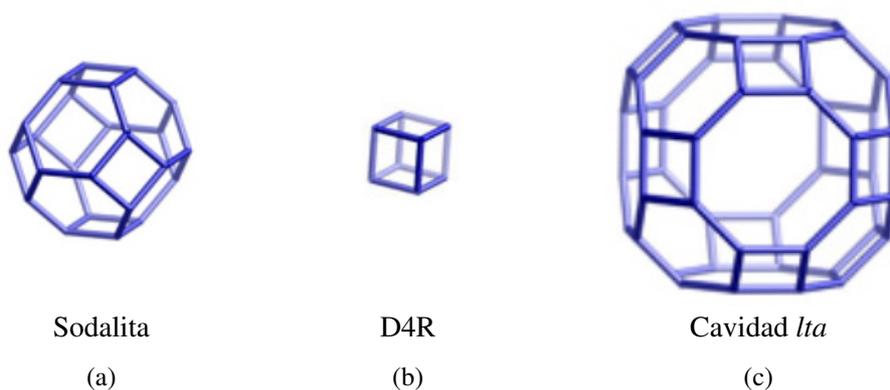


Figura 8. Bloques de construcción de la estructura LTA.

Con esto, en la Figura 9 se representa la estructura LTA desde una de sus perspectivas más características [11], pudiéndose identificar las 3 unidades elementales citadas.

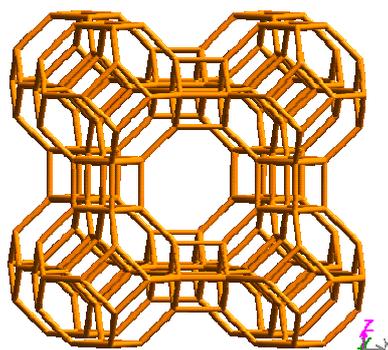


Figura 9. Representación de la estructura LTA.

Esta zeolita puede ser obtenida en todo el intervalo posible de relación Si/Al, es decir, se puede sintetizar tanto en su forma puramente silícea, identificada como ITQ-29, con una relación $\text{Si/Al}=\infty$, como con el mayor contenido en aluminio posible, con relación $\text{Si/Al}=1$. Además, en el caso de tener aluminio en la red cristalina, se puede modificar el catión de compensación de carga para influir en las propiedades de adsorción.

Por otro lado, la zeolita LTA sin aluminio puede ser sintetizada en su forma puramente silícea o con germanio en posiciones de red. Se sabe que la presencia de Ge e iones F^- conduce a la formación de zeolitas con dobles anillos de 4, D4R [139-142]. Esto es debido a las diferencias en los ángulos formados por O-Ge-O con respecto a los O-Si-O, que favorecen una estructura menos tensionada. Además, los iones F^- se localizan en el interior de cajas pequeñas, como las D4R en este caso. Así pues, siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía [143] fue posible obtener la zeolita ITQ-29 con germanio en su composición, pero sin cargas negativas en la red, con el fin de comparar su comportamiento como adsorbente con el de la zeolita puramente silícea.

A continuación se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para la obtención de las distintas zeolitas con estructura LTA utilizadas en la presente tesis. Por un lado, se preparó el análogo puramente silíceo, ITQ-29, del que se hará mención aparte debido a su importancia. También, se mostrará la síntesis de zeolitas LTA con distinta relación Si/Al. Y, finalmente, se describirá el proceso de obtención de zeolita ITQ-29 con germanio en su red cristalina, que además se preparó con dos tamaños de cristal bien diferenciados.

3.2.1.1 ITQ-29 puramente silíceo

La zeolita ITQ-29 es el análogo puramente silíceo de la zeolita A, con estructura LTA [143]. La zeolita A convencional, con una relación Si/Al igual a 1, se emplea como adsorbente y en algunos procesos de separación. Sin embargo, no es adecuada para llevar a cabo procesos en los que intervienen olefinas, puesto que éstas oligomerizan en los centros ácidos, con el consiguiente bloqueo de la porosidad por formación de coque. Por ello, la disponibilidad de este material en forma puramente silíceo, es decir, sin presentar acidez en la estructura, abre nuevas posibilidades para la separación de hidrocarburos ligeros.

Para la síntesis de la zeolita ITQ-29 empleada en la presente tesis no se utilizó fuente de aluminio. Además se trabajó en medio fluoruro, ya que este ión estabiliza los dobles anillos de 4 miembros (D4R), presentes en la estructura LTA [143].

El agente director de estructura empleado en la síntesis de la zeolita ITQ-29 se caracteriza por su tendencia a formar dímeros o pares a través de interacciones tipo π - π de dos especies catiónicas orgánicas de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3.2.1-ij] quinolinio (ROH), representadas en la Figura 10

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

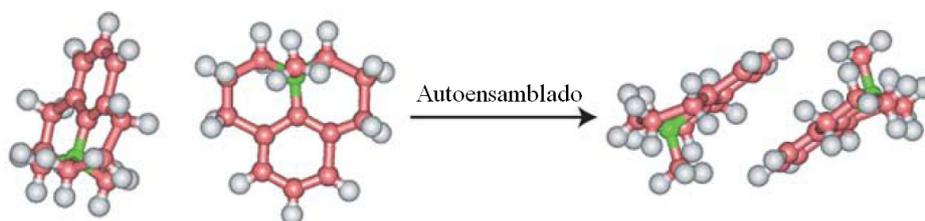


Figura 10. Agente director de estructura de la zeolita ITQ-29. Los átomos se colorean según: rojo, carbono; verde, nitrógeno; gris, hidrógeno.

Para la preparación del gel de síntesis se siguió la receta publicada [143]. Para ello, se hidrolizó el tetraetilortosilicato (TEOS) en una disolución acuosa de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3.2.1-*ij*] quinolinio (ROH) e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH). La mezcla se agitó hasta que se evaporaron tanto el etanol formado debido a la hidrólisis del TEOS como el exceso de agua, hasta alcanzar la composición molar deseada. Se controló la cantidad de agua evaporada a través del pesaje de la mezcla. A continuación, se añadió la cantidad necesaria de disolución acuosa de ácido fluorhídrico y se mezcló con una espátula con el fin de homogeneizar la mezcla, ya que su consistencia pasa a ser sólida debido a la precipitación de la sílice. Finalmente se adicionó una suspensión de cristales de zeolita ITQ-29 en agua que actúan como siembra para favorecer la

cristalización. La mezcla resultante se introdujo en un autoclave de acero inoxidable con camisa de Teflón y se llevó a cabo la síntesis en un horno eléctrico precalentado a 135 °C durante 3 días.

La composición molar del gel de síntesis empleado en la síntesis de la zeolita ITQ-29 puramente silícea, identificada como Si-ITQ-29 fue la siguiente:



Donde ROH es el hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3.2.1-ij] quinolinio.

Una vez concluido el tiempo de síntesis se recuperó el sólido del autoclave por filtración, se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 100 °C. A continuación, se procedió a llevar a cabo la calcinación de la muestra para eliminar el material orgánico ocluido en sus poros y cavidades con el fin de liberar así el espacio microporoso. En concreto, la zeolita puramente silícea se calcinó a 700 °C durante 5 horas en una mufla en atmósfera de aire.

Se obtuvo así un polvo blanco que se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico (ICP) y se midieron sus propiedades texturales como área BET, volumen, tamaño y distribución de microporo mediante isotermas de adsorción de nitrógeno y argón a sus temperaturas de ebullición.

3.2.1.2 Zeolitas LTA de distinta relación Si/Al

La preparación de las distintas muestras de zeolita LTA con diferente relación Si/Al se llevó a cabo siguiendo los métodos descritos en la bibliografía

[143-145]. Las relaciones Si/Al elegidas fueron 30, 5, 3.5 y 2. La nomenclatura seguida para la identificación de las muestras consiste en el código IZA de la estructura, LTA, seguido de la relación Si/Al del material sintetizado, es decir, LTA-30, LTA-5, LTA-3.5 y LTA-2 respectivamente. En el caso de la muestra con una relación Si/Al igual a 1, denotada como LTA-1, se utilizó una zeolita sódica comercial suministrada por Aldrich, con el nombre de "Molecular Sieves 4A" en forma de polvo. A continuación se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para la preparación de cada una de las zeolitas.

Los agentes directores de estructura empleados para la preparación de las distintas muestras fueron hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), hidróxido de dietil-dimetil-amonio (DEDMAOH) y cloruro de tetrametilamonio (TMACl), todos ellos disponibles comercialmente en Aldrich.

LTA-30

El procedimiento de síntesis de la zeolita LTA con relación Si/Al de 30 fue muy similar al descrito para la obtención de la muestra puramente silícea, Si-ITQ-29, con la única salvedad, obviamente, de la incorporación de aluminio al gel de síntesis [143]. Así, los pasos llevados a cabo fueron la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) y la cantidad requerida de isopropóxido de aluminio en una disolución acuosa de los dos agentes directores de estructura. El primero de ellos, el hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3.2.1-ij] quinolinio, simbolizado por ROH, fue obtenido a través de la metilación e intercambio de la Julolidina, cuyo procedimiento de preparación se ha descrito con detalle en el apartado de la síntesis de la zeolita Si-ITQ-29 (apartado 3.2.1.1). El segundo agente director de estructura consistió en hidróxido de tetrametilamonio, TMAOH. A

continuación se evaporaron los alcoholes formados en la hidrólisis tanto del TEOS como del isopropóxido de aluminio, así como el exceso de agua necesaria para alcanzar la cantidad pretendida. Se siguió el avance de la evaporación mediante el pesaje del vaso de precipitados con el gel de síntesis. A continuación, se añadió una disolución de ácido fluorhídrico y se homogeneizó la mezcla con una espátula. Finalmente, se adicionó una suspensión de cristales de zeolita ITQ-29 puramente sílicea en agua a modo de siembra para favorecer la cristalización. Las cantidades de todos los reactivos fueron cuidadosamente calculadas para obtener un gel de síntesis con la siguiente composición molar:



El gel de síntesis se introdujo en el interior de un autoclave de acero con camisa de Teflón y se sometió a síntesis hidrotermal a 125 °C durante 4 días en agitación.

LTA-5

En un primer paso, se mezclaron los agentes directores de estructura, el hidróxido de dietil-dimetil-amonio (DEDMAOH) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) con la fuente de aluminio, el sec-butóxido de aluminio, y se agitó la mezcla durante 30 minutos. A continuación se añadió la fuente de silicio, en forma de sílice coloidal, Ludox AS-40, y se siguió agitando durante una hora. Una vez homogeneizada la mezcla, ésta se introdujo en un bote cerrado de polipropileno y se calentó a 100 °C durante 24 horas en un horno eléctrico precalentado. Pasado este tiempo, se enfrió y se añadió cloruro de tetrametilamonio (TMACl) y cloruro de sodio (NaCl) disueltos en agua, dejándolo en agitación durante una hora. Así, la

composición molar del gel de síntesis para la preparación de la zeolita LTA-5 fue la siguiente [145]:



La cristalización se llevó a cabo en un autoclave de acero encamisado con Teflón a 100 °C durante 20 días en un horno en estático.

LTA-3.5

El proceso de preparación del gel de síntesis de la muestra LTA-3.5 fue muy similar al seguido para la obtención de la LTA-5, con la única de diferencia de que en este caso no se utilizó hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). Así, primeramente se mezclaron hidróxido de dietil-dimetil-amonio (DEDMAOH) con el sec-butóxido de aluminio y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Después se añadió Ludox AS-40, agitando durante una hora. Pasado este tiempo se introdujo la mezcla en un bote cerrado de polipropileno y se calentó en un horno eléctrico a 100 °C durante 24 horas. A continuación, se enfrió y se añadió cloruro de tetrametilamonio (TMACl) y cloruro de sodio (NaCl) disueltos en agua, dejándolo en agitación durante una hora más. En este caso, la composición final del gel de síntesis fue [144]:



La cristalización se llevó a cabo en condiciones hidrotermales en un autoclave de acero inoxidable con camisa de Teflón a 100 °C durante 14 días en estático.

LTA-2

Para la preparación del gel de síntesis de esta zeolita se mezcló Ludox AS-40 como fuente de silicio, aluminato sódico e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH). La mezcla de estos reactivos se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Las cantidades de los reactivos fueron calculadas previamente para conseguir la siguiente composición molar [144]:



Finalmente, el gel de síntesis fue introducido en un autoclave y calentado a 100 °C durante 28 horas.

Todas las zeolitas sintetizadas fueron recuperadas por filtrado, lavado con agua desionizada y secado a 100 °C. Se sometieron a un proceso de calcinación en aire a temperaturas comprendidas entre 500 y 700 °C con el fin de eliminar el agente director de estructura ocluido en los poros zeolíticos.

3.2.1.3 Zeolitas Ge-ITQ-29 de distinto tamaño de cristal

La zeolita ITQ-29 puede ser sintetizada con germanio en su estructura cristalina. Para distinguirla de la muestra puramente silíceas, las zeolitas con germanio se denominarán Ge-ITQ-29. Se sintetizaron muestras con una relación Si/Ge igual a 2, añadiendo óxido de germanio al gel de síntesis. Se prepararon dos muestras de Ge-ITQ-29 con distinto tamaño de cristal para poder estudiar el efecto que éste pueda tener en las propiedades de adsorción, especialmente en su cinética.

Para ello, las muestras se prepararon partiendo de dos geles de síntesis con la misma composición pero empleando distintas condiciones de síntesis, de acuerdo

con los parámetros mostrados en la Tabla 4. La principal diferencia radica en la presencia de siembra en el gel de síntesis de la muestra B, la agitación durante el proceso de cristalización, y una menor temperatura de la misma. Cabe destacar que la relación Si/Ge del gel de partida fue igual a 2 en ambos casos. Los pasos seguidos en la preparación del gel de síntesis fueron la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS) en una disolución acuosa del agente director de estructura, hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3.2.1-ij] quinolinio (ROH). A continuación se añadió la cantidad requerida de óxido de germanio para lograr una relación Si/Ge=2. La mezcla se mantuvo en agitación hasta conseguir la hidrólisis del TEOS y la evaporación del etanol, junto con el exceso de agua hasta alcanzar la relación deseada. Se controló la pérdida de etanol y agua pesando el gel de síntesis. Después, se añadió la cantidad necesaria de ácido fluorhídrico para, a continuación, homogeneizar el gel. Por último, en la síntesis de la muestra B se adicionó una suspensión de cristales preformados de zeolita Ge-ITQ-29 como siembra. Finalmente se introdujo el gel de síntesis en un autoclave de acero con camisa de Teflón y se calentó a 150 °C en estático en el caso de la síntesis A y a 125 °C en agitación para la síntesis B, durante 3 días en un horno eléctrico precalentado en ambos casos. Posteriormente se recuperaron las zeolitas por filtrado, lavado con agua destilada y secado a 100 °C.

Tabla 4. Composición molar del gel y condiciones de síntesis de las muestras de zeolita Ge-ITQ-29 de distinto tamaño de cristal.

Muestra	SiO ₂	GeO ₂	ROH	HF	H ₂ O	T (°C)	Cristalización	Si/Ge
Ge-ITQ-29 (A)	0.66	0.33	0.5	0.5	7	150	Estático	2
Ge-ITQ-29 (B)*	0.66	0.33	0.5	0.5	7	125	Agitación	2

*Se adicionó siembra de zeolita Ge-ITQ-29.

Debido a que la presencia de germanio en la red cristalina provoca que la zeolita sufra amorfización si se expone a la humedad del ambiente una vez eliminado el agente estructurante, fue necesario llevar a cabo la calcinación y la caracterización en atmósfera seca.

Así, para la medida del difractograma de rayos X se procedió a la calcinación in situ de las muestras Ge-ITQ-29 en un reactor XRK-900 de Anton Paar acoplado al difractómetro. La calcinación se realizó a 700 °C en un flujo de N₂ (45 ml/min) y O₂ (15 ml/min) secos.

En cuanto a la medida de isotermas y cinéticas de adsorción, las muestras de Ge-ITQ-29 se calcinaron en el propio equipo de adsorción, en concreto en la termobalanza Hiden Isochema a 600 °C en flujo de O₂/He (20:80). La muestra se enfrió a continuación hasta la temperatura de medida en flujo de helio de 100 ml/min.

3.2.2 Zeolita Rho

La estructura de la zeolita Rho guarda relación con la zeolita LTA, desde el punto de vista que su red cristalina se construye a partir de cavidades *lta* unidas a través de dobles anillos de 8 miembros, llamados D8R (de las siglas en inglés, *Double-Eight-Ring*). En la Figura 11 se representan las unidades de construcción descritas [11]. La estructura cristalina se identifica con las siglas RHO.

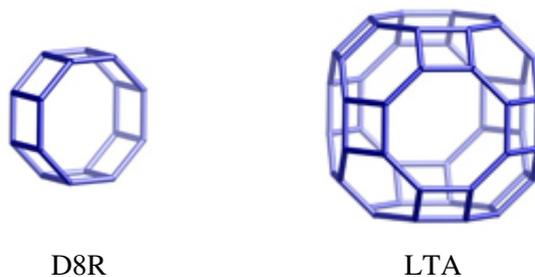


Figura 11. Unidades de construcción de la estructura RHO.

Con la unión de dichas estructuras se conforma una red cristalina tridireccional, donde el paso a las cavidades se hace a través de anillos de 8 miembros (8 MR). En su forma sódica hidratada posee una celda unidad cúbica, de grupo espacial $Im-3m$, con un diámetro de poro de 3.6 Å [11].

En la Figura 12 se muestra una proyección representativa de la red cristalina de la zeolita Rho, en la dirección [001]. En esta estructura se tiene acceso a las cavidades *lta* desde las tres direcciones del espacio a través de los dobles anillos de 8 miembros.

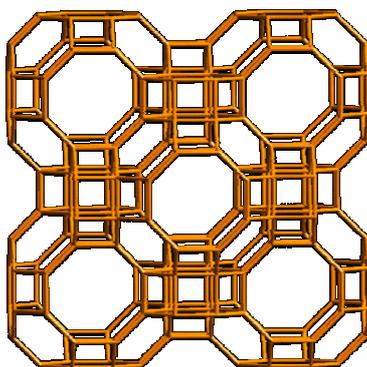


Figura 12. Representación de la estructura RHO.

Para la primera síntesis de zeolita Rho reportada en la bibliografía se partió de la receta de la faujasita, pero empleando CsOH en lugar de NaOH [146]. En este caso, la zeolita Rho empleada a lo largo de la presente tesis se preparó de forma similar a la descrita por Chatelain y colaboradores [147]. Así, se disolvieron éter corona 18-C-6, CsOH y NaOH en agua destilada. A continuación, se añadió aluminato sódico y la disolución se mantuvo en agitación hasta obtener una mezcla transparente. En un siguiente paso, se adicionó sílice coloidal en suspensión (Ludox AS-40) y se agitó la mezcla durante 24 horas.

De esta forma, se preparó un gel de síntesis con la siguiente composición molar:



donde R representa el éter corona 18-C-6.

El gel se introdujo en un autoclave de acero con camisa de Teflón y se sometió a síntesis hidrotermal a 125 °C durante 3 días. Una vez finalizada la síntesis, se recuperó el sólido resultante por filtrado y posterior lavado con agua. El sólido se secó a 100 °C y se recuperó para su caracterización. Finalmente, la muestra fue calcinada a 500 °C durante 3 horas en aire, con la finalidad de eliminar el orgánico ocluido y exponer así la porosidad de la zeolita.

3.2.3 Zeolita ITQ-50

La síntesis de esta zeolita es única por varios motivos. Por un lado, su síntesis no consistió en una cristalización en condiciones hidrotermales a partir de un gel de síntesis al uso, sino que se obtuvo mediante transformación en estado

sólido de una zeolita preformada a la que se aplicaron condiciones extremas de presión, siendo el primer caso reportado en la bibliografía de este tipo de transformaciones en zeolitas [148]. Su obtención a escala de miligramos se realizó en un dispositivo especial denominado celda de ultra alta presión Paris-Edimburgo de alto volumen disponible en las instalaciones de la Fuente de Neutrones Europea, ILL, localizadas en Grenoble, Francia. Aunque la formación de esta nueva zeolita se había anticipado empleando una celda de yunque de diamante de alta presión de muy pequeño volumen en las instalaciones de Diamond Light Source, en Oxford, Reino Unido.

En la obtención de la zeolita ITQ-50 se partió de una muestra de zeolita ITQ-29 puramente silíceo, preparada según el método descrito en el Apartado 3.2.1.1, calcinada a 900 °C durante 8 horas para asegurar la completa eliminación del agente estructurante orgánico.

Para conseguir las elevadas presiones necesarias para llevar a cabo los experimentos se utilizaron celdas de yunque de diamante. Para ello se situó la zeolita inmersa en un fluido transmisor de la presión entre las puntas de dos diamantes enfrentados. El esquema general de funcionamiento de una celda de yunque de diamante se muestra en la Figura 13.

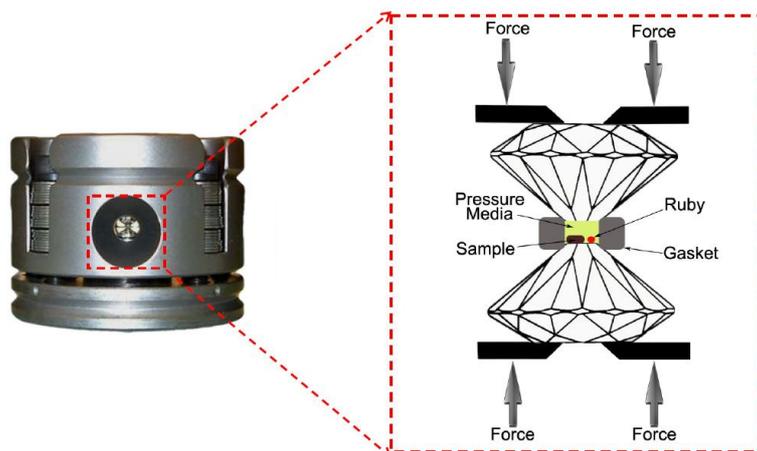


Figura 13. Esquema general de una celda de yunque de diamante. Imagen tomada de la referencia [149].

Las partes más representativas son los propios diamantes, que transmiten la presión axial hasta sus puntas enfrentadas. Además, los diamantes permiten el paso de radiación electromagnética, por lo que se pueden utilizar diversas técnicas para medir in situ lo que le está ocurriendo a la muestra con el aumento de la presión. En la punta de estos diamantes se encapsula la muestra en una junta metálica con un fluido transmisor de la presión, que transforma la presión axial en hidrodinámica. Este fluido puede ser un gas (helio, argón, xenón, hidrógeno...) o un líquido (parafinas, etanol, metanol...), y de la elección de dicho fluido dependerá su poder de penetración del fluido en las distintas cavidades de la zeolita, por tanto, qué unidades estructurales de la misma se vean sometidas a la presión. Junto a la muestra, dentro de la cápsula, se ponen esferas de rubí para poder conocer la presión total ejercida por el fluido. Esto se consigue mediante la medida de la fluorescencia del rubí, pues la variación de ésta con la presión es conocida [150].

Como ya se ha comentado, se obtuvo la zeolita ITQ-50 en colaboración con Diamond y el ILL, empleando las celdas de alta presión allí existentes. En el caso de la celda de Diamond, se midió difracción de rayos X de sincrotrón en una celda de alta presión de yunque de diamante de tipo membrana con juntas de Inconel, empleando silicona como medio transmisor de la presión. Las medidas se realizaron en la línea I15 de las instalaciones de Diamond Light Source usando una longitud de onda de 0.619 \AA y un detector de imagen MAR345. Los datos fueron integrados usando el programa Fit2d [151]. Se afinaron los parámetros de celda unidad usando el programa FullProf [152]. Así, mediante adquisición y afinado de los datos de difracción de rayos X de sincrotrón se pudo seguir la variación de los parámetros de celda con la presión, para conocer las deformaciones que ocurren en la estructura zeolítica en condiciones de ultra-alta presión.

Por otro lado, en el ILL se usó una celda de tipo Paris-Edinburgh [153], para llevar a cabo los experimentos de difracción de neutrones a una longitud de onda de 2.52 \AA . En este tipo de celdas la presión se transmite a través de dos superficies duras, generalmente carburo de wolframio o diamantes sintéticos, tal y como se representa en la Figura 14, donde se pueden alcanzar presiones de hasta 100000 bar. Como fluido transmisor de la presión se utilizó una mezcla 1:1 de Fluorinert FC84 y FC87. Esta silicona fluorocarbonada tiene la ventaja de no poseer hidrógenos, ya que éstos interaccionarían con los neutrones durante los experimentos. Ambos fluidos (silicona y Fluorinert), son incapaces de penetrar a través de los poros zeolíticos debido a su tamaño, lo que permite ejercer presión hidrostática a la totalidad de la estructura cristalina.

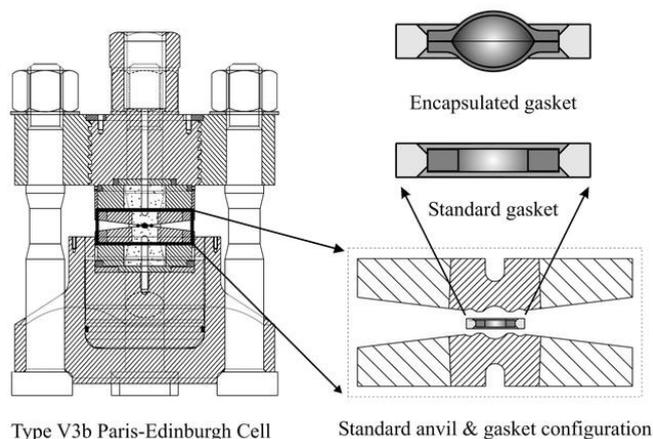


Figura 14. Esquema general de una celda de alta presión Paris-Edinburgh [154].

En el caso de la celda Paris-Edinburgh la cantidad de muestra es mayor, pudiéndose cargar unos cuantos miligramos frente a unos pocos cristales utilizados en una celda de tipo yunque de diamante. De esta forma, se pudo recuperar la muestra una vez concluidos los experimentos de alta presión para así proceder con los ensayos de adsorción de gases y caracterización del sólido resultante mediante difracción de rayos X, ya en el propio Instituto de Tecnología Química.

Así, con la muestra recuperada se realizaron las medidas de difracción de rayos X en un difractómetro Panalytical X'Pert PRO, situando la muestra en un capilar de 0.7 mm de diámetro. El difractómetro está equipado con un monocromador $\text{CuK}\alpha_1$, de longitud de onda de 1.5406 \AA , con rendija divergente fija de $1/4^\circ$, con una longitud de brazo del goniómetro de 240 mm, un detector Panalytical X'Celerator, con un voltaje de tubo de 45 kV y una intensidad de 40 mA, en un intervalo de 2θ entre 3.0 y 75.0° , con un paso de 2θ de 0.017° , y con un tiempo de 2440 s/paso.

Para las medidas de las isothermas y cinéticas de adsorción de gases en la zeolita ITQ-50 se usó la cantidad recuperada de los experimentos realizados en la celda Paris-Edinburgh, consistente en una cantidad total aproximada de 16 miligramos. El equipo utilizado fue la termobalanza IGA de Hiden Isochema. Las isothermas de adsorción de distintos gases e hidrocarburos se midieron a varias temperaturas para poder calcular el calor isostérico de adsorción, siempre y cuando se alcanzase el equilibrio.

Por otro lado, a partir de las cinéticas de adsorción de hidrocarburos en la zeolita ITQ-50, se estudió la capacidad de su separación cinética mediante obtención del parámetro D_c/r_c^2 por ajuste de los 20 primeros términos de la ecuación de Crank presentada en el Apartado 1.3.2 (Ecuación 21).

La zeolita ITQ-29 de partida y la nueva zeolita ITQ-50 obtenida por transformación en estado sólido comparten muchas características estructurales, poseyendo un sistema de canales con aperturas de 8 miembros (8MR) que dan paso a grandes cavidades. Ambas zeolitas poseen sistemas de canales tridireccionales de poro pequeño, pero la apertura del anillo en una de las direcciones de la zeolita ITQ-50 está muy distorsionada, por lo que presentaría grandes impedimentos a la difusión y, desde un punto de vista de sus propiedades de adsorción, podría considerarse a este material como una zeolita con un sistema de canales bidimensional. Por otro lado, poseen la misma composición química, tratándose ambas zeolitas de materiales puramente silíceos, pero presentan dimensionalidades distintas, por lo que son un buen ejemplo para estudiar el efecto de la dimensionalidad de los canales de las zeolitas en los parámetros termodinámicos y cinéticos en procesos de adsorción, y de ahí el esfuerzo realizado en la síntesis y caracterización de esta nueva zeolita.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se emplea para determinar la estructura, grado de pureza y cristalinidad de los materiales sintetizados. Los datos de difracción de rayos X sobre muestra policristalina se obtuvieron usando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO, equipado con un ánodo de cobre CuK α 1,2 ($\lambda=1.5406, 1.5441 \text{ \AA}$).

De acuerdo con la ley de Bragg, la distancia d entre planos paralelos en un cristal puede ser determinada conociendo la longitud de onda λ del rayo incidente y el ángulo de incidencia θ , según la Ecuación 26:

$$\lambda = 2d \sin \theta \Rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ecuación 26}$$

La muestra es iluminada con el haz de rayos X y la intensidad de los rayos emergentes es recogida como función del ángulo de barrido (2θ). Así pues, un difractograma estará formado por una sucesión de picos de señal, siendo éstos de mayor intensidad allí donde la interferencia de onda sea constructiva. De esta forma, cada estructura cristalina posee un difractograma característico que la diferencia de otras. Así, la estructura cristalina de la muestra es analizada por comparación con otros patrones de difracción.

Para las medidas rutinarias se empleó un ángulo de barrido entre 2 y 40 °, a una velocidad de 0.063 °/s, lo que permite obtener los picos característicos de las muestras para su identificación. Los difractogramas así obtenidos se compararon con patrones existentes en la base de datos del programa empleado para el

tratamiento de datos, el X'Pert High Score Plus, con el fin de confirmar que las zeolitas empleadas poseían la estructura deseada.

En los casos en que fue necesario determinar los parámetros estructurales, se llevaron a cabo medidas con un barrido de ángulo 2θ comprendido entre 3 y 75 °, a una velocidad de 0.017 °/s. La estructura de los materiales se afinó mediante el método de refinamiento de Rietveld usando el programa FullProf [152], empleando una línea base estimada visualmente, y la anchura de pico se ajustó a una función pseudo-Voigh.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los cristales de zeolita se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope* en inglés) en un microscopio JEOL modelo JSM 6300 que utiliza un filamento de wolframio como fuente de emisión de electrones, funcionando a una intensidad de 20 kV.

Las imágenes son obtenidas usando un haz de electrones ($\lambda=0.5-10 \text{ \AA}$). El cañón de electrones emite un flujo de éstos que pasa a través de una serie de lentes magnéticas, con el propósito de enfocar dicho haz en un diminuto punto. La magnificación se lleva a cabo barriendo la muestra fila a fila, moviendo el haz de electrones sobre la muestra. El detector del microscopio electrónico cuantifica el número de electrones secundarios recibidos desde la superficie de la muestra. Dependiendo del número de electrones detectados en cada punto, el píxel en la pantalla del ordenador es más claro o más oscuro. De este modo, se forma una imagen magnificada en blanco y negro de la muestra en la pantalla del ordenador, mediante el barrido de la muestra fila a fila.

Para poder emplear el microscopio electrónico es necesario que la muestra sea conductora de la electricidad. Las muestras no conductoras deben ser cubiertas con una fina capa de oro conductor como paso previo a la observación en el microscopio. Dicho proceso se realizó usando un equipo BAL-TEC modelo SCD 005 que recubre la muestra con átomos de oro. Asimismo, las muestras se pegaron a un soporte de cobre mediante pegamento conductor al carbono.

3.3.3 Determinación de las propiedades texturales

En el caso de materiales porosos, como son las zeolitas, toma especial relevancia conocer tanto el volumen y la distribución del tamaño de poro, como el área específica que estos materiales presentan. Para determinar estos parámetros se realizaron medidas de adsorción de N₂ un equipo volumétrico Micromeritics ASAP multipuerto modelo 2420, empleando alrededor de 200 mg de muestra, previamente desgasificada a 400 °C durante un tiempo lo suficientemente prolongado, habitualmente durante la noche. En el caso de trabajar con muestras con germanio en posiciones de red, que pueden amorfizarse si se exponen a la humedad del aire una vez calcinadas, la eliminación del agente estructurante se llevó a cabo en un horno en flujo de aire seco, y se cargaron en los tubos de análisis del ASAP 2420 dentro de una caja seca en atmósfera de N₂.

La forma más extendida para determinar el área específica de los materiales porosos es mediante la ecuación presentada por Brunauer, Emmet y Teller, conocida como ecuación BET, y propuesta en el año 1938 [155]. El éxito en la aplicabilidad de esta ecuación radica en la facilidad técnica que existe para la medición de isothermas de adsorción/desorción de N₂ a su temperatura de ebullición, -196 °C (77 K), ya que se usa éste en estado líquido como baño

isotermo. El cálculo del área específica se basa en realidad en el cálculo del área ocupada por una monocapa de adsorbato. Así, se deduce el área total conociendo el modo de empaquetamiento y el área molecular proyectada por el gas adsorbido, lo que hace que, en principio, la ecuación BET se pueda emplear para cualquier vapor.

Más que para obtener el área absoluta real de un adsorbente, la ecuación de BET se ha convertido en una herramienta para comparar distintos materiales. Esto es debido a limitaciones en las hipótesis de partida que definen dicha ecuación, como son la uniformidad en la porosidad del adsorbente y la ausencia de interacción lateral entre las moléculas adsorbidas.

La ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller, tiene la siguiente expresión:

$$n = \frac{n_m \cdot C_{\text{BET}} \cdot p}{p^0 - p \cdot \left[1 + (C_{\text{BET}} - 1) \left(\frac{p}{p^0} \right) \right]} \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde:

- n es la cantidad de gas adsorbido.
- n_m es la cantidad necesaria para completar una monocapa.
- C_{BET} es una constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa.
- p es la presión a la que se obtiene n .
- p^0 es la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción.

Desde el punto de vista práctico, y para poder calcular n_m y C_{BET} sin recurrir a métodos iterativos y de minimización del error, se puede utilizar la ecuación BET

en su forma lineal, ya que dicha ecuación lo es en un cierto intervalo de presión. Así, se utiliza la ecuación linealizada, que tiene la siguiente expresión:

$$\frac{x}{n \cdot (1-x)} = \frac{1}{n_m \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{n_m \cdot C_{\text{BET}}} x \quad \text{Ecuación 28}$$

Siendo $x=(p/p^0)$. Así, representando $x/(n \cdot (1-x))$ frente a x , la pendiente vendría dada por $(C_{\text{BET}}-1)/(n_m \cdot C_{\text{BET}})$ mientras que la ordenada en el origen valdría $1/(n_m \cdot C_{\text{BET}})$. De esta forma, y resolviendo el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas se obtendrían los valores de n_m y C_{BET} . Por último, una vez conocido el valor de n_m se puede calcular la superficie específica S_{BET} asumiendo que cada molécula de nitrógeno ocupa un área de 16.2 \AA^2 .

En cuanto al valor C_{BET} , éste debe ser necesariamente positivo debido a la naturaleza exotérmica de la adsorción. Un valor negativo de C_{BET} es un claro indicativo de que el intervalo elegido de p/p^0 para la linealización de la ecuación BET no es apropiado, ya que probablemente no se corresponda con el llenado de la primera monocapa. Para evitar esto, diversos autores han propuesto otras linealizaciones a la ecuación BET [156-159]. Así, la aplicación de la ecuación BET será correcta en aquel intervalo de presiones en los que el parámetro C_{BET} sea constante.

Otros parámetros clave en la caracterización de materiales porosos que se puede determinar a partir de la adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición son el área y el volumen de microporo. Para ello, comúnmente se recurre al procedimiento denominado “método de la curva t” o directamente “t-plot”, descrito por de Boer en el año 1966 [160]. Así, se define el parámetro t como el espesor estadístico de una capa adsorbida en meso y macroporos. Para determinar

el valor del parámetro t , medido en angstroms, en función de la presión relativa de adsorbato normalmente se recurre a la ecuación de Harkins y Jura [161]:

$$t(\text{\AA}) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{p}{p^0}\right)} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 29}$$

De esta forma, al representar el volumen adsorbido frente al parámetro t se obtiene una recta que corta el eje de ordenadas, dando el valor Y . Finalmente, el volumen de microporo (V_{micro}) se calcula convirtiendo el volumen adsorbido dado por la intersección en el origen en volumen de líquido, utilizando para ello el factor de densidad correspondiente al nitrógeno a la temperatura de la isoterma, con un valor de $0.00015468 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3/\text{g}) = 0.0015468 \cdot Y \quad \text{Ecuación 30}$$

Si en lugar de nitrógeno se usa argón como adsorbato y como líquido criogénico en su estado líquido, a aproximadamente $-186 \text{ }^\circ\text{C}$ (87 K), se puede obtener el volumen, el tamaño y la distribución de la porosidad en el rango del microporo, mediante el modelo analítico y semiempírico descrito por G. Horvath y K. Kawazoe en 1983 [162], considerando el adsorbato confinado en un poro en forma de rendija.

3.3.4 *Análisis químico*

La composición química de las zeolitas preparadas se analizó mediante espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo en un equipo

Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer, tras disolver las muestras en una disolución 1:1 de HF/HNO₃ en agua MiliQ, siendo aproximadamente un 5 % en peso de la mezcla de ácidos. De esta forma se determinó la relación Si/Al como el cociente entre el contenido en moles de silicio y el de aluminio. De forma análoga se pudo determinar la relación Si/Ge en el caso de las muestras sintetizadas con germanio en su estructura cristalina.

3.4 Equipo gravimétrico de adsorción

Tanto las isotermas como las cinéticas de adsorción fueron medidas en una termobalanza Hiden Isochema (IGA, *Intelligent Gravimetric Analyser*) [163]. El equipo consiste en una balanza de precisión ($\pm 0.1 \mu\text{g}$) en el interior de una cámara en la que la presión se puede modificar desde ultra-vacío hasta 1000 kPa y la temperatura puede ser modificada desde 10 hasta 60 °C utilizando un baño termostático, además de un horno eléctrico empleado durante el proceso de desgasificado que permite alcanzar temperaturas de hasta 600 °C. Se puede realizar la medida utilizando gases presurizados en botellas o vapores de hidrocarburos líquidos empleando un sistema de anti-condensación para evitar puntos fríos y problemas de condensación. Es posible cambiar de gas desde una serie de botellas presurizadas mediante el uso de un sistema de llaves y una bomba de vacío para la limpieza de la línea. En el caso de trabajar con vapores, se puede cambiar de adsorbato reemplazando un pequeño reservorio termostático. El equipo está conectado a un ordenador que permite su manejo y la adquisición de datos de forma automática. Desde el ordenador es posible monitorizar datos como el peso de la muestra, la presión y la temperatura, entre otros, así como variar las condiciones de operación.

La muestra en forma de polvo debe ser cargada en una pequeña cesta suspendida en el interior de la termobalanza para tal efecto, empleando una cantidad aproximada de 50 mg de zeolita. En la Figura 15 se muestra un detalle de la cesta que cuelga de un hilo de wolframio y una cadena de oro que llega hasta uno de los brazos de la balanza. En la misma Figura se ve la posición del termopar de análisis, situado en una posición muy cercana a la muestra. Al fondo se ve la parte superior del horno, con la junta de cobre que hace el cierre.

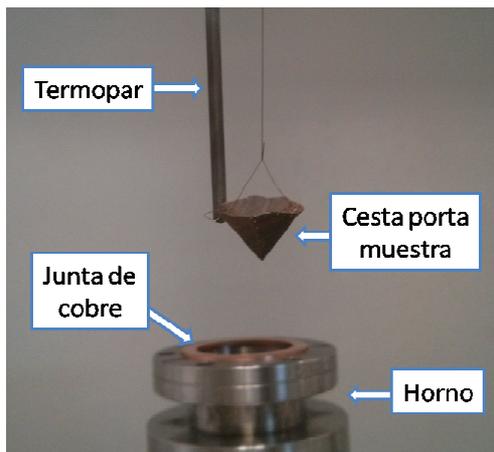


Figura 15. Cesta contenedor de la muestra en la termobalanza IGA.

En la Figura 16 se muestra una fotografía del equipo, donde se han señalado las partes más representativas del mismo, incluyendo el sistema de anti condensación, el horno eléctrico para el tratamiento de la muestra a elevada temperatura y en el que está suspendida la muestra, el baño termostático para controlar la temperatura durante las isotermas, y la entrada de gases desde el sistema de botellas y controladores de flujo másico.

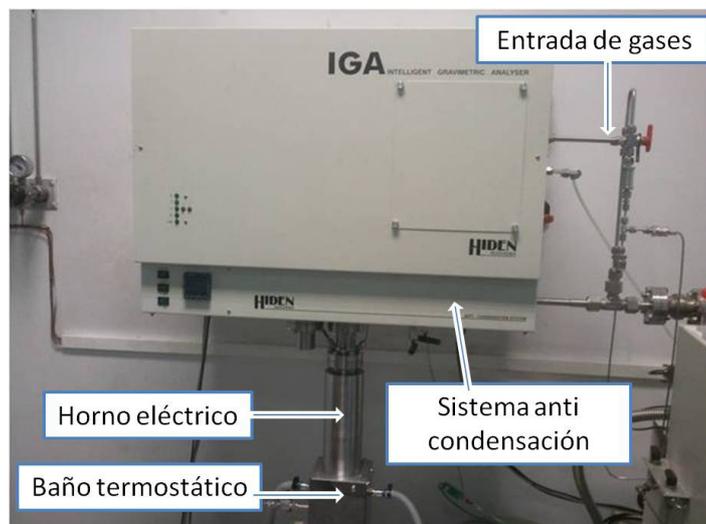


Figura 16. Termobalanza Hidren Isochema (IGA).

3.4.1 Desgasificado

Como paso previo a cada medida de adsorción, es necesario dejar la muestra libre de cualquier molécula adsorbida en su superficie sometiéndola a un proceso de desgasificado a elevada temperatura y alto vacío durante un tiempo lo suficientemente prolongado. Típicamente el proceso de desgasificado de las muestras consistió en someterlas a una temperatura de 400 °C y una presión de 10^{-6} kPa durante 3 horas. Como resultado de la correcta limpieza, no se observa ninguna variación del peso al final del tratamiento. Finalmente, la muestra se enfría a vacío hasta alcanzar la temperatura de medida.

3.4.2 Calcinación in situ

En el caso de que las muestras sean sensibles a la humedad una vez calcinadas, es posible llevar a cabo la calcinación de las mismas en la propia

termobalanza. Para ello, se calienta la muestra a 600 °C en flujo de O₂/He (20:80) para, a continuación, enfriar hasta temperatura ambiente en flujo de helio. Finalmente la muestra se somete a vacío antes de ser empleada como adsorbente. Este proceso de calcinación in situ se llevó a cabo para las muestras con germanio, ya que éstas se amorfizan en caso de exposición a la humedad del aire después de ser calcinadas.

3.4.3 Adquisición de datos

En este apartado se describe la forma en la que opera la termobalanza durante la toma de los datos experimentales, tanto para la medida de una isoterma como para una cinética de adsorción.

3.4.3.1 Isotermas

Las medidas de adsorción para obtener las isotermas fueron llevadas a cabo introduciendo el gas correspondiente hasta alcanzar la presión deseada. Es posible ajustar el número y los valores de las presiones de medida. El equipo registra la variación del peso de la muestra durante el proceso de adsorción del gas y de este modo se construye la isoterma de adsorción, como la cantidad adsorbida en función de la presión. Tanto el número de puntos como la presión máxima de trabajo dependerán del gas que se esté adsorbiendo, ya que no se puede rebasar las condiciones de condensación, de lo contrario el gas condensaría en el interior de la balanza. El proceso de adquisición de datos se repitió a distintas temperaturas con distintos gases para cada una de las muestras, previo desgasificado de las mismas entre isoterma e isoterma.

La cesta que cuelga de uno de los brazos de la balanza y contiene el adsorbente sufre un empuje vertical y hacia arriba por el hecho de estar sumergida en un fluido, en este caso, el propio adsorbato. Este fenómeno, conocido como flotabilidad, tiene un efecto más marcado a elevada presión debido a una mayor densidad de la fase gaseosa, y podría inducir a error en la determinación de la isoterma experimental. Sin embargo, la termobalanza compensa este efecto, ya que se hace un calibrado con una esfera hueca de vidrio, que posee una flotabilidad muy superior a la que presenta la cesta, y la desviación está dentro de los límites de tolerancia fijados por el fabricante.

Como condición de equilibrio se fijó que la ganancia de peso alcanzase un 98% del calculado a partir del modelo de Avrami-Erofe [164] o un tiempo máximo de equilibrio de 120 minutos para cada punto de la isoterma. Dicho modelo está incorporado en el software de control del equipo.

Es posible medir tanto isotermas de adsorción como de desorción, introduciendo valores de presión en orden creciente o decreciente respectivamente, a fin de estudiar la reversibilidad del proceso y la eventual presencia de ciclos de histéresis durante la desorción.

Los datos experimentales fueron ajustados mediante un método basado en el algoritmo de Levenberg–Marquardt con el programa Origin por regresión no lineal y reducción de mínimos cuadrados. Se estudiaron diversos modelos matemáticos, descritos en el apartado 1.2.2, a fin de conocer cuál ofrece un mejor ajuste de los valores experimentales.

3.4.3.2 Cinéticas

En una cinética de adsorción se mide la velocidad con la que al adsorbato es adsorbido y permite conocer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en unas determinadas condiciones de presión y temperatura. Para ello, es necesario alcanzar la presión requerida lo más rápido posible con el fin de evitar que la variación de peso venga limitada por la rampa de presión. Para ello, se desvió el flujo de gases mediante un sistema de llaves expresamente diseñado, evitando así los controladores de flujo másico, de forma que entraran directamente desde la botella. Es necesario alcanzar la presión de medida mediante llenado del volumen total de la balanza, de aproximadamente 2 litros, en el menor tiempo posible.

Por lo general, las medidas de las cinéticas de adsorción fueron llevadas a cabo a 25 °C y 30 kPa de presión durante un tiempo de 12 horas.

Del mismo modo que durante la adquisición de la isoterma, es necesario que el adsorbente esté libre de cualquier molécula en su superficie, por lo que las muestras se sometieron a un proceso de desgasificado a elevada temperatura y vacío turbomolecular como paso previo a la medida de la cinética de adsorción. Después del proceso de desgasificado se enfrió la muestra hasta alcanzar los 25 °C, se presurizó el volumen de la termobalanza hasta 30 kPa y se monitorizó la ganancia en peso frente al tiempo.

3.5 Equipo volumétrico de adsorción

Las isotermas de adsorción de alta resolución en el rango de baja presión (hasta 100 kPa) fueron medidas en un equipo volumétrico Micromeritics ASAP 2010. Para la obtención de una isoterma volumétrica es necesario dosificar una cantidad conocida de gas en la cámara termostatzada que contiene la muestra

desgasificada. Los gases se dosifican a la celda que contiene la muestra por expansión de los mismos desde un sistema de conducciones, comúnmente llamado *manifold*, el cual tiene un volumen perfectamente conocido por calibración con helio.

En segundo lugar, es importante conocer el volumen vacío existente en la celda que contiene la muestra. Dicho volumen se mide mediante expansión de helio, el cual se asume que no se adsorbe a baja presión y a la temperatura del calibrado, normalmente cercana al ambiente. Así, por expansión del helio desde el *manifold* y, mediante el empleo de la correspondiente ecuación de estado, incluida en el software del equipo, es posible conocer el volumen vacío de la celda con la muestra.

Una vez que se ha calibrado el volumen vacío del sistema, se procede a la medida de la isoterma. Para ello, el *manifold* se presuriza con el adsorbato a una presión y temperatura conocidas. Posteriormente, este gas se expanda hacia la muestra y, una vez alcanzado el equilibrio, se mide la presión y temperatura del sistema. Debido al gas que se adsorbe en el sólido, la caída de presión es mayor de la que correspondería únicamente debido al proceso de expansión, lo cual permite conocer los moles de gas adsorbido, por diferencia con los moles que deberían ocupar ese mismo volumen en ausencia de adsorbente. Este proceso se repite a cantidades crecientes de gas dosificado, con el fin de conocer la cantidad de gas adsorbido en función de la presión del sistema.

Para la adquisición de las isotermas se han empleado aproximadamente 200 mg de adsorbente, previamente desgasificado tras ser sometido a 400 °C y vacío durante la noche. Es necesario pesar con precisión la cantidad de muestra empleada para referir los resultados obtenidos a moles de gas adsorbido por gramo de

adsorbente seco. A fin de reducir el volumen vacío, se introdujo una varilla de vidrio en el interior de la bureta que contiene la muestra en polvo. La temperatura se monitoriza continuamente y se mantiene constante mediante el empleo de un baño termostático en el que se sumerge el tubo que contiene la muestra.

En la Figura 17 se puede ver una fotografía del equipo ASAP 2010 empleado para la adquisición de las isothermas hasta 100 kPa de presión. Los datos se adquieren y transfieren desde un ordenador adjunto, desde el cual es posible controlar el software de análisis, además de diseñar y modificar las isothermas de medida.

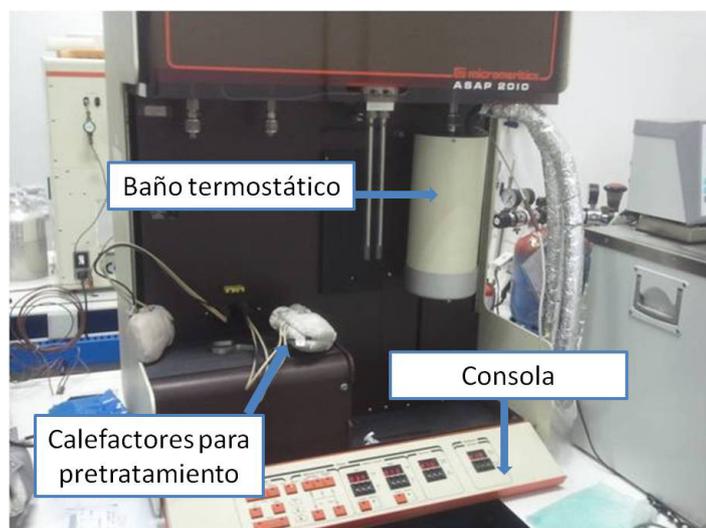


Figura 17. Equipo volumétrico de adsorción ASAP 2010.

3.6 Analizador simultáneo de termogravimetría y calorimetría

Otro de los equipos empleados en el desarrollo de la presente tesis fue un analizador térmico Sensys Evo TG-DSC, de Setaram, consistente en un calorímetro

Tian-Calvet diferencial de barrido acoplado a una balanza. Las siglas TG-DSC hacen referencia a los términos en inglés *Thermogravimetry* y *Differential Scanning Calorimeter* respectivamente. Así, fue posible medir simultáneamente tanto la ganancia en peso como el flujo de calor que tienen lugar durante el proceso de adsorción.

En la Figura 18 se muestra un esquema del equipo Sensys Evo TG-DSC [165], donde se señalan las partes más representativas. Así, en la parte superior se sitúa la balanza, que funciona en configuración simétrica, de cuyos brazos cuelgan sendos crisoles idénticos. Se utilizaron crisoles abiertos de aluminio, que consisten en un pequeño recipiente tubular, con una capacidad de 150 μl , y que cuelgan de cada uno de los brazos de la balanza. Uno de los crisoles se dejó vacío, y sirve como referencia a la hora de medir el flujo de calor, mientras que en el otro crisol se cargó la muestra objeto del estudio. Debido a que la balanza opera en configuración simétrica, se compensa el efecto de flotabilidad, por el empuje que sufre cualquier objeto inmerso en un fluido, en este caso, el gas de medida. Una vez se tara la balanza, el intervalo de medida abarca ± 200 mg, con una resolución de ± 0.02 mg, lo que supone un 0.01 % de precisión en la pesada. Por otra parte, la precisión del calorímetro es ± 0.1 %, con una sensibilidad de 6.7 $\mu\text{V/mW}$, determinada mediante efecto Joule a 30 °C.

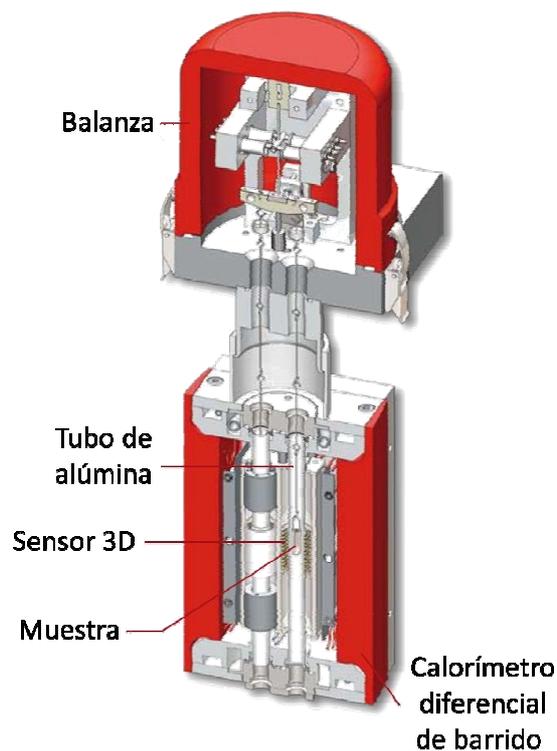


Figura 18. Corte transversal del equipo Sensys Evo TG-DSC, con las partes más representativas.

El movimiento de la cabeza de la balanza está motorizado, lo que permite subirla y bajarla para descolgar los crisoles y cargarlos con la muestra. Una vez que la muestra está en su interior, los crisoles se bajan hasta el cuerpo del calorímetro a través de unos tubos de alúmina que protegen los sensores. Dichos sensores reciben el nombre de “sensores 3D”, por tratarse de una agrupación cilíndrica de 120 termopilas, lo que permite medir el 94 % del calor intercambiado, recogido desde las 3 direcciones del espacio. En la Figura 19 se muestra una representación de dicho sensor, junto con una foto del sensor desmontado y las termopilas, sacada en la fábrica de Setaram situada en Lyon.



Figura 19. Representación del sensor 3D del calorímetro Sensys Evo TG-DSC.

El calorímetro está equipado con un horno eléctrico que permite realizar el pre-tratamiento de la muestra en el propio equipo. Además, la temperatura se mantiene constante con el uso combinado del horno eléctrico y un baño recirculador de agua. También es posible realizar las medidas por debajo de la temperatura ambiente mediante un evaporador de nitrógeno líquido acoplado al horno, pudiéndose enfriar hasta $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El equipo trabaja en flujo de gases, alimentados desde las líneas existentes en el Instituto o mediante balas. Así, los gases que llegan al equipo a través de las líneas fijas son nitrógeno, helio, hidrógeno y oxígeno, lo que permite realizar calcinaciones in situ, así como oxidaciones y reducciones controladas y, más comúnmente, el desgasificado de las muestras con la finalidad de desorber cualquier molécula de la superficie. Las corrientes de helio y nitrógeno se trataron con un filtro de agua, oxígeno e hidrocarburos, asegurando de esta forma que estaban completamente secas. Los gases de medida empleados fueron CO_2 y CH_4 , pudiendo usarse en dilución con cualquiera de los gases mencionados anteriormente, con lo que se pudo modificar su presión parcial, trabajando siempre

una presión total igual a la atmosférica. También es posible evacuar el sistema mediante una bomba de vacío de membrana conectada al equipo.

El calorímetro se controla desde un ordenador adyacente, que incorpora dos programas diferentes: uno para manejar el equipo y programar los experimentos; y otro para procesar los datos recogidos durante el experimento. Así, se puede programar el perfil de temperatura y flujo de gases a los que se ve expuesta la muestra. En un experimento típico, la zeolita se desgasifica en una primera etapa tratando la muestra a 400 °C en flujo de helio seco, y enfriándola finalmente hasta la temperatura de medida; y posteriormente se pasa a la etapa de medida, haciendo pasar una corriente del gas deseado, bien sea en forma pura o diluido en helio a fin de modificar la presión parcial de dicho gas en la mezcla. El caudal de cada corriente se regula a través de controladores de flujo másico, siendo posible elegir el gas desde el software.

El software de análisis, llamado Calisto, permite analizar los datos adquiridos durante el experimento. Se puede conocer el peso inicial de la muestra, una vez terminado el proceso de desgasificado, necesario para cálculos posteriores; así como la variación del peso total y el flujo de calor con el tiempo. El calor asociado al proceso de adsorción se obtiene mediante integración de la señal del flujo de calor frente al tiempo. De esta forma, se puede obtener el número de moles adsorbidos y el calor liberado en dicho proceso, obteniéndose así el calor de adsorción en kJ/mol.

3.7 Equipo de curvas de ruptura

La capacidad de las zeolitas estudiadas para llevar a cabo la separación de mezclas de gases, en concreto CO₂ y CH₄, se llevó a cabo a partir de experimentos

de curvas de ruptura, donde la mezcla de gases atraviesa un lecho que contiene la zeolita como adsorbente.

Las curvas de ruptura vienen determinadas por la variación frente al tiempo de la composición de la mezcla que abandona el lecho de adsorción. Cuando el adsorbente se satura de adsorbato se produce una subida abrupta en la concentración de éste en la corriente de salida.

En el caso de mezclas binarias, y siempre que exista la adsorción preferencial de uno de los compuestos, primero se observa la salida de la especie que menor interacción presenta con el adsorbente, y una vez se alcanza la saturación, se produce la salida de la especie que se adsorbe preferentemente. Así, es posible conocer las propiedades de sólidos en la separación de mezclas de gases, en condiciones más cercanas a los requerimientos industriales, ya que se puede trabajar en distintas situaciones de concentración, presión y temperatura.

Para la obtención de las curvas de ruptura se utilizó un equipo diseñado y fabricado en el Instituto de Tecnología Química. La composición y caudal del gas de entrada fue modificada mediante controladores de flujo másico desde un software diseñado para tal fin en entorno LabView. Los gases fueron alimentados desde balas de CO₂, CH₄, Ar y He, para simular la composición de gas natural con cantidades variables de CO₂. Se utilizó argón para el pretratamiento térmico de las zeolitas, y helio como patrón interno en el análisis de la corriente de salida por espectrometría de masas, mediante un espectrómetro Balzers Instruments, con detección de picos iónicos para relaciones m/z de 44, 28 y 12 para el CO₂, de 15 para el CH₄, y 4 para el He.

Se preparó un lecho de adsorción con un volumen de 2.5 ml de zeolita con un tamaño de partícula comprendido entre 0.1 y 0.25 mm en el interior de una columna de acero inoxidable de 6 mm de diámetro, utilizando cuarzo para rellenar el espacio no ocupado por el lecho de adsorción. Como paso previo al experimento de separación, las muestras fueron tratadas a 400 °C en la propia columna, calentada con una manta térmica en flujo de argón con el fin de desorber cualquier molécula que pudiese haber en la superficie de la zeolita. La columna del lecho adsorbente se encuentra además encamisada y conectada a un baño recirculador para controlar la temperatura durante el experimento de curvas de ruptura.

En cuanto a las condiciones experimentales utilizadas en la presente tesis, se estudiaron dos composiciones diferentes del gas de entrada, en función de la relación CO_2/CH_4 , para conocer las propiedades de separación de los distintos materiales según la cantidad de CO_2 como principal contaminante en una hipotética corriente de gas natural.

Por un lado, se usó una mezcla gaseosa de $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{He}$, con una relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4=50/50$. Los caudales de alimentación fueron 10 y 10 ml/min de CO_2 y CH_4 respectivamente, además de 1 ml/min de helio como patrón interno para el análisis de los gases de salida por espectrometría de masas. Se asumió que el helio no se adsorbe en la zeolita a la temperatura del experimento, por lo que puede difundir libremente a través del lecho zeolítico. Los experimentos de separación se llevaron a cabo a 30 °C y a una presión de 140 kPa, replicando las condiciones encontradas en la bibliografía [166, 167].

Por otro lado, en otra serie de experimentos, la composición del gas de entrada fue $\text{CO}_2/\text{CH}_4=20/80$, buscando utilizar una composición del gas natural más cercana la encontrada en algunos yacimientos, y como en las condiciones

experimentales descritas en algunos ejemplos de la bibliografía [168]. En este caso, la suma de los caudales de CO₂ y CH₄ fue de 42 ml/min, a una presión cercana a la atmosférica y a 30 °C. También se utilizó 1 ml/min de helio como patrón interno para el análisis de los gases de salida por espectrometría de masas.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la presente tesis abarcan varias temáticas. En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos en la separación CO_2/CH_4 empleando distintas zeolitas como adsorbentes para llevar a cabo la purificación de gas natural. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades de adsorción y separación de gases de la nueva zeolita ITQ-50. Y, por último, se expone el estudio de la influencia que tiene la presencia de germanio en la red cristalina de la zeolita ITQ-29 sobre la difusión de hidrocarburos.

Además de estos tres grandes bloques de resultados, se dedica un primer apartado a detallar cómo se ha realizado el tratamiento de datos correspondiente a las isothermas y cinéticas de adsorción medidas a lo largo de la presente tesis.

4.1 Tratamiento de datos

En este apartado se van a mostrar diferentes modelos de ajuste, tanto de las isothermas como de las cinéticas. Se explicará de forma justificada qué modelos se eligieron como los más apropiados para así utilizarlos a lo largo de esta tesis.

También se mostrará el procedimiento empleado para calcular el calor isostérico de adsorción de una forma más detallada, ya que, por motivos de espacio y claridad durante la exposición el resto de resultados, no se mostrarán los pasos intermedios en la obtención del calor isostérico en los siguientes apartados.

4.1.1 Elección del modelo de ajuste de las isothermas

Tal y como se describió en el apartado 1.2.2, existen diversas expresiones matemáticas para ajustar los datos experimentales a la isoterma de adsorción. En el presente apartado se pretende demostrar que el modelo de Langmuir, ampliamente utilizado en la bibliografía, no siempre es el más adecuado para describir el proceso de adsorción.

A modo de resumen, en la Tabla 5, se recogen las ecuaciones empleadas, destacando los parámetros que se pueden obtener mediante el ajuste de los datos experimentales.

Tabla 5. Ecuaciones de ajuste de las isothermas.

Ecuación	Expresión	Parámetros
Langmuir	$Q = \frac{Q_{\max} \cdot \alpha \cdot P}{1 + \alpha \cdot P}$	Q_{\max}, α
Toth	$Q = \frac{Q_{\max} \cdot \alpha \cdot P}{[1 + (\alpha \cdot P)^n]^{\frac{1}{n}}}$	Q_{\max}, α, n
Dubinin-Astakhov	$Q = Q_{\max} \cdot \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)}{E} \right)^n \right]$	Q_{\max}, n, E
Dual-Site Langmuir	$Q = Q_A^{\text{sat}} \cdot \frac{K_A \cdot P}{1 + K_A \cdot P} + Q_B^{\text{sat}} \cdot \frac{K_B \cdot P}{1 + K_B \cdot P}$	$Q_A^{\text{sat}}, K_A, Q_B^{\text{sat}}, K_B$
Virial	$\ln \left(\frac{P}{Q} \right) = A_0 + A_1 Q + A_2 Q^2 + A_3 Q^3 + A_4 Q^4$	A_0, A_1, A_2, A_3, A_4

Así, en la Figura 20 se muestran ejemplos de los ajustes obtenidos mediante las ecuaciones de Langmuir, Toth, Dubinin-Astakhov y Dual-Site Langmuir a una isoterma de adsorción, es este caso general, correspondiente a butano en la zeolita ITQ-29 a 25 °C.

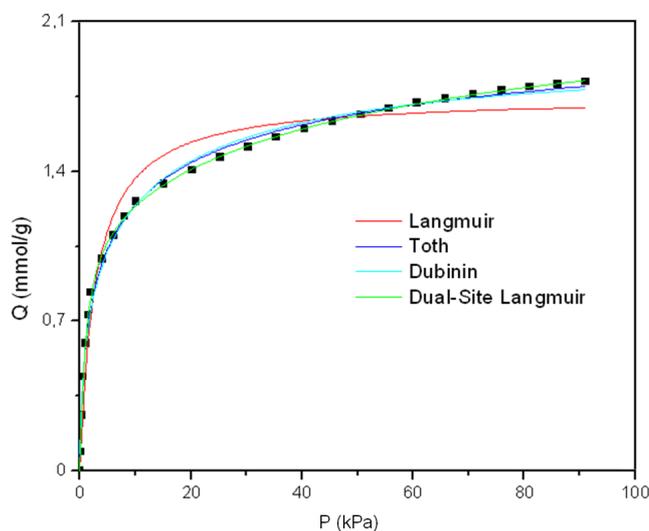


Figura 20. Ajustes de una isoterma de adsorción de butano a 25 °C en zeolita ITQ-29 mediante las ecuaciones de Langmuir, Toth, Dubinin-Astakhov y Dual-Site Langmuir.

Como se puede observar, no siempre es posible ajustar los valores experimentales mediante la ecuación de Langmuir. Sin embargo, se consigue una notable mejoría mediante la ecuación de Toth debido al nuevo factor n introducido en la ecuación. De una forma similar, mediante la ecuación de Dubinin-Astakhov, y debido a que también posee tres parámetros de ajuste, es posible lograr una buena aproximación y calcular los parámetros termodinámicos correspondientes. Pero es la ecuación de Dual-Site Langmuir la que permite ajustar los datos experimentales de una forma más precisa, debido a que posee cuatro parámetros y, por ello, una mayor flexibilidad en el ajuste.

Sin embargo, el modelo Dual-Site Langmuir está descrito para casos en los que existen dos tipos de centros de adsorción bien diferenciados. Cuando esta distinción de centros no está clara, es probable que los parámetros obtenidos no tengan sentido físico, aunque se obtenga un buen ajuste de los datos experimentales.

Por otro lado, hay curvas experimentales que no se pueden de ajustar con ninguno de los métodos basados en modelos termodinámicas y en estos casos se emplea el ajuste por términos de virial. En la Figura 21 se muestra el ajuste realizado a una curva de adsorción mediante la ecuación de virial, donde los puntos se corresponden con los datos experimentales y la línea continua es el ajuste obtenido con la ecuación de virial. Como se puede observar, se consigue un muy buen ajuste de los datos experimentales, lo que permitiría su interpolación para el cálculo del calor isostérico.

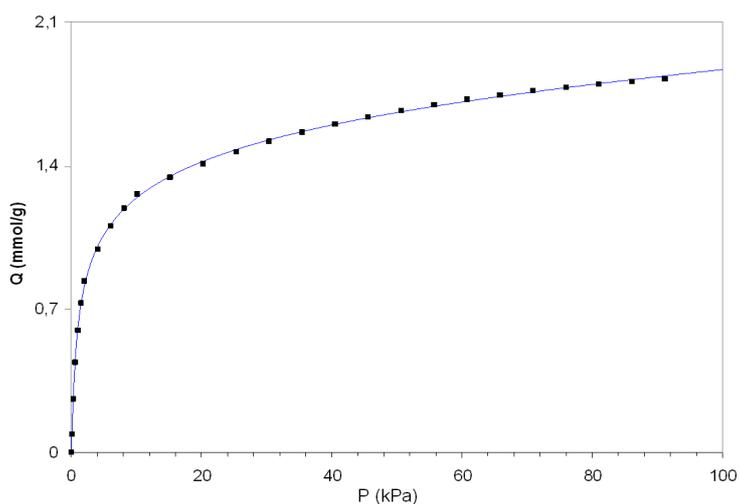


Figura 21. Ajuste de una isoterma de adsorción de butano en zeolita ITQ-29 a 25 °C mediante la ecuación de virial.

Así, a fin de homogeneizar el análisis de los resultados, se usó el modelo de ajuste por ecuaciones de virial para la interpolación de los datos experimentales en el cálculo del calor isostérico de adsorción a lo largo de la presente tesis.

4.1.2 Cálculo del calor isostérico

En este apartado se procederá a explicar, de una forma detallada, el método seguido para calcular el calor isostérico de adsorción q_{st} frente a la cantidad adsorbida Q .

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 17, se puede conocer tanto el calor isostérico como la variación del logaritmo neperiano de la presión frente a la inversa de la temperatura, para un recubrimiento constante.

A continuación, se describe mediante un ejemplo general el procedimiento seguido para llevar a cabo el cálculo del calor isostérico de adsorción a partir de las isotermas obtenidas a distintas temperaturas.

En primer lugar, en la Figura 22 se muestra el ajuste realizado de las isotermas de adsorción de propano en la zeolita Si-ITQ-29 mediante la ecuación de virial a diferentes temperaturas. Los puntos representan los valores experimentales, mientras que las líneas se corresponden con el ajuste matemático. Tal y como se observa en la Figura, las curvas se ajustan muy bien a los valores experimentales para todas las temperaturas medidas.

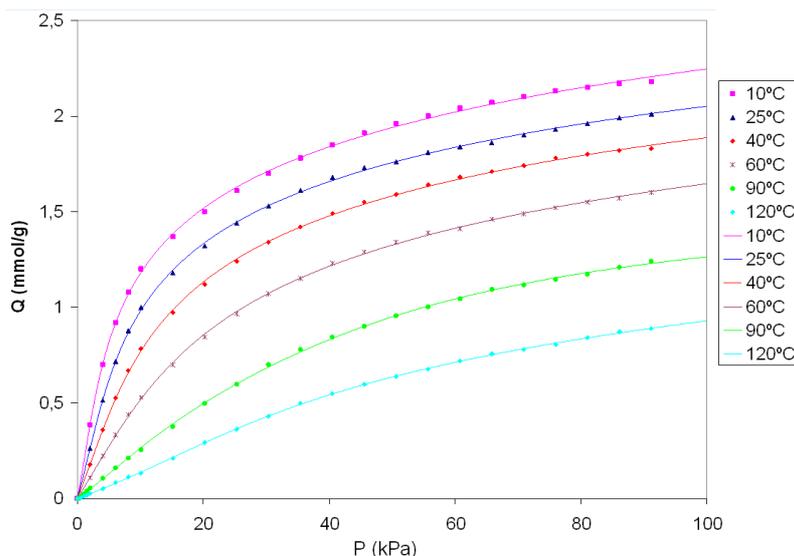


Figura 22. Ajustes de las isotermas de adsorción mediante la ecuación de virial. Los puntos son valores experimentales y las líneas son ajustes por el modelo de virial.

A continuación, una vez conocida la expresión matemática que permite la interpolación de las curvas, se puede calcular el valor del calor isostérico (q_{st}) en función del recubrimiento (Q) empleando la Ecuación 17. 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 23. Para la elaboración de la Figura se toman valores del recubrimiento que van desde el 10 al 90 % del recubrimiento máximo que se alcanza en la isoterma medida a la mayor temperatura, pero en la práctica se toman los 100 valores que van desde el 1 al 100 % para, de esta forma, poder calcular el calor isostérico a partir de las ecuaciones en el intervalo completo de cantidad adsorbida.

Con el fin de simplificar la exposición de los resultados obtenidos a lo largo de la tesis, este tipo de gráfico no será mostrado cada una de las veces que se

muestre el valor del calor isostérico, sino que se dará el método de ajuste de los datos experimentales y las temperaturas a las que fueron medidas las isotermas.

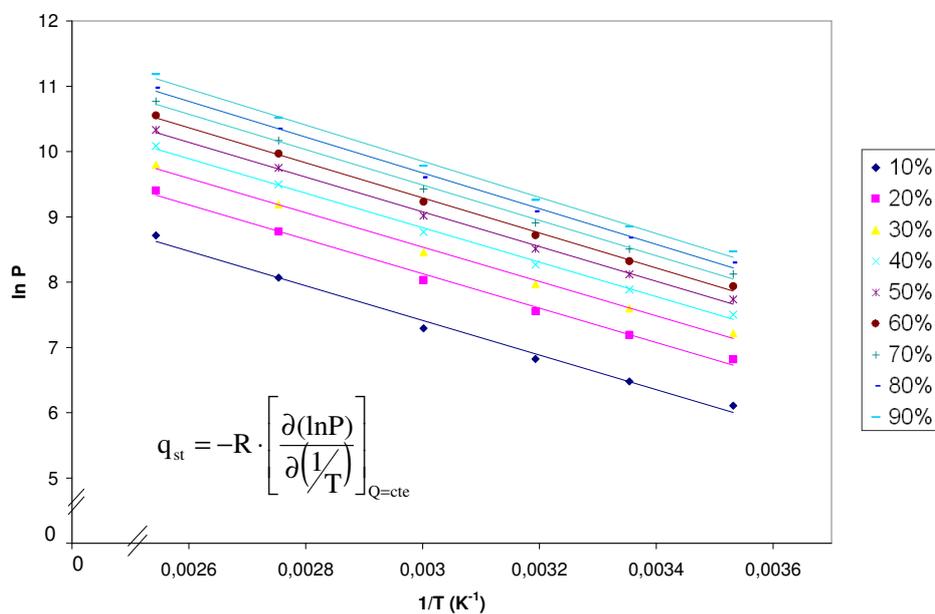


Figura 23. Representación de $\ln(P)$ en función de $1/T$ a distintos porcentajes de recubrimiento, junto a la definición del calor isostérico de adsorción.

De esta forma, a partir de las pendientes de cada una de las rectas así obtenidas se calcula el valor del calor isostérico de adsorción en función del recubrimiento, representado en la Figura 24, como el valor absoluto de la pendiente multiplicada por R , la constante universal de los gases, $8.3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

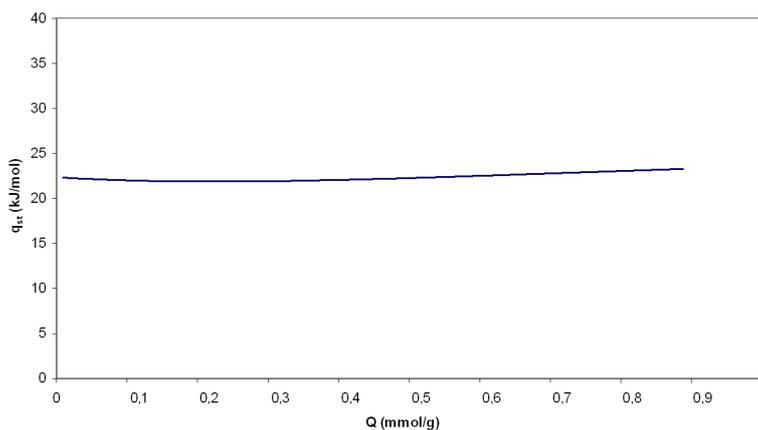


Figura 24. Calor isostérico en función del recubrimiento.

Además, extrapolando a $Q=0$ se puede conocer el valor del calor isostérico a recubrimiento cero $q_{st,0}$. El valor de éste coincide con el calculado a partir de las constantes de Henry obtenidas del ajuste mediante la ecuación de virial, tal y como se muestra en la Figura 25, aplicando la Ecuación 18, mostrada en la Figura, en este caso con un valor de 22 kJ/mol.

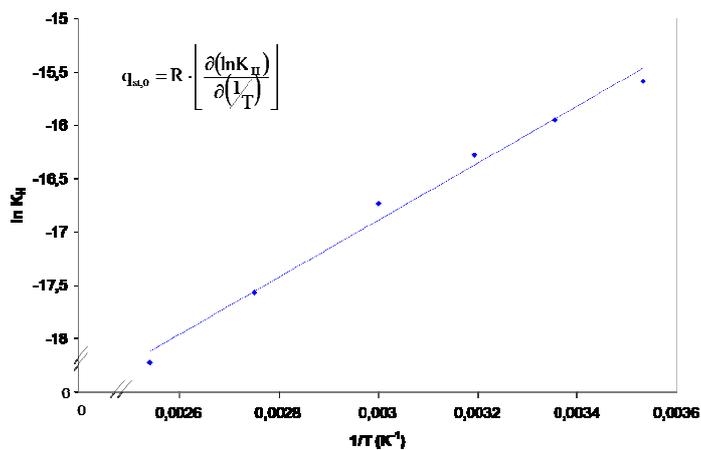


Figura 25. Representación de $\ln K_H$ en función de $1/T$.

4.1.3 Elección del modelo de ajuste de las cinéticas

A lo largo del desarrollo del presente trabajo se ha hecho un esfuerzo importante en la elección del modelo que fuese capaz de describir la cinética de adsorción. Una vez se ha calculado el valor de D_c/r_c^2 mediante alguno de los métodos descritos, se emplea éste en la expresión de los 20 primeros términos de la ecuación de Crank (Ecuación 21) para comprobar si el ajuste es bueno. A continuación, en la Figura 26, se muestran los ajustes de la cinética de adsorción obtenidos mediante los modelos descritos en el Apartado 1.3.2, para un caso general.

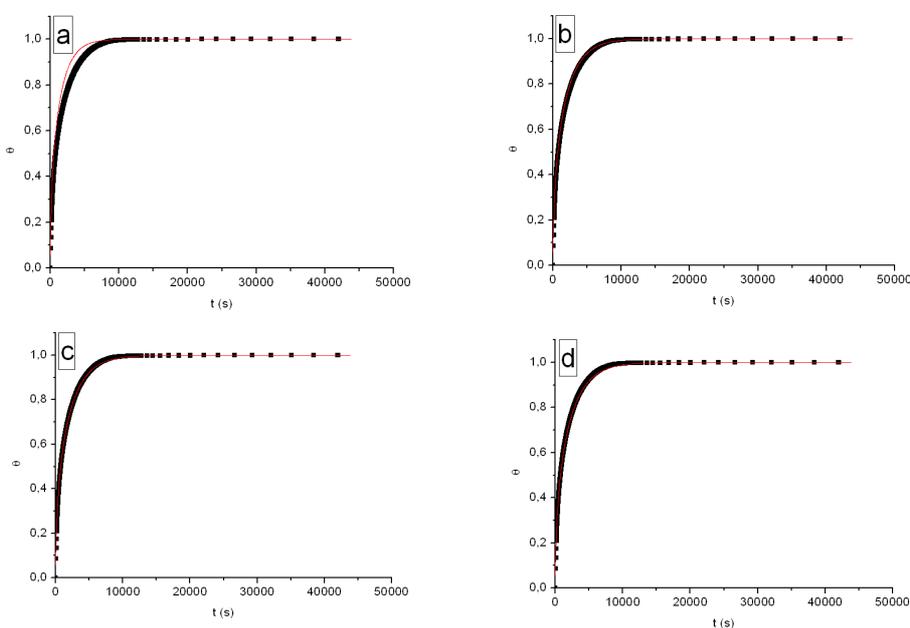


Figura 26. Ajustes a la cinética de adsorción. Los puntos sólidos son valores experimentales. Las líneas son ajustes mediante los modelos: a) tiempo corto, b) tiempo largo, c) tiempo de retardo, d) Levenberg–Marquardt de los 20 primeros términos del sumatorio de la ecuación de Crank.

Para valorar la bonanza de los ajustes, se emplea el error cuadrático medio (ECM), definido como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores en cada punto, siendo estos errores las diferencias entre el valor experimental y el calculado mediante el ajuste. De esta forma, tanto mejor será el ajuste cuanto menor sea el valor del ECM, ya que las diferencias entre la curva y los valores experimentales serán menores. Con esto, en la Ecuación 31 se muestra la expresión matemática que define el error cuadrático medio (ECM).

$$\text{ECM} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\theta_{\text{experimental}_i} - \theta_{\text{calculado}_i})^2}{n}} \quad \text{Ecuación 31}$$

Para el ejemplo mostrado en la Figura 26, se recogen en la Tabla 6 los valores de los parámetros D_c/r_c^2 junto con el error cuadrático medio de cada ajuste con respecto a los valores experimentales.

Tabla 6. Valores obtenidos de D_c/r_c^2 y del error cuadrático medio (ECM) para cada uno de los modelos empleados en los ajustes de la Figura 26.

Modelo	D_c/r_c^2	ECM·10 ²
Tiempo corto	$6.2 \cdot 10^{-5}$	8.3
Tiempo largo	$4.6 \cdot 10^{-5}$	2.7
Tiempo de retardo	$4.2 \cdot 10^{-5}$	1.5
Levenberg–Marquardt	$4.1 \cdot 10^{-5}$	1.3

Así, a partir de la Figura 26 y de la Tabla 6 se puede concluir que, mediante el modelo de tiempo de retardo se logra la mejor aproximación al valor de D_c/r_c^2 que describe el proceso cinético de adsorción descrito por la ecuación de Crank. En este ejemplo, y tal como se ha visto durante el desarrollo de la presente tesis, el

método de tiempo de retardo ha sido el que más se aproxima a la solución de mínimo error.

Por el contrario, los modelos de tiempo corto y de tiempo largo, debido a las simplificaciones asumidas en su planteamiento, llevan a valores de D_e/r_c^2 que no son tan precisos en la descripción del proceso cinético descrito por la ecuación de Crank. En concreto, y para este caso, mediante el modelo de tiempo corto se obtiene un valor de D_e/r_c^2 un 52% superior al óptimo, mientras que con el modelo de tiempo largo se sobreestima el valor en un 12%.

Así, a lo largo de la presente tesis se ha utilizado el ajuste basado en los 20 primeros términos de la ecuación de Crank para calcular el parámetro de difusión D_e/r_c^2 , sin aplicar ninguna de las simplificaciones, empleando el programa Origin para el ajuste de los resultados experimentales basado en el algoritmo de iteración de Levenberg–Marquardt.

4.2 Separación CO₂/CH₄ empleando zeolitas para la purificación de gas natural

4.2.1 Introducción

En este apartado se describe el estudio de diversos factores que pueden afectar a la capacidad de separación de CO₂ y CH₄ empleando zeolitas como adsorbentes. Debido a que se pretende llevar a cabo una separación por tamizado molecular se utilizaron zeolitas de poro pequeño, con poros accesibles a través de ventanas de 8 átomos de oxígeno, ya que estos diámetros están próximos a los diámetros cinéticos de ambas moléculas gaseosas, siendo éstos 3.30 y 3.82 Å para

el CO₂ y CH₄ respectivamente [169]. Así, en una primera parte se estudió la influencia que puede tener la topología de la zeolita en la separación de dióxido de carbono y metano. Para ello se emplearon zeolitas de poro pequeño puramente silíceas, para que la capacidad de adsorción de cada gas no se vea influenciada por otros factores como puedan ser la relación Si/Al o la cantidad y naturaleza de los cationes de compensación de carga.

A continuación, se estudió el efecto que tiene la relación Si/Al de la zeolita en la adsorción de CO₂ y CH₄. Debido a que el CO₂ tiene momento cuadrupolar se espera que su adsorción se vea afectada por la polaridad de la zeolita, mientras que la adsorción de CH₄, mucho más apolar, no se verá tan influida por el contenido de aluminio. Así, se determinó qué relación Si/Al optimiza la separación de ambos gases, considerando otros factores como la regenerabilidad y la capacidad de trabajo del adsorbente.

Por último, se combinó tanto la topología zeolítica como la relación Si/Al, y se utilizó una zeolita que cumplía ambos criterios para intentar encontrar un material que lleve a cabo la separación CO₂/CH₄ de una forma eficiente y selectiva.

4.2.2 Efecto de la topología zeolítica en la separación CO₂/CH₄

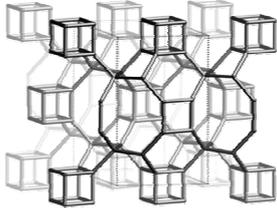
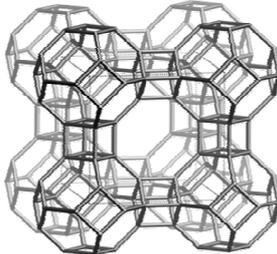
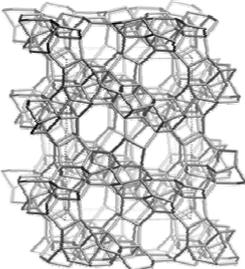
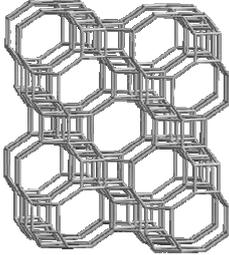
En este apartado se estudió la influencia que tiene la topología de la zeolita en la separación de CO₂ y CH₄. Para poder discernir el efecto debido exclusivamente a la topología zeolítica es necesario que los adsorbentes estudiados posean la misma composición química, con el fin de poder comparar en igualdad de condiciones. Así, se emplearon diferentes zeolitas con tamaño de poro pequeño, puesto que las moléculas a separar poseen diámetros cinéticos en ese intervalo, pero siendo todas ellas **puramente silíceas**. De este modo, se elimina el efecto que

puedan tener las distintas relaciones Si/Al, lo que conllevaría diferencias en la polaridad, el carácter hidrófobo/hidrófilo, así como en la naturaleza y cantidad de cationes de compensación de carga. Por consiguiente, las diferencias observadas en la capacidad de adsorción y selectividad de separación serán atribuibles únicamente a la topología zeolítica.

4.2.2.1 Caracterización de las zeolitas

Las zeolitas elegidas para llevar a cabo el estudio fueron ITQ-12 (ITW), ITQ-29 (LTA), ITQ-32 (IHW), y chabazita (CHA), siendo, como ya se ha comentado, todas ellas puramente silíceas (relación Si/Al= ∞). En la Tabla 7 se recogen las zeolitas empleadas, junto con una proyección tridimensional de su estructura, la dimensión de su sistema de canales, y los tamaños de poro dados por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [11]. Todas las zeolitas se catalogan dentro del grupo de zeolitas de poro pequeño, debido a que el paso a las cavidades o canales se hace a través de anillos de 8 miembros (8 MR).

Tabla 7. Zeolitas empleadas en el estudio del efecto de la topología en la purificación de gas natural.

<p style="text-align: center;">ITQ-12 (ITW)</p>  <p style="text-align: center;">Bidimensional [100] 2.4 x 5.4 Å [001] 3.9 x 4.2 Å</p>	<p style="text-align: center;">ITQ-29 (LTA)</p>  <p style="text-align: center;">Tridimensional [100] 4.1 x 4.1 Å</p>
<p style="text-align: center;">ITQ-32 (IHW)</p>  <p style="text-align: center;">Bidimensional [100] 3.5 x 4.3 Å</p>	<p style="text-align: center;">Chabazita (CHA)</p>  <p style="text-align: center;">Tridimensional Normal a [001] 3.8 x 3.8 Å</p>

La mayoría de las muestras utilizadas para este estudio se encontraban disponibles en el laboratorio de síntesis del Instituto de Tecnología Química, por lo que no fue necesario llevar a cabo su síntesis [170-172]. Únicamente fue necesario preparar la zeolita ITQ-29 (LTA), tal como se ha descrito en la parte experimental (apartado 3.2.1.1) [143].

Todas las zeolitas empleadas fueron de una elevada pureza y cristalinidad, tal y como se desprende del estudio de los difractogramas de rayos X, mostrados en

la Figura 27, que se corresponden con los descritos en la bibliografía para estas zeolitas.

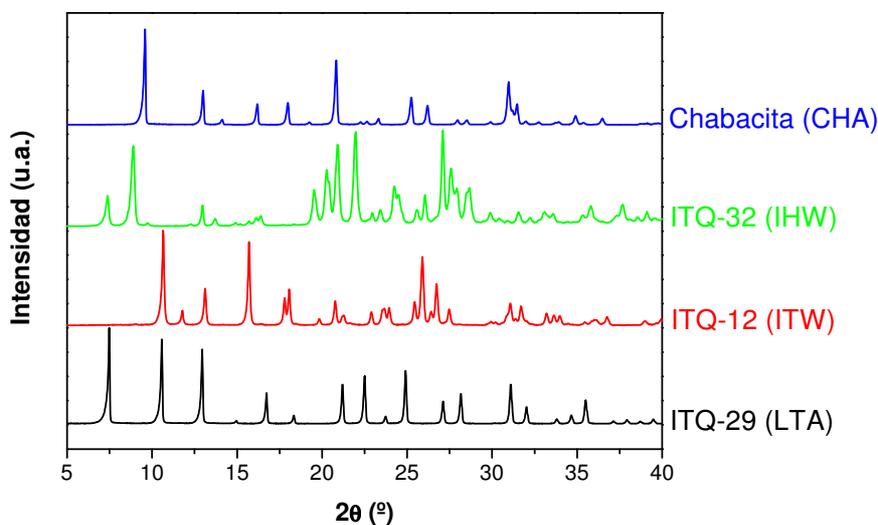


Figura 27. Difractogramas de rayos X de las muestras estudiadas.

A continuación, en la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización textural de las zeolitas, donde se determinó el volumen de microporo a partir de medidas de adsorción de nitrógeno y el diámetro de microporo mediante adsorción de argón a sus respectivas temperaturas de ebullición. Los valores del volumen de microporo obtenidos se corresponden con los descritos en la literatura para estas zeolitas, confirmando que se han obtenido los materiales con buena cristalinidad. En cuanto a los diámetros de poro obtenidos, guardan relación con los valores de los tamaños de poro dados por la IZA, ya que la medida del tamaño de poro de la zeolita ITQ-12 es la más pequeña, debido a que presenta una restricción de 2.4 Å en una de las dimensiones; y la zeolita ITQ-29 presenta el tamaño de poro más grande de las estructuras estudiadas. Cabe señalar que el valor obtenido como diámetro de poro a partir de la

adsorción de argón, cuando se trata de ventanas que dan acceso a cavidades, se ve influido por el tamaño de la cavidad. Por otro lado, las dimensiones de las ventanas reportadas en la IZA se corresponden con las aperturas a través de los átomos de oxígeno, obtenidas a partir de medidas cristalográficas, por lo que los valores no coinciden completamente con obtenidos experimentalmente mediante adsorción de argón.

Tabla 8. Propiedades texturales de las muestras estudiadas.

	Volumen de microporo ^a (cm ³ /g)	Diámetro de poro ^b (Å)
ITQ-12 (ITW)	0.18	4.8
ITQ-29 (LTA)	0.32	6.4
ITQ-32 (IHW)	0.16	5.1
Chabazita (CHA)	0.32	5.4

^aDeterminado a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno.

^bDeterminado a partir de isothermas de adsorción de argón.

4.2.2.2 Separación CO₂/CH₄

Con la finalidad de poder comparar tanto las capacidades de adsorción de CO₂ y CH₄, así como las distintas selectividades, se midieron las isothermas de adsorción de ambos gases en las cuatro zeolitas, a una temperatura de 30 °C y hasta 700 kPa de presión en el equipo gravimétrico Hiden Isochema (IGA, *Intelligent Gravimetric Analyser*). En la Figura 28 se muestran las isothermas obtenidas.

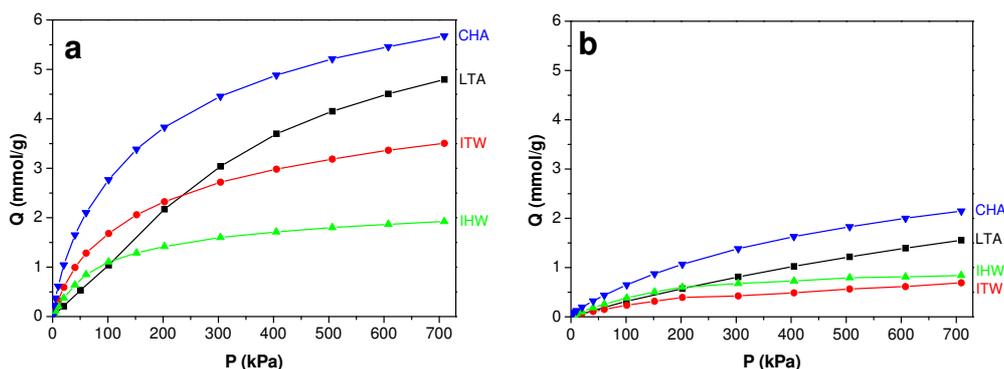


Figura 28. Isothermas de adsorción a 30 °C de a) CO_2 , y b) CH_4 en distintas zeolitas puramente silíceas.

En ella se observa que las capacidades de adsorción de CO_2 a 30 °C y 700 kPa siguen el orden:

$$\text{Chabazita (CHA)} > \text{ITQ-29 (LTA)} > \text{ITQ-12 (ITW)} > \text{ITQ-32 (IHW)}$$

$$5.7 \text{ mmol/g} \quad 4.8 \text{ mmol/g} \quad 3.5 \text{ mmol/g} \quad 1.9 \text{ mmol/g}$$

En cuanto a la adsorción de CH_4 , se observó que la zeolita ITQ-12 adsorbió una menor cantidad que la zeolita ITQ-32, quedando el orden como sigue:

$$\text{Chabazita (CHA)} > \text{ITQ-29 (LTA)} > \text{ITQ-32 (IHW)} > \text{ITQ-12 (ITW)}$$

$$2.1 \text{ mmol/g} \quad 1.5 \text{ mmol/g} \quad 0.8 \text{ mmol/g} \quad 0.7 \text{ mmol/g}$$

Por otro lado, se calculó la selectividad como el cociente de los moles adsorbidos de CO_2 entre los moles adsorbidos de CH_4 , y se estudió su variación con la presión. Debido a que la zeolita ITQ-12 (ITW) presenta la menor afinidad por el metano, y tal como se muestra en la Figura 29, esta zeolita presenta la mayor selectividad a la adsorción de CO_2 frente a CH_4 en todo el intervalo de presión estudiado, presentando un valor máximo de 9.2 alrededor de 40 kPa. En todos los casos la selectividad decae con el aumento de la presión. Así, se observó que la ITQ-12 presentó un valor de selectividad de 7.2 a 100 kPa, y un valor de 5 a una

presión de 700 kPa, siendo éste un valor lo suficientemente elevado como para tener interés desde el punto de vista aplicado [173].

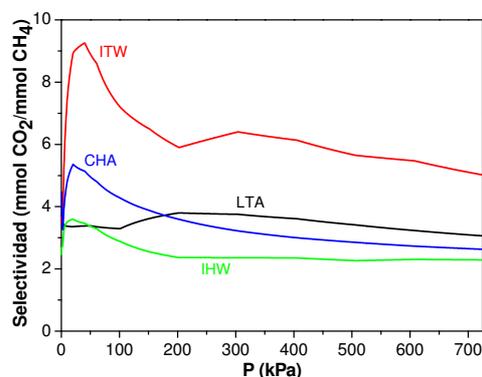


Figura 29. Selectividad al CO_2 frente al CH_4 a $30\text{ }^\circ\text{C}$ de las distintas zeolitas puramente silíceas estudiadas.

Además, la forma de las isotermas mostradas en la Figura 28a ya indica que existe una de la distinta interacción entre las zeolitas y el CO_2 , ya que la afinidad con el adsorbato será tanto mayor cuanto más pegada vaya la isoterma al eje vertical de ordenadas. Una forma de cuantificar esta interacción gas-sólido y poder comparar entre distintos adsorbentes es mediante el calor isostérico de adsorción. Por ello, se calculó el calor isostérico de adsorción de CO_2 en cada una de las zeolitas puramente silíceas de poro pequeño elegidas en este estudio, tras ajustar las isotermas medidas a 10, 25, 40 y $60\text{ }^\circ\text{C}$ mediante una ecuación de virial de cuarto orden y utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron, tal y como se describe en el apartado 4.1.2.

En la Figura 30 se muestra la variación del calor isostérico de adsorción de CO_2 (q_{st}) en función de la cantidad adsorbida (Q) para las zeolitas chabazita (CHA), ITQ-12 (ITW), ITQ-32 (IHW) e ITQ-29 (LTA), todas ellas puramente silíceas. Aquí se puede comprobar que los datos obtenidos son coherentes con la

forma de las isothermas de la Figura 28a, ya que las zeolitas cuyas isothermas van más próximas al eje vertical presentan un mayor calor de adsorción de CO_2 a bajo recubrimiento. Con esto, el calor isostérico de adsorción a recubrimiento cero ($q_{st,0}$) de CO_2 en las zeolitas estudiadas sigue el orden: chabazita (CHA) > ITQ-12 (ITW) > ITQ-32 (IHW) > ITQ-29 (LTA).

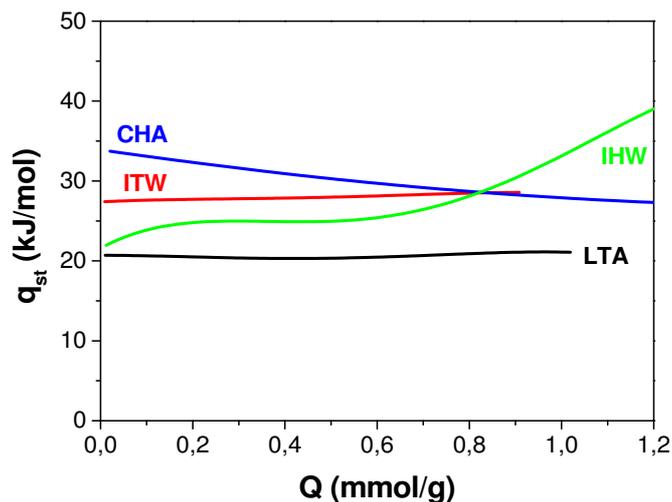


Figura 30. Calor isostérico de adsorción (q_{st}) frente a la cantidad de CO_2 adsorbida (Q), para zeolitas puramente síliceas de poro pequeño.

De esta forma se comprobó que la topología zeolítica tiene un efecto muy marcado en la capacidad de adsorción y separación de CO_2 y CH_4 . De entre las zeolitas analizadas, la ITQ-12 presentó el mejor valor de selectividad para dicha separación en todo el intervalo de presiones estudiado. Este hecho se atribuye a que la zeolita ITQ-12 posee cavidades de menor tamaño, lo que favorece su capacidad para actuar como tamiz molecular. Para completar el estudio, se procedió a realizar un análisis calorimétrico más detallado empleando ITQ-12 como adsorbente.

4.2.2.3 ITQ-12. Calor de adsorción

Con la finalidad de hacer un estudio más detallado de la adsorción de CO_2 y CH_4 por parte de la zeolita ITQ-12, se calculó el calor isostérico asociado a la adsorción de ambos gases, a partir de las isothermas obtenidas a distintas temperaturas. En este caso se utilizó el equipo volumétrico ASAP 2010, debido a su elevada resolución hasta 100 kPa de presión. En la Figura 31 se representan las isothermas obtenidas. En dicha Figura, se representa cada temperatura en un color; mientras que la adsorción de CO_2 se representa con símbolos llenos, se usan símbolos vacíos para la adsorción de CH_4 .

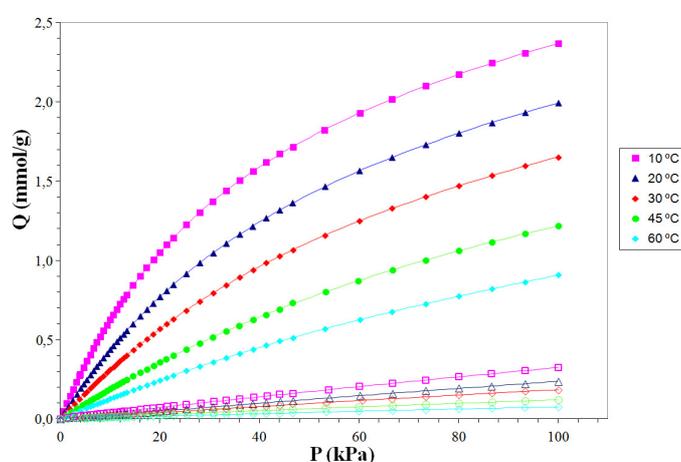


Figura 31. Isothermas de adsorción de CO_2 y CH_4 en la zeolita ITQ-12 pura sílice. Cada color representa una temperatura. Los símbolos llenos se corresponden con la adsorción de CO_2 y los vacíos con CH_4 . Las líneas son ajustes realizados mediante el modelo de virial.

Cada una de las isothermas se ajustó mediante la ecuación de virial de cuarto orden, representado como líneas continuas en la Figura 31. Como se observa, el ajuste es bueno, lo que permitió calcular el calor isostérico mediante interpolación y aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ver Ecuación 17). Así, en la

Figura 32 se representa la evolución del calor isostérico de adsorción (q_{st}) de CO_2 y CH_4 con el recubrimiento (Q) en la zeolita puramente silíceo ITQ-12. Debido a que la capacidad de adsorción de metano es baja, el calor isostérico únicamente puede representarse en un intervalo reducido de recubrimiento. Así, para mayor claridad, se representa el calor isostérico de adsorción de CH_4 en el recuadro interior de la Figura.

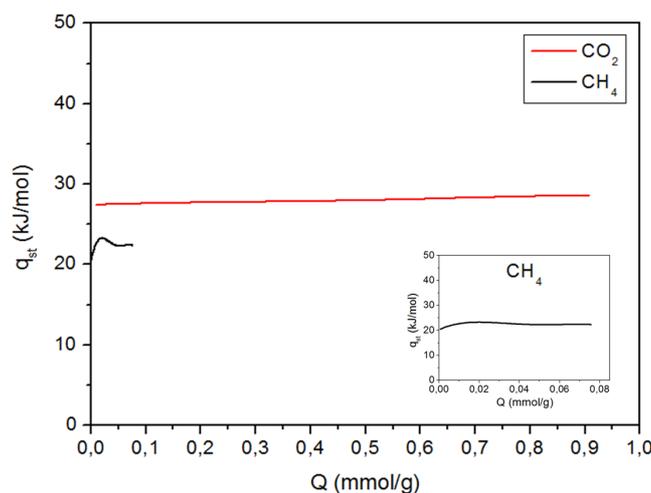


Figura 32. Variación del calor isostérico de adsorción con la cantidad de CO_2 o CH_4 adsorbido en la zeolita ITQ-12.

De los resultados obtenidos en la Figura 32 se puede asegurar que la zeolita ITQ-12 presenta una mayor afinidad por el CO_2 , ya que el calor desprendido en su adsorción, y por lo tanto, su interacción es mayor que en el caso de la adsorción de CH_4 . Esto es debido al efecto de confinamiento y llenado de los poros zeolíticos con el CO_2 , mientras que el CH_4 , debido a su mayor tamaño, se ve muy impedido para difundir a través de los poros de la zeolita.

Se completó el estudio de adsorción de CO_2 en la zeolita puramente silíceo ITQ-12 mediante medidas calorimétricas, llevadas a cabo en el equipo TG-DSC

Sensys Evo de Setaram. Para ello se desgasificaron unos 35 mg de muestra a 400 °C y en flujo de helio (30 ml/min). A continuación, y tras enfriar la muestra hasta 30 °C, se pasó un flujo de CO₂ (10 ml/min) en helio (20 ml/min) a presión atmosférica, lo que equivale a una presión parcial de CO₂ de 33.33 kPa. Se midió la evolución con el tiempo del peso de la muestra y del flujo de calor asociado a la adsorción. De esta forma se puede conocer el calor liberado en el proceso de adsorción mediante integración del flujo de calor frente al tiempo. En la Figura 33 se muestran los datos obtenidos para la adsorción de CO₂ en la zeolita ITQ-12 en las condiciones descritas.

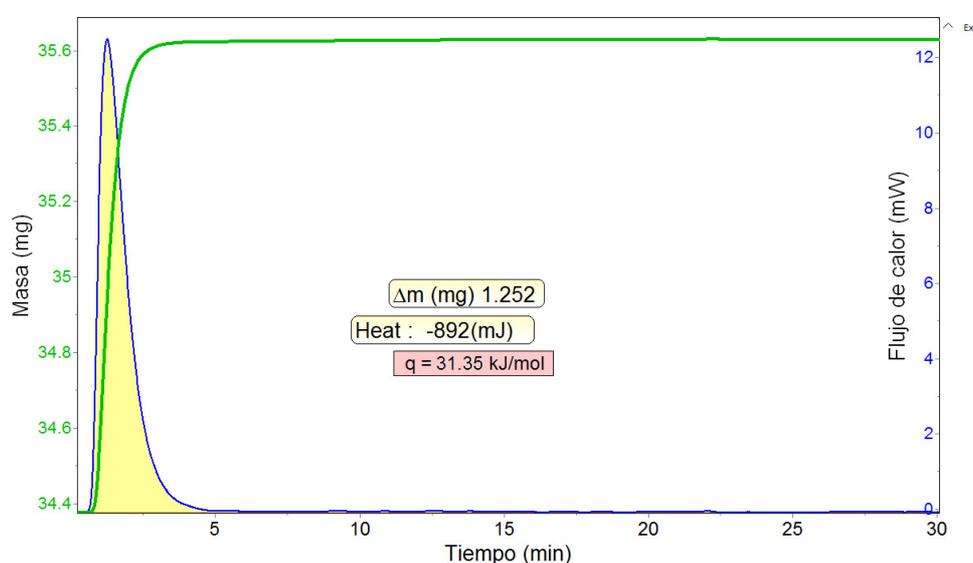


Figura 33. Evolución con el tiempo del peso y del flujo de calor asociados a la adsorción de CO₂ en la zeolita ITQ-12 a 30 °C, en flujo de He/CO₂=20/10 y 100 kPa de presión.

Tal y como se indica en la Figura, se desprendieron 892 mJ (con signo negativo por tratarse de un proceso exotérmico, hacia arriba desde el eje de abscisas) en la adsorción de 1.252 mg de CO₂, lo que equivale a 31.35 kJ/mol, para

una cantidad adsorbida de 0.83 mmol/g. El valor del calor liberado en la adsorción de CO₂ obtenido en el calorímetro Sensys Evo es muy cercano al calculado a partir del ajuste de las isotermas y mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron, ya que para el mismo recubrimiento de 0.83 mmol/g se calculó que se liberan 28.51 kJ/mol en la adsorción de CO₂, tal y como se mostró en la Figura 32.

Además, en las condiciones de medida (30 °C y una presión parcial de CO₂ de 33.33 kPa) el valor de la cantidad adsorbida de CO₂ en mmol/g medido con el equipo volumétrico ASAP 2010 es prácticamente coincidente con el obtenido en el equipo gravimétrico TG-DSC, tal y como se muestra en la Figura 34, lo que evidencia la exactitud de las medidas.

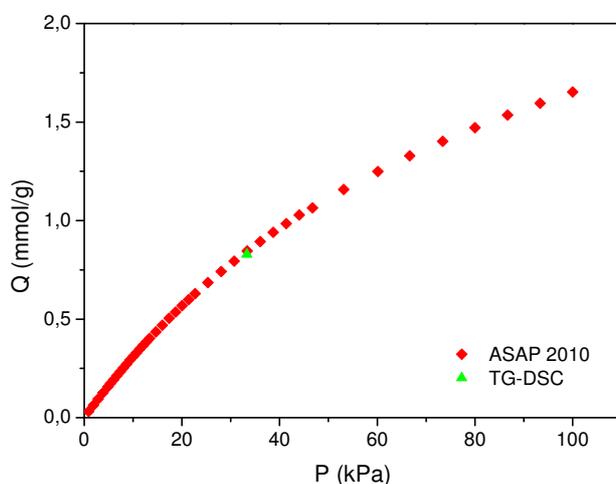


Figura 34. Isotherma de adsorción de CO₂ en la zeolita ITQ-12 a 30 °C. En rojo se representan los datos obtenidos con el equipo volumétrico ASAP 2010, y en verde el punto obtenido con el TG-DSC.

Por otro lado, se hizo un estudio similar para la adsorción de CH₄ en el equipo TG-DSC. Sin embargo, debido a que el metano prácticamente no se adsorbe, no se pudo calcular el calor liberado por mol adsorbido, ya que el error

asociado al calcular dicha relación es muy grande y no proporciona valores razonables. Así, una vez más, se deja patente la elevada selectividad que presenta la zeolita puramente silíceo ITQ-12 hacia el CO₂ frente al CH₄.

4.2.2.4 Conclusiones

Así, se puede concluir del estudio del efecto de la topología zeolítica en la capacidad de separación de CO₂ y CH₄, a partir de las isothermas de adsorción en las zeolitas puramente silíceas de poro pequeño ITQ-12, ITQ-29, ITQ-32 y chabazita que, a pesar de que la composición de las zeolitas sea la misma, existen diferencias en la selectividad obtenida para dicha separación, siendo la zeolita ITQ-12 la que presenta mayor selectividad de entre todas ellas. Este hecho se atribuye a que, aunque todas las zeolitas se engloban en el grupo de poro pequeño, la ITQ-12 posee las cavidades de menor tamaño, haciendo que tenga la mayor capacidad para actuar como tamiz molecular, maximizando las interacciones zeolita-CO₂ frente a CO₂-CO₂, existentes en cavidades de mayor volumen.

Por otra parte, se puede concluir que las zeolitas de poro pequeño, con un tamaño de apertura de poro cercano a los diámetros cinéticos del CO₂ y el CH₄, son buenas candidatas para llevar a cabo la separación de estos gases por adsorción debido a su capacidad para comportarse como tamices moleculares.

4.2.3 *Control de la polaridad de la zeolita LTA para llevar a cabo la separación CO₂/CH₄*

Una vez identificada la estructura zeolítica que da mejor selectividad CO₂/CH₄, el siguiente paso fue llevar a cabo un estudio de la influencia del contenido en aluminio de la zeolita en la separación CO₂/CH₄, puesto que es

conocido que una mayor polaridad del adsorbente favorece la adsorción del CO_2 [174]. Debido a que el momento cuadrupolar del CO_2 es más elevado que el del CH_4 [175] se espera que su adsorción se vea más influenciada por la polaridad del adsorbente. Sin embargo, la zeolita ITQ-12, con la que se obtiene la mejor selectividad CO_2/CH_4 , no se puede sintetizar incorporando aluminio en cantidades significativas en su composición, por lo que se eligió la zeolita LTA, que da buenos resultados en el intervalo de las altas presiones (ver Figura 29) y, además, presenta la ventaja de poderse sintetizar en todas las composiciones en cuanto a contenido de aluminio, abarcando desde relación Si/Al igual a 1 hasta infinito.

Por tanto, se prepararon muestras de zeolitas con estructura LTA de distinta relación Si/Al, siendo éstas 30, 5, 3.5 y 2, tal como se describió en la parte experimental. Además se compararon con la muestra puramente silíceo (ITQ-29, de relación $\text{Si/Al}=\infty$) y una muestra de zeolita LTA comercial, de relación $\text{Si/Al}=1$.

Para la identificación de las muestras se usó el código LTA seguido de su relación Si/Al. Así, se identificó como LTA-SiO₂ a la muestra puramente silíceo, Si-ITQ-29; mientras que las muestras LTA-30, LTA-5, LTA-3.5, LTA-2, LTA-1 corresponden con las relaciones Si/Al de 30, 5, 3.5, 2 y 1, respectivamente.

4.2.3.1 Caracterización textural de las zeolitas LTA

En primer lugar, se comprobó la pureza, cristalinidad e integridad de las muestras estudiadas tras el proceso de calcinación mediante difracción de rayos X, obteniéndose los difractogramas mostrados en la Figura 35. Como se puede observar, las muestras conservan su elevada cristalinidad tras el proceso de eliminación del agente director de estructura y, efectivamente, las muestras sintetizadas y calcinadas poseen la estructura LTA sin impurezas. Se puede

apreciar el desplazamiento de los picos, especialmente a ángulo alto, hacia ángulos más bajos debido al aumento del volumen de la celda unidad de la estructura LTA, que es consecuencia de la mayor longitud del enlace Al-O que del enlace Si-O.

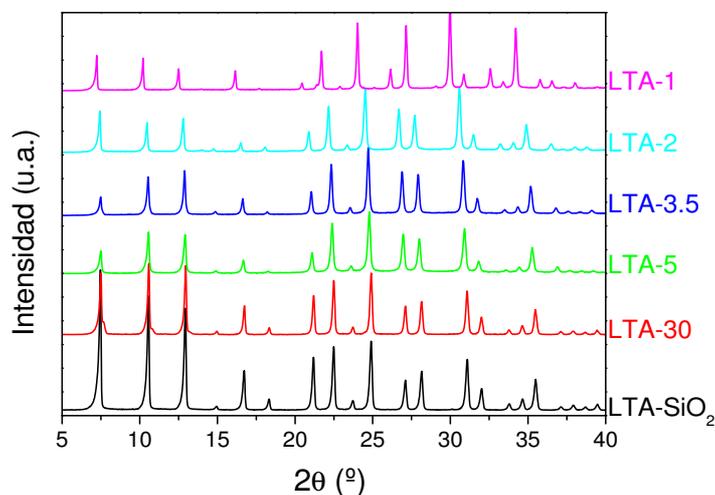


Figura 35. Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas de zeolita LTA con distinta relación Si/Al.

Se determinó tanto el volumen de microporo como el área BET de las zeolitas LTA de distinta relación Si/Al aquí estudiadas mediante adsorción de nitrógeno a -196 °C. Por otro lado, la relación Si/Al se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo. En la Tabla 9 se muestra la relación Si/Al, así como el volumen de microporo y el área BET de las zeolitas LTA estudiadas.

Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas LTA.

Muestra	Si/Al	S _{BET} (m ² /g)	V _{microporo} (cm ³ /g)
LTA-SiO ₂	∞	695	0.32
LTA-30	30	628	0.30
LTA-5	5	654	0.27
LTA-3.5	3.5	642	0.30
LTA-2	1.9	583	0.28
LTA-1	1	a	a

^a No se pudo determinar ya que el N₂ no accede a la porosidad de la zeolita debido al elevado contenido en Na⁺.

Tal como se observa en la Tabla todas las muestras presentan valores de volumen de microporo elevados, en torno a 0.3 cm³/g, a excepción de la zeolita LTA-1 en la que no se adsorbe N₂ a -196 °C. Este hecho se debe al elevado contenido en cationes de compensación de carga (Na⁺) que ocupan el espacio poroso e impiden el acceso del N₂ a la porosidad. Los valores obtenidos para el resto de zeolitas confirman su buena cristalinidad.

En cuanto a los resultados de análisis químico, se puede concluir que las relaciones Si/Al obtenidas en los sólidos son muy cercanos a los valores esperados.

Se completó la caracterización de las muestras de zeolitas LTA con distinta relación Si/Al mediante microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de determinar el tamaño y morfología de los cristales zeolíticos. En la Figura 36 se muestran las micrografías obtenidas, mostrándose a los mismos aumentos para facilitar su comparación. Como se puede observar, hay notables diferencias en cuanto al tamaño de cristal, siendo las de mayor tamaño, en torno a 3 μm, las zeolitas con relaciones Si/Al de infinito, 30 y 1, si bien los cristales de esta última están más agregados. Se puede distinguir la morfología cúbica típica de la estructura LTA, especialmente en las zeolitas con mayor tamaño de cristal. Por otro

lado, el tamaño de cristal de la muestra LTA-5 es significativamente más pequeño, en torno a $0.4\ \mu\text{m}$. La zeolita con relación Si/Al igual a 2 tiene un tamaño de cristal muy homogéneo de alrededor de $1\ \mu\text{m}$, mientras que la muestra LTA-3.5 es muy irregular en tamaño, además de presentar una alta agregación cristalina.

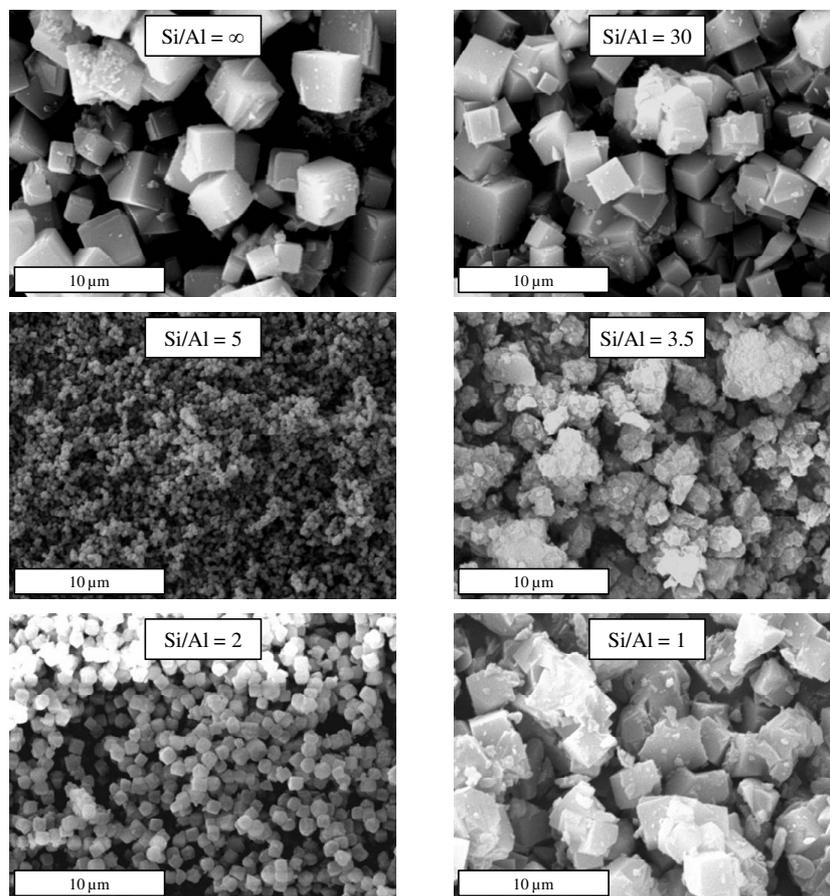


Figura 36. Micrografías SEM de las zeolitas LTA de distinta relación Si/Al.

4.2.3.2 Adsorción de CO₂

Para el desarrollo de este apartado se midieron las isothermas de adsorción tanto en el intervalo de bajas presiones (desde 1×10^{-2} hasta 100 kPa) empleando el equipo de alta resolución Micromeritics ASAP 2010, como isothermas a alta presión (desde 0.1 hasta 500 kPa) en la termobalanza Hiden Isochema (IGA).

En la Figura 37a se muestran las isothermas de alta resolución correspondientes a la adsorción de CO₂ sobre las diferentes zeolitas LTA medidas a 30 °C y hasta 100 kPa. En este caso las isothermas se representan en escala logarítmica, con el fin de facilitar la comparación de la cantidad adsorbida a bajo recubrimiento.

En la Figura 37b se muestran las isothermas de adsorción de CO₂ a elevada presión, hasta 500 kPa, medidas en la termobalanza IGA. Se puede observar que la capacidad de adsorción de las zeolitas LTA aumenta con el contenido en aluminio, alcanzando un máximo cuando la relación Si/Al es igual a 2. Sin embargo, la capacidad de adsorción disminuye si se aumenta más la cantidad de aluminio. Este fenómeno se atribuye al creciente volumen ocupado por los cationes sodio en posiciones extrarred que compensan la carga del aluminio, y la consiguiente disminución del volumen de microporo.

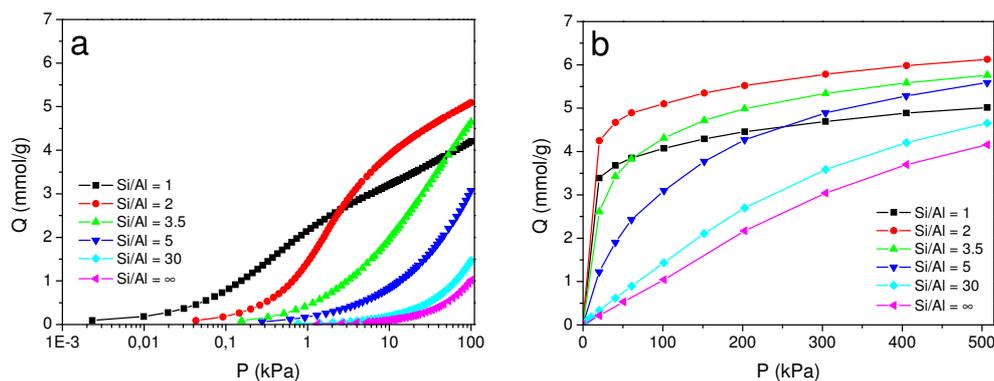


Figura 37. Isotermas de adsorción de CO₂ a 30 °C en los intervalos de (a) baja presión y (b) alta presión en zeolitas LTA con distinta relación Si/Al.

Además, atendiendo a la forma de las isotermas a baja presión recogidas en la Figura 37a se puede observar que, efectivamente, la afinidad del CO₂ por el material zeolítico aumenta con la cantidad de aluminio, ya que las isotermas están más próximas al eje Y siguiendo estrictamente el orden creciente de la relación Si/Al. Así, a bajo recubrimiento, fijándonos en el valor de 1 mmol/g, por ejemplo, se observa que la presión requerida para llegar a ese nivel de llenado aumenta con la relación Si/Al. Este comportamiento significa inequívocamente que la interacción entre las moléculas de CO₂ y la zeolita aumenta con el contenido en aluminio. Además, hasta 100 kPa la capacidad de adsorción aumenta con el contenido en aluminio, con excepción de la muestra comercial NaA (Si/Al=1) donde, debido a la elevada cantidad de cationes Na⁺, podría verse restringido el acceso del CO₂.

Por otro lado, esta afirmación puede ser cuantificada a partir del valor del calor isostérico de adsorción, calculado según se describe en el apartado 1.2.3. Con el fin de poder calcular el calor isostérico es necesario medir las isotermas a varias temperaturas, siendo 0, 10 y 30 °C las temperaturas elegidas para ello. Las

isotermas de adsorción de CO₂ fueron medidas en el equipo volumétrico ASAP 2010, ya que ofrece una mayor resolución. Para el ajuste de las isotermas se empleó el modelo de virial hasta la cuarta potencia, debido a que es el que mejor se ajusta a la curva de adsorción. Así, en la Figura 38 se muestra la variación del calor isostérico de adsorción (q_{st}) con la cantidad de CO₂ adsorbido (Q), para las zeolitas estudiadas a lo largo de este apartado.

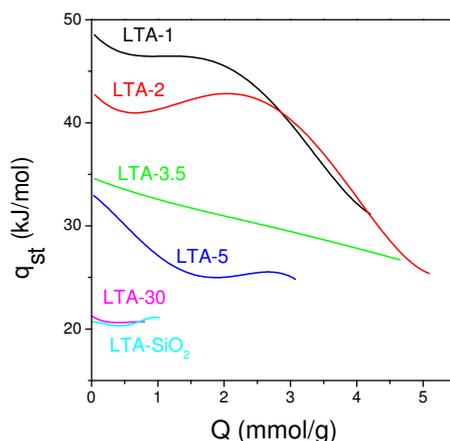


Figura 38. Calor isostérico de adsorción (q_{st}) frente a la cantidad de CO₂ adsorbida (Q), para zeolitas LTA de diferente relación Si/Al.

Como se puede observar, el valor del calor isostérico a recubrimiento cero ($q_{st,0}$) varía entre 20.7 kJ/mol en el caso de la zeolita puramente silíceas hasta 48.5 kJ/mol de la zeolita LTA con una relación Si/Al de 1. De esta forma, es posible correlacionar el contenido en aluminio con la energía de adsorción. Tal y como se muestra en la Figura 39, se observa que el calor isostérico de adsorción a recubrimiento cero varía linealmente con el contenido en aluminio.

Muestra	Si/Al	Al/(Al+Si)	$q_{st,0}$ (kJ/mol)
LTA-SiO ₂	∞	0.000	20.7
LTA-30	30	0.032	21.2
LTA-5	5	0.167	32.9
LTA-3.5	3.5	0.222	34.6
LTA-2	1.9	0.345	42.7
LTA-1	1	0.500	48.5

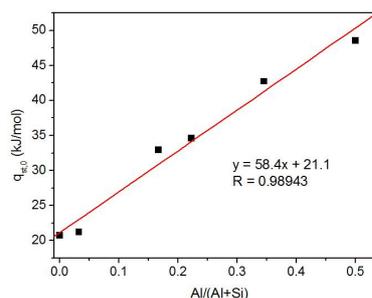


Figura 39. Variación del calor isostérico de adsorción de CO₂ a recubrimiento cero ($q_{st,0}$) con la cantidad de aluminio de las zeolitas LTA.

Asimismo, volviendo a la Figura 38, cuando se observa la variación del calor de adsorción con el recubrimiento se comprueba que sigue la tendencia creciente con el contenido en aluminio, hasta alcanzar el valor de 2.5 mmol/g, y a partir de ahí se observan distintos comportamientos en función del contenido en aluminio. Esto se debe a que a partir de este valor entran en juego diversos factores en el proceso de adsorción. Así, en el caso de la zeolita LTA puramente silíceo, se comprueba que el valor del calor isostérico de adsorción no depende del recubrimiento, con un valor entorno a 20 kJ/mol, dejando de manifiesto la elevada homogeneidad del adsorbente y la ausencia de interacciones laterales entre las moléculas del gas adsorbido [176]. La zeolita A con una relación Si/Al igual a 30 (LTA-30) tiene un comportamiento muy similar el de la zeolita puramente silíceo, ya que el contenido en aluminio es muy bajo.

Sin embargo, en el caso de las zeolitas de mayor contenido en aluminio, es decir, las de relación Si/Al de 1 y 2, el valor del calor de adsorción es mucho mayor y disminuye con el recubrimiento de CO₂ cuando éste alcanza un valor entorno a 2.5 mmol/g, lo que indica que el proceso de adsorción a bajo recubrimiento está dominado por las interacciones gas-sólido, mientras que estas

interacciones pierden importancia a medida que aumenta el recubrimiento de CO₂ y las interacciones laterales empiezan a cobrar fuerza. Además, una disminución del calor isostérico con el recubrimiento es un claro indicativo de la heterogeneidad del adsorbente, debido a que los sitios donde el calor de adsorción es mayor se llenan preferentemente a bajas presiones, mientras que los sitios donde la adsorción es menos energética se llenan a presiones mayores [177].

Por otro lado se observa que la zeolita LTA de relación Si/Al igual a 3.5 es un caso intermedio, donde el valor del calor isostérico decrece constantemente con la cantidad de CO₂ adsorbido a lo largo de la totalidad del proceso de adsorción, pero siempre con un valor significativamente superior que el correspondiente a la zeolita LTA puramente silíceica.

De un modo análogo a los descritos anteriormente, se puede deducir que la zeolita LTA con relación Si/Al de 5 presenta heterogeneidades frente a la adsorción de CO₂, ya que el valor del calor isostérico de adsorción disminuye al aumentar la cantidad de adsorbato en la superficie del sólido.

Para que un sólido adsorbente cumpla con las exigencias comerciales e industriales en un proceso de separación de gases es necesario que, además de una elevada capacidad de adsorción, posea una elevada regenerabilidad, es decir, que tenga una elevada capacidad de recuperar su porosidad durante el proceso de desorción para ser usado en ciclos sucesivos. Así, la regenerabilidad del adsorbente estará muy ligada al calor isostérico de adsorción, de modo que una baja energía de adsorción tendrá como consecuencia una elevada regenerabilidad, pero al mismo tiempo una menor capacidad de adsorción para una determinada presión de trabajo. Por el contrario, la capacidad de adsorción de un material aumenta del mismo modo que lo hace el calor de adsorción, pero la capacidad de regeneración será

menor debido a la fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Por todo ello, es necesario encontrar el valor del calor isostérico que optimiza la capacidad de adsorción y la regenerabilidad simultáneamente. En el caso de las zeolitas LTA empleadas a lo largo de este trabajo, tal y como se ha mostrado con anterioridad, es posible modular la energía de adsorción modificando la cantidad de aluminio de la zeolita y, por lo tanto, es de esperar que se pueda optimizar la capacidad de adsorción y la regenerabilidad.

Para que un adsorbente satisfaga los requerimientos impuestos por una unidad industrial de PSA debe ser capaz de llevar a cabo la adsorción a presiones moderadas por encima de la atmosférica, evitando así el costoso proceso de compresión a elevada presión; y la desorción debe tener lugar, preferentemente, a presión atmosférica y temperatura ambiente, para evitar el uso de unidades de vacío y/o sistemas de calefacción.

Llegados a este punto, es necesario definir y considerar dos nuevos parámetros, además de la capacidad de adsorción a una presión determinada:

- La **capacidad de trabajo**, que en este trabajo ha sido definida como la diferencia entre las capacidades de adsorción a 500 kPa y 100 kPa, siendo las presiones a las que se llevaría a cabo el proceso de adsorción y desorción, respectivamente.
- La **regenerabilidad**, que en este trabajo ha sido calculada como el cociente entre la capacidad de trabajo y la capacidad de adsorción a 500 kPa, expresada como porcentaje.

Así, se obtuvieron los valores de capacidad de trabajo y regenerabilidad de las diferentes muestras de zeolita LTA con distinta relación Si/Al a partir de las

isotermas de adsorción de CO₂ medidas a 30 °C y hasta 500 kPa, recogidas en la Figura 37b. De este modo, en la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 10. Capacidad de adsorción de CO₂, capacidad de trabajo y regenerabilidad calculado para las zeolitas LTA de distinta relación Si/Al a partir de las isotermas de adsorción.

Muestra	Capacidad de adsorción ^a (mmol/g)	Capacidad de trabajo ^b (mmol/g)	Regenerabilidad ^c (%)
LTA-SiO ₂	4.2	3.1	75
LTA-30	4.7	3.2	69
LTA-5	5.6	2.5	45
LTA-3.5	5.8	1.4	25
LTA-2	6.1	1.0	17
LTA-1	5.0	0.8	16

^aCapacidad de adsorción medida a 500 kPa y 30 °C. ^b(Capacidad a 500 kPa - capacidad a 100 kPa). ^c(Capacidad de trabajo/capacidad de adsorción a 500 kPa)x100.

Como se ha visto anteriormente, la capacidad de adsorción de CO₂ a 500 kPa aumenta con el contenido en aluminio, hasta una relación Si/Al=2, y para contenidos superiores (Si/Al=1) disminuye debido a que el volumen de poro decrece por el espacio ocupado por los cationes de compensación de carga.

Sin embargo, tanto la capacidad de trabajo como la regenerabilidad disminuyen conforme aumenta la cantidad de aluminio debido a la fuerte interacción del CO₂ con las zeolitas de carácter polar, por lo que se dificulta su desorción. Así, se puede concluir que las zeolitas LTA con una relación Si/Al igual o superior a 5 presentan los valores más altos de capacidad de trabajo con buena regenerabilidad y manteniendo una elevada capacidad de adsorción de CO₂, por lo que pueden ser buenas candidatas para ser empleadas como adsorbentes en unidades PSA.

4.2.3.3 Adsorción de CH₄

Una vez determinados los datos de adsorción de CO₂, es necesario conocer los parámetros de adsorción de metano si se pretende utilizar el material adsorbente para la separación de mezclas CO₂/CH₄. Así, a continuación se muestran los resultados obtenidos del estudio de las isothermas de adsorción de metano sobre muestras de zeolita LTA con distinto contenido en aluminio.

Siguiendo la misma metodología empleada previamente, en la Figura 40 se muestran las isothermas de adsorción de CH₄ medidas a 30 °C, tanto empleando el equipo volumétrico de alta resolución hasta 100 kPa, como el equipo gravimétrico hasta alcanzar una presión de 500 kPa. Como se puede observar, se ha mantenido la misma escala en el eje Y que la empleada para las isothermas de adsorción de CO₂ con el fin de facilitar la comparación. En el caso del CH₄, se comprueba que la capacidad de adsorción aumenta con la cantidad de aluminio y la forma recta de las isothermas pone de manifiesto que el proceso de adsorción de CH₄ por zeolitas LTA por debajo de 100 kPa se encuentra regido por la ley de Henry. La cantidad de CH₄ adsorbida a 500 kPa varía desde 1.38 mmol/g para la zeolita LTA puramente silíceo hasta 2.18 mmol/g en el caso de la zeolita de relación Si/Al igual a 1, siendo estos valores inferiores a los correspondientes a la adsorción de CO₂, por lo que se demuestra, tal y como se esperaba, que las zeolitas LTA muestran mucha menos afinidad por el CH₄ que por el CO₂.

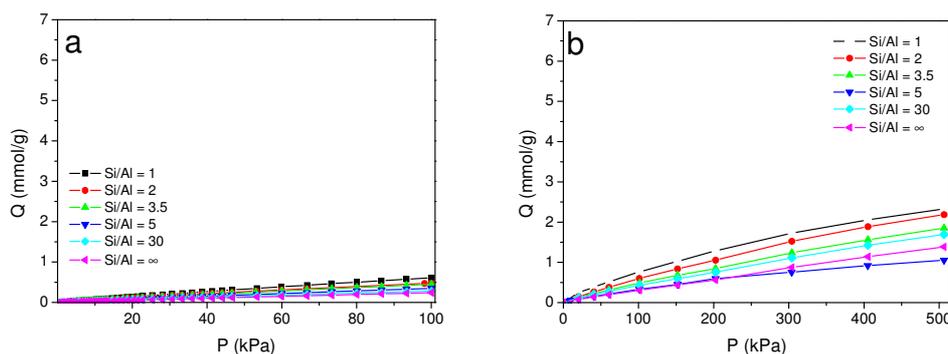


Figura 40. Isothermas de adsorción de CH_4 medidas a $30\text{ }^\circ\text{C}$ en los intervalos de (a) baja presión y (b) alta presión empleando zeolitas LTA con distinta relación Si/Al.

Para el cálculo del calor isostérico en función del recubrimiento se usaron las isothermas medidas a 0 , 10 y $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta 100 kPa en el equipo volumétrico de alta resolución, ajustadas mediante el modelo de virial. Así, en la Figura 41 se muestra la variación del calor isostérico de adsorción (q_{st}) con la cantidad de CH_4 adsorbido (Q), para las zeolitas LTA de distinta relación Si/Al empleadas. El valor del calor isostérico de adsorción evidencia, una vez más, la menor afinidad de las zeolitas LTA por el CH_4 , comparada con el CO_2 .

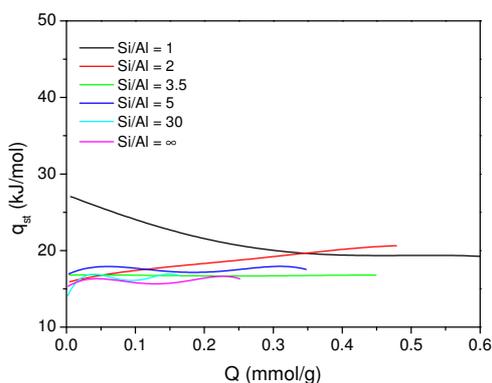


Figura 41. Calor isostérico de adsorción (q_{st}) frente a la cantidad de CH_4 adsorbida (Q), para zeolitas de diferente relación Si/Al.

Por otro lado, se determinó el calor isostérico a recubrimiento cero ($q_{st,0}$) por extrapolación, y en la Figura 42 se relacionó con la cantidad de aluminio de las distintas zeolitas LTA. El valor del calor isostérico a recubrimiento cero toma valores próximos a 17 kJ/mol para todas las zeolitas estudiadas, con excepción de la zeolita LTA-1 cuyo valor es de 27 kJ/mol, si bien al calor de adsorción decae al mismo valor que el resto de zeolitas a medida que aumenta la cantidad de CH_4 adsorbido. Este hecho se atribuye a la elevada cantidad de cationes sodio en las cavidades de la zeolita LTA con relación Si/Al igual a 1, que podrían ser capaces de inducir polaridad en la molécula de CH_4 y aumentar de este modo la capacidad de adsorción.

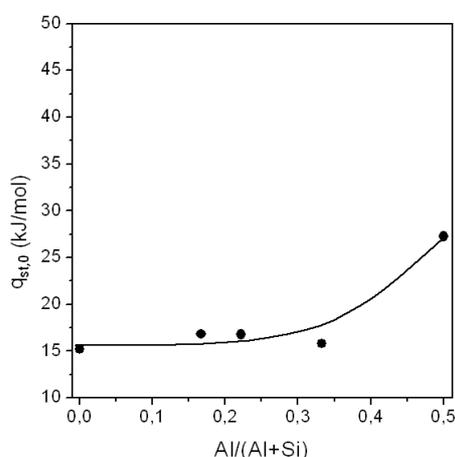


Figura 42. Variación del calor isostérico de adsorción de CH_4 a recubrimiento cero ($q_{st,0}$) con la cantidad de aluminio de las zeolitas LTA.

4.2.3.4 Separación CO_2/CH_4

A partir de los resultados obtenidos en las isothermas de CO_2 y CH_4 , es posible obtener un análisis cuantitativo de la influencia del contenido en aluminio de las zeolitas LTA sobre la adsorción selectiva de CO_2 con respecto a CH_4 . Dicho

análisis se realizó a partir del estudio del factor de selectividad en el equilibrio (α) [178, 179], definido en la Ecuación 32.

$$\alpha = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{CH}_4}} \quad \text{Ecuación 32}$$

Donde Q_{CO_2} y Q_{CH_4} son las capacidades molares de adsorción en el equilibrio a una presión dada de CO_2 y CH_4 respectivamente, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de los gases puros. Así, en la Figura 43 se representa el factor de selectividad (α) y su variación con la presión para las zeolitas LTA de distinta relación Si/Al estudiadas en este apartado. El gráfico principal muestra la variación del factor de selectividad con la presión hasta un valor de 500 kPa, mientras que para el detalle incluido en la Figura se han empleado las isotermas de alta resolución medidas en el equipo volumétrico hasta 100 kPa.

Como se puede observar, la selectividad de adsorción de CO_2 frente a CH_4 toma aproximadamente el mismo valor para todas las zeolitas estudiadas a elevadas presiones, por encima de 300 kPa. Para que la utilización de un material adsorbente sea industrialmente viable en procesos de separación por adsorción debe presentar un factor de selectividad superior a 3 [173]. Como se aprecia en la Figura 43, la selectividad a CO_2 en la mezcla CO_2/CH_4 desciende al aumentar la presión debido a una mayor adsorción de CH_4 , pero las zeolitas estudiadas mantienen un valor de selectividad por encima de 3 hasta presiones de 400 kPa (LTA-3.5 y LTA-5 hasta 500 kPa), a excepción de la zeolita LTA-1, por lo que cumplen con los criterios de selectividad para ser empleadas en procesos de PSA.

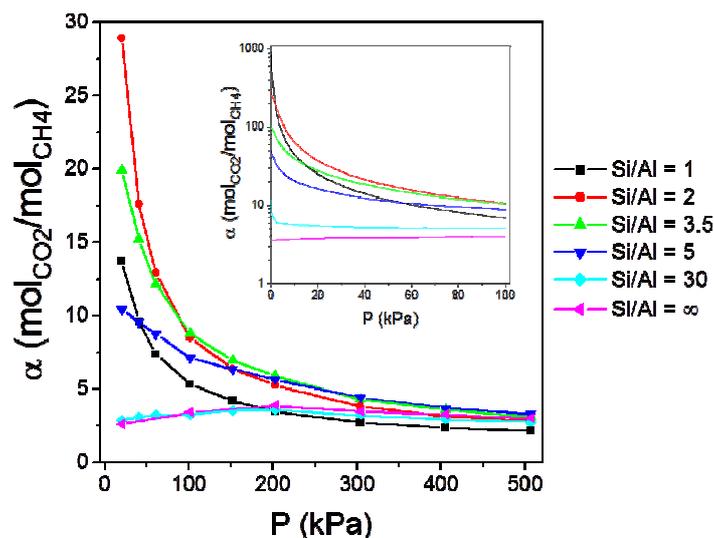


Figura 43. Factor de selectividad CO₂/CH₄ de las zeolitas LTA según su relación Si/Al, medido a 30 °C. En el detalle se muestra el intervalo de bajas presiones.

La influencia del contenido en aluminio en la selectividad para la mezcla CO₂/CH₄ se hace mucho más pronunciada a medida que aumentan las interacciones sólido-gas, y esto ocurre a bajo recubrimiento. Así, la variación del factor α calculado a bajas presiones (ver el detalle de la Figura 43) proporciona una valiosa información acerca de la capacidad de las zeolitas LTA en procesos de separación de mezclas CO₂/CH₄. De hecho, en el detalle se muestra que el valor del factor de selectividad crece de forma muy pronunciada a bajas presiones para el caso de las zeolitas LTA con elevado contenido en aluminio (zeolitas LTA-1 y LTA-2). Cabe destacar que el eje de ordenadas está en escala logarítmica para facilitar la lectura de los valores, ya que éstos alcanzan valores cercanos a 1000 a muy bajas presiones.

En el intervalo de presiones por debajo de 150 kPa, el valor del factor de selectividad (α) crece para todas las zeolitas conforme disminuye la presión, con

excepción de la zeolita LTA puramente silíceo (LTA-SiO₂) y la de relación Si/Al=30 (LTA-30), que mantiene un valor aproximadamente constante a lo largo de todo el intervalo de presiones estudiado. Además, el aumento del valor del factor α con la disminución de la presión es tanto más pronunciado cuanto mayor es el contenido en aluminio de la zeolita. Así, por ejemplo, para la zeolita LTA puramente silíceo se obtiene un factor α cercano a 3.5 prácticamente constante para todo el intervalo de presiones; mientras que con la zeolita LTA de relación Si/Al=1 se obtiene un factor de selectividad de 1271 a recubrimiento cero que decae a valores entorno a 2.5 a elevado recubrimiento. El valor del factor de selectividad a recubrimiento cero (α_0) fue calculado empleando las constantes de Henry obtenidas mediante el ajuste de las isothermas a distintas temperaturas utilizando el modelo de virial. Los valores de los factores α_0 obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Constantes de Henry obtenidas a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ y CH₄ a 0, 10 y 30 °C en zeolitas LTA de diferente relación Si/Al y el correspondiente valor del factor de selectividad a recubrimiento cero (α_0) derivado a partir de ellas.

Muestra	Constantes de Henry, K_H (mol/g·Pa) x 10 ⁸						α_0 (CO ₂ /CH ₄)		
	CO ₂			CH ₄			0	10	30
	0	10	30	0	10	30			
LTA-SiO ₂	2.6	1.8	1.0	0.6	0.5	0.3	4.5	3.9	3.5
LTA-30	6.3	4.7	2.5	0.7	0.6	0.4	8.8	8.1	6.7
LTA-5	98.4	60.6	23.4	0.9	0.7	0.4	106.8	84.0	52.6
LTA-3.5	256.1	146.7	56.3	1.1	0.8	0.5	244.1	180.9	111.5
LTA-2	1365.0	710.6	209.4	1.2	1.2	0.6	1099.0	611.5	325.7
LTA-1	7785.2	4540.0	963.1	2.5	1.7	0.8	3164.7	2650.3	1270.6

Los resultados obtenidos confirman claramente que las zeolitas LTA pueden ser empleadas de una forma efectiva en la separación de CO₂ y CH₄, y que la eficacia de esta separación tiene una gran dependencia de la cantidad de aluminio

presente en la estructura zeolítica. Así, es posible conseguir una mejor separación mediante el empleo de zeolitas de baja relación Si/Al. Sin embargo, tal y como se ha discutido a lo largo del presente capítulo, la regenerabilidad sigue la tendencia opuesta, es decir, la capacidad de regeneración de la zeolita crece a medida que aumenta la relación Si/Al, debido a una menor interacción entre la fase adsorbida y la zeolita, lo que facilita su desorción.

Por lo tanto, desde un punto de vista práctico, sería posible conseguir la separación de CO₂ y CH₄ mediante el uso combinado de unidades de adsorción con zeolitas LTA de distinta relación Si/Al, tal y como se muestra en el esquema de operación de la Figura 44. Para ello, en la primera unidad de adsorción se emplearía una zeolita puramente silíceica con un factor de selectividad moderado pero una excelente regenerabilidad, obteniéndose una corriente de CH₄ con una pureza relativamente baja. A continuación, esta corriente puede ser conducida a una segunda torre de adsorción con una zeolita de mayor contenido en aluminio, donde se reduciría la concentración de CO₂ y se obtendría una corriente enriquecida de CH₄. Por último, sería posible conseguir una corriente de CH₄ de alta pureza mediante una tercera torre de adsorción conteniendo zeolita LTA de baja relación Si/Al. Es posible regenerar el adsorbente empleando las corrientes de bajo contenido en CO₂, tal y como se indica mediante líneas discontinuas en la Figura. El uso combinado de varias torres en proceso de adsorción junto con torres en proceso de desorción haría posible trabajar en flujo semicontinuo.

El proceso de separación se puede repetir mediante recirculación de las corrientes obtenidas en el paso de desorción hasta conseguir una corriente de CH₄ con la pureza deseada. Es necesario destacar que la cantidad necesaria de

adsorbente (y por ello, el volumen de la torre de adsorción) decrece a medida que aumenta el contenido de CH_4 en la corriente.

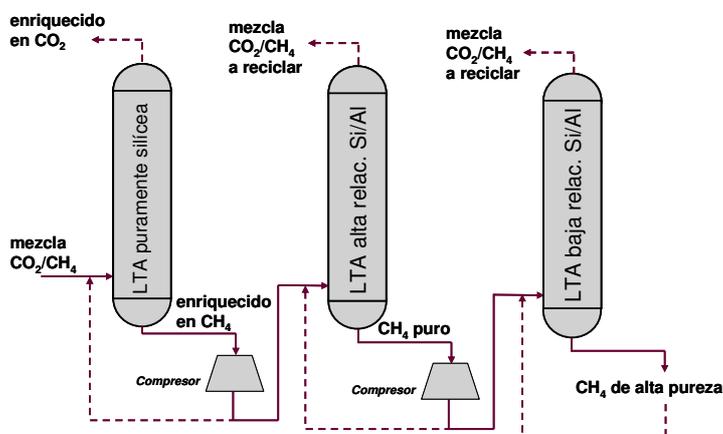


Figura 44. Esquema de operación de un sistema de separación CO_2/CH_4 por adsorción basado en zeolitas LTA de distinta relación Si/Al.

Así, a partir de los resultados mostrados, se puede afirmar que la zeolita LTA podría ser utilizada en procesos de separación CO_2/CH_4 para la mejora de la calidad del gas natural. Para validar esta afirmación, las zeolitas fueron sometidas a experimentos de separación reales de una mezcla CO_2/CH_4 en relación volumétrica 1:1, a 30 °C, presión cercana a la atmosférica, empleando He como patrón interno, y cuantificando los gases de salida por espectrometría de masas. Dichos experimentos reciben el nombre de curvas de ruptura, y la metodología seguida está detallada en apartado de experimentación. Las curvas de ruptura de los experimentos de separación de CO_2/CH_4 de las zeolitas LTA-1, LTA-3.5, LTA-5 y LTA- SiO_2 se muestran en la Figura 45, en las que aparecen los flujos de los gases a la salida de la columna de adsorbente.

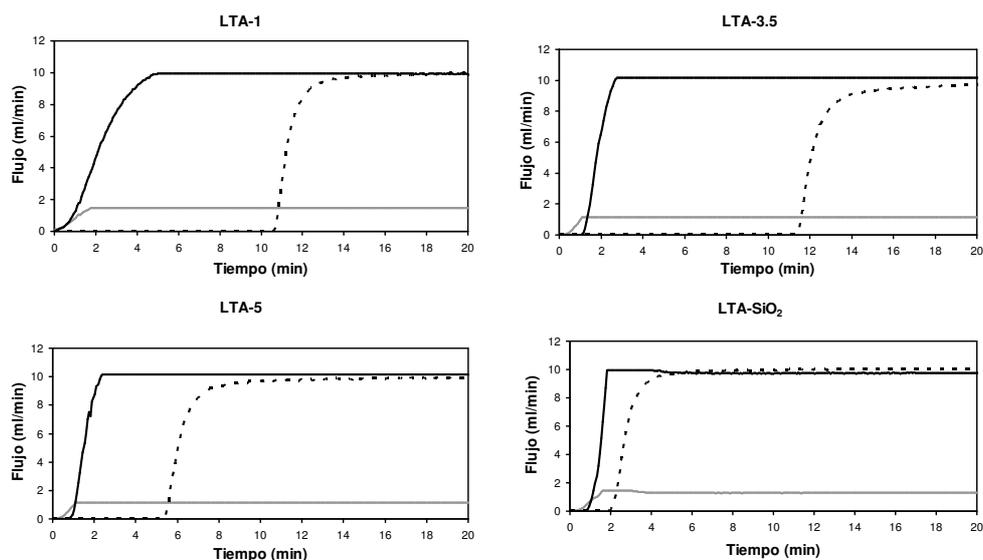


Figura 45. Curvas de ruptura correspondientes a los experimentos de separación de mezclas CO₂/CH₄ en relación 1:1 a 30°C y 140 kPa, empleando distintas zeolitas LTA como adsorbente. Las líneas continuas representan la salida de CH₄, las líneas punteadas la salida de CO₂, y las de color gris son He, empleado como patrón interno.

Como se puede observar, el CO₂ es retenido selectivamente, mientras que el CH₄ pasa primero a través del lecho adsorbente. Tal y como se muestra en la Figura 45, no es posible realizar una separación selectiva mediante el empleo de la zeolita puramente silíceo LTA-SiO₂, puesto que el CH₄ y el CO₂ salen muy juntos. Por el contrario, las zeolitas LTA-1 y LTA-3.5 retienen el CO₂ de forma selectiva, proporcionando una corriente de CH₄ prácticamente pura. Por lo tanto, es posible llevar a cabo la separación de ambos gases modificando el contenido en aluminio de las zeolitas LTA. De todos modos, hay que hacer notar que estos experimentos se realizaron a presión cercana a la atmosférica, y cabría esperar una mejor capacidad de separación para las zeolitas LTA de alta relación Si/Al si los experimentos se llevaran a cabo a presión más elevada.

Además, se estudió la regenerabilidad de las zeolitas tras los experimentos de separación CO_2/CH_4 . Para ello se hizo pasar una corriente de aire a $30\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos a través del adsorbente, como paso intermedio entre dos experimentos de separación CO_2/CH_4 . En la Figura 46 se representan los porcentajes de regeneración de las zeolitas LTA en las condiciones descritas. Como se puede comprobar, es posible conseguir la regeneración total de las zeolitas LTA con relación $\text{Si}/\text{Al}=\infty$ y $\text{Si}/\text{Al}=5$. Para zeolitas LTA con mayor contenido en aluminio la regenerabilidad baja hasta alcanzar un valor del 70%, en el caso de la zeolita de relación $\text{Si}/\text{Al}=1$.

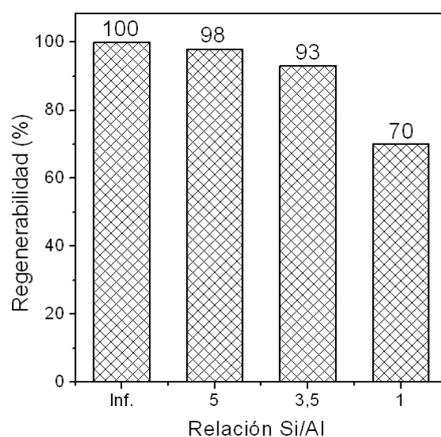


Figura 46. Regenerabilidad de las zeolitas LTA empleadas en los experimentos de curva de ruptura para la separación CO_2/CH_4 tras ser sometidas a una corriente de aire a 30°C durante 30 minutos.

Por otro lado, un parámetro muy importante a tener en cuenta a la hora de diseñar un proceso de PSA es el tiempo necesario para alcanzar la completa regeneración del material adsorbente, y no únicamente el porcentaje total de regeneración logrado. Así, es preferible que el adsorbente libere el CO_2 retenido lo más rápido posible, con el fin de acortar la duración de la fase de regeneración en un proceso PSA. Para analizar esto, se midieron las curvas de desorción de CO_2 de

las zeolitas de relación Si/Al igual a 1 y 5 haciendo pasar una corriente de aire seco, obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 47. Como se puede observar, la zeolita LTA-1 necesita más de 30 minutos para alcanzar un 70% de regeneración, mientras que la zeolita con relación Si/Al=5 alcanza la regeneración total al cabo de 5 minutos.

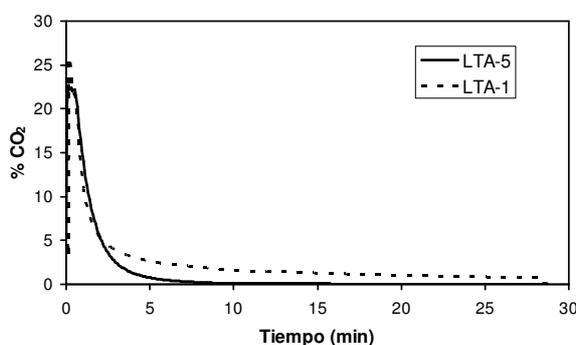


Figura 47. Curvas de desorción de CO₂ de las zeolitas LTA de relación Si/Al igual a 5 (línea continua) e igual a 1 (línea discontinua) obtenidas al pasar una corriente de aire a 30°C tras los experimentos de separación CO₂/CH₄.

Con todo esto se demuestra que los datos obtenidos a partir de los experimentos de curvas de ruptura están en concordancia con los datos termodinámicos derivados de las isothermas de adsorción. Tal y como se ha demostrado a lo largo del presente capítulo, la polaridad del adsorbente es un factor crucial a tener en cuenta para el diseño de equipos de separación de CO₂/CH₄ mediante procesos PSA.

En este sentido, las zeolitas muestran ventajas excepcionales con respecto a otro tipo de adsorbentes recientemente descritos en la bibliografía, como son los MOFs [120] a pesar de que éstos poseen un mayor volumen de poro y una mayor área superficial que las zeolitas. Los MOFs son un tipo relativamente nuevo de

materiales porosos nanoestructurados, formados por la unión de átomos metálicos mediante ligandos orgánicos multifuncionales. Una de las ventajas que presentan las zeolitas radica en la posibilidad de ajustar su polaridad mediante el control del contenido en aluminio. Este parámetro, tal y como se ha demostrado, juega un papel de gran importancia tanto en la termodinámica de la adsorción de CO₂ como en la regenerabilidad de la zeolita. Sin embargo, no se ha demostrado un control tan preciso en la polaridad de los MOFs hasta la fecha, aunque es un campo de investigación en constante expansión y cada vez hay un mayor control en el tipo y polaridad de los ligandos utilizados en la obtención de MOFs. En la Tabla 12 se muestran los mejores factores de selectividad a recubrimiento cero (α_0) para la separación CO₂/CH₄, junto con la capacidad de adsorción de CO₂ (Q) obtenida a 100 kPa y 0 °C recopilados de la bibliografía para los MOFs más estudiados y las zeolitas LTA empleadas en el presente capítulo. Para el cálculo de α_0 se han empleado las constantes de Henry obtenidas en las isothermas de adsorción medidas a 0 °C. Según estos datos, el factor de selectividad a recubrimiento cero alcanzado por las zeolitas LTA es muy superior al conseguido mediante el empleo de MOFs.

Tabla 12. Factor de selectividad CO₂/CH₄ a recubrimiento cero (α_0) y capacidades de adsorción (Q) de CO₂ y CH₄ a 100 kPa y 0 °C obtenidos para las zeolitas LTA de distinta relación Si/Al y los correspondientes valores obtenidos de la bibliografía para los MOFs.

	α_0 (CO ₂ /CH ₄)	Q (CO ₂) (mmol/g)	Q (CH ₄) (mmol/g)	Q (CO ₂) (mmol/cm ³)	Q (CH ₄) (mmol/cm ³)
LTA-SiO ₂ [11]	4.5	2.8	0.5	4.0 ^c	0.7 ^c
LTA-30	8.8	3.4	0.6	4.9	0.9
LTA-5 [11]	106.8	4.7	0.7	7.1 ^c	1.1 ^c
LTA-3.5 [11]	244.1	5.3	0.8	8.1 ^c	1.2 ^c
LTA-2 [11]	1099.0	5.5	1.0	8.7 ^c	1.6 ^c
LTA-1 [11]	3164.7	4.9	1.2	8.2 ^c	2.0 ^c
ZIF-20 [119]	10.7	3.1	0.8	3.9 ^d	1.0 ^d
ZIF-68 [121]	5.3	2.9	0.8	3.0 ^d	0.8 ^d
ZIF-69 [121]	5.2	3.2	0.9	4.1 ^d	1.2 ^d
ZIF-70 [121]	5.2	2.4	0.7	2.1 ^d	0.6 ^d
ZIF-7 [121]	10.6	3.2	1.0	3.8 ^d	1.2 ^d
ZIF-79 [121]	5.4	2.4	0.8	2.6 ^d	0.9 ^d
ZIF-81 [121]	5.8	2.9	0.8	3.8 ^d	1.0 ^d
ZIF-82 [121]	9.6	3.8	0.8	3.6 ^d	0.8 ^d
MIL-100 [180]	585 ^a	---	---	---	---
MIL-101 [181]	31 ^a	---	---	---	---
Cu-BTC [182]	6 ^b	3.5 ^b	0.7 ^b	2.0 ^e	0.4 ^e
Sc-BDC [183]	415 ^b	0.91 ^b	0.18 ^b	1.1 ^d	0.2 ^d

^a Factor de selectividad calculado a partir de las constantes de Henry a 30 °C.

^b Valores estimados a partir de las correspondientes isoterms a 30 °C.

^c Densidad de las zeolitas LTA se calcula a partir de los datos cristalográficos de la referencia y el peso molecular ajustado a la relación Si/Al.

^d Densidad calculada a partir de los datos cristalográficos de la referencia.

^e Densidad obtenida de la referencia.

Como se puede observar, las capacidades de adsorción a 100 kPa de la mayoría de las zeolitas LTA estudiadas son superiores a las correspondientes de los MOFs, sobretodo en el caso del CO₂, incluso cuando la capacidad de adsorción se expresa en mmol/g. Este hecho se acentúa todavía más cuando la capacidad de adsorción se expresa en mmol/cm³, ya que la densidad de los MOFs es inferior a la de las zeolitas LTA, siendo éste un parámetro relevante en la separación, ya que el tamaño de las columnas de adsorción vendrá determinado por el volumen del adsorbente. Para el cálculo de la densidad de los MOFs se ha recurrido a los datos cristalográficos facilitados en las correspondientes publicaciones, o bien utilizando la densidad dada en la propia publicación. En el caso de las zeolitas LTA, la densidad ha sido obtenida mediante datos cristalográficos y el peso molecular se ha calculado en función de la relación Si/Al. Así, para un mismo volumen de lecho adsorbente, la capacidad de adsorción de CO₂ a 100 kPa de las zeolitas estudiadas llega a ser más del doble que la más alta de las capacidades de adsorción de los MOFs. Dicho de otra forma, para conseguir retener la misma cantidad de CO₂ sería necesario un mayor volumen de lecho adsorbente en el caso de emplear MOFs en lugar de una zeolita LTA, lo que llevaría a una mayor inversión tanto en equipos como en cantidad de material adsorbente. Además, las zeolitas presentan la ventaja adicional de poseer una mayor estabilidad térmica y mecánica que los MOF.

Se ha descrito que los MOFs poseen capacidades de adsorción de CO₂ muy elevadas, pero en algunos casos esto únicamente es cierto a presiones muy altas, muy por encima de las presiones técnicamente viables que se emplearían en un proceso PSA. Así, por ejemplo, se dice que los MOF tipo MIL-100 y MIL-101 presentan “valores récord” de 40 mmol/g de CO₂ a 30 °C [184], pero medido a una presión excesivamente alta, en concreto de 5 MPa (50 bar). En la misma línea, otra publicación sostiene que el MOF-177 presenta la “mayor capacidad de adsorción

de CO₂ encontrada hasta el momento para cualquier material poroso”, siendo de 33.5 mmol/g [124], a una presión de 4.2 MPa (42 bar). Sin embargo, según se describe en el material suplementario de la propia publicación, la cantidad de CO₂ adsorbida por este mismo MOF a temperatura ambiente y 100 kPa (1 bar) cae hasta los 0.8 mmol/g, muy lejos de los 5 mmol/g que es capaz de adsorber la zeolita LTA-2 a 30 °C.

Por otro lado, se ha publicado la “extraordinaria capacidad” para almacenar CO₂ de un MOF conocido como ZIF-69, capaz de almacenar 83 litros de CO₂ por cada litro de material a presión atmosférica y 0° C [120]. Pero al hacer el cambio de unidades vemos que esta cantidad queda aproximadamente en 2.86 mmol de CO₂ por cada gramo de ZIF-69, muy por debajo de los valores obtenidos mediante el uso de zeolita LTA, incluso cuando se mide a 30 °C, tal y como se ha mostrado a lo largo del presente capítulo. Por ejemplo, expresando la capacidad de adsorción de CO₂ de la zeolita LTA de relación Si/Al=2 en los mismos términos que en la publicación del ZIF-69, comprobamos que esta zeolita es capaz de almacenar aproximadamente 196 litros de CO₂ por cada litro de sólido (2.32 veces más que el MOF).

Por lo tanto, se puede concluir que es necesario tener en cuenta diversos factores, tales como las condiciones de medida y las propiedades de los materiales cuando se pretende comparar el comportamiento en procesos de adsorción y separación de este tipo de adsorbentes.

4.2.3.5 Conclusiones

De los resultados mostrados a lo largo del presente apartado, se concluye que es posible llevar a cabo la separación de CO₂ para la purificación de CH₄

procedente del gas natural mediante el empleo de zeolitas LTA con distinta relación Si/Al como adsorbentes, ya que es posible controlar la polaridad del adsorbente para optimizar la separación CO₂/CH₄. Esta conclusión se basa en los siguientes resultados:

- El calor isostérico de adsorción de CO₂ aumenta con el contenido en aluminio de la zeolita LTA y, en consecuencia, la regenerabilidad del sólido disminuye en este sentido. Por otro lado, el contenido en aluminio de las zeolitas LTA tiene un efecto poco significativo en el valor del calor isostérico de adsorción de CH₄.
- La capacidad de trabajo de CO₂ de las zeolitas LTA de distinta relación Si/Al aumenta con la relación Si/Al, es decir, disminuye a medida que aumenta la cantidad de aluminio en la red cristalina.
- La regenerabilidad de las zeolitas LTA en la adsorción de CO₂ aumenta con la relación Si/Al, debido a una menor interacción entre la zeolita y el gas.
- La selectividad CO₂/CH₄ (factor α) depende enormemente de la presión de trabajo y del contenido en aluminio de la zeolita, de forma que el factor α decae exponencialmente a medida que aumenta la presión, pero esta disminución es menor conforme disminuye la cantidad de aluminio.
- Teniendo en cuenta los parámetros estudiados, las zeolitas LTA de relación Si/Al igual o superior a 5 son capaces de llevar a cabo la separación CO₂/CH₄ con buena selectividad y capacidad de trabajo, además, permitiendo su total regeneración en un espacio corto de tiempo, tras ser usadas como adsorbentes selectivos.

4.2.4 Zeolita Rho como adsorbente altamente selectivo para la separación CO₂/CH₄

En este apartado de la tesis se estudiaron las propiedades de separación que presenta la zeolita Rho para la mezcla CO₂/CH₄. Se escogió esta zeolita en concreto porque, tal y como se ha visto durante la presente tesis, es posible conseguir la separación debido al efecto de tamizado molecular empleando zeolitas de poro pequeño, siendo éstas las que presentan poros de 8 miembros (8 MR). Pero además, se ha visto que el contenido en aluminio de la zeolita afecta de una forma clara a las propiedades de separación de la mezcla CO₂/CH₄, alcanzándose un valor óptimo de la relación Si/Al en torno a 5, ya que se consigue una elevada capacidad de adsorción a la vez que se logra una buena regenerabilidad del material. Así, se llevó a cabo una búsqueda entre las zeolitas de 8 MR con el tamaño de poro en el intervalo apropiado para llevar a cabo la separación de CO₂ y CH₄, y que se pudieran sintetizar con la relación Si/Al optimizada previamente, y se encontró que la zeolita Rho cumplía estos requisitos.

En concreto, los diámetros cinéticos del CO₂ y del CH₄ son 3.30 y 3.82 Å respectivamente [169] y la zeolita Rho posee una apertura de poro de 3.6 Å [11] y un elevado volumen de poro (0.26 cm³/g [147]). Por lo tanto, se presenta como un material adecuado para llevar a cabo esta separación, puesto que además se sintetiza con una relación Si/Al alrededor de 5.

4.2.4.1 Caracterización de la zeolita Rho

La muestra de zeolita Rho preparada según se describe en la parte experimental se caracterizó por difracción de rayos X con la finalidad de estudiar la pureza y cristalinidad de la misma. Así, en la Figura 48 se pueden observar los

difractogramas obtenidos de la muestra sin calcinar, de la misma una vez calcinada y rehidratada tras su exposición al aire, así como su comparación con el patrón de difracción de rayos X de la IZA [11]. Como se observa, la muestra sintetizada corresponde a zeolita Rho de una elevada pureza y cristalinidad por comparación con el patrón, encontrándose únicamente los picos característicos de la estructura RHO. Asimismo, no se observó pérdida de cristalinidad tras la calcinación, ni cambios significativos en la posición de los picos.

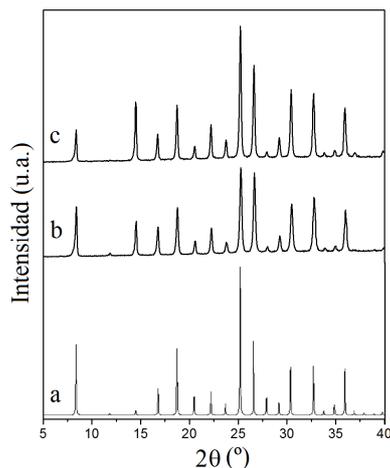


Figura 48. Difractogramas de rayos X de (a) patrón RHO de la IZA, (b) la zeolita Rho sintetizada sin calcinar, y (c) calcinada y rehidratada.

Se estudió el tamaño y la morfología de los cristales de la muestra sintetizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). De esta forma se determinó que el tamaño de los cristales es muy homogéneo, con un valor alrededor de 1.5 μm , tal y como se observa en la Figura 49, donde se muestran las micrografías obtenidas a dos aumentos diferentes.

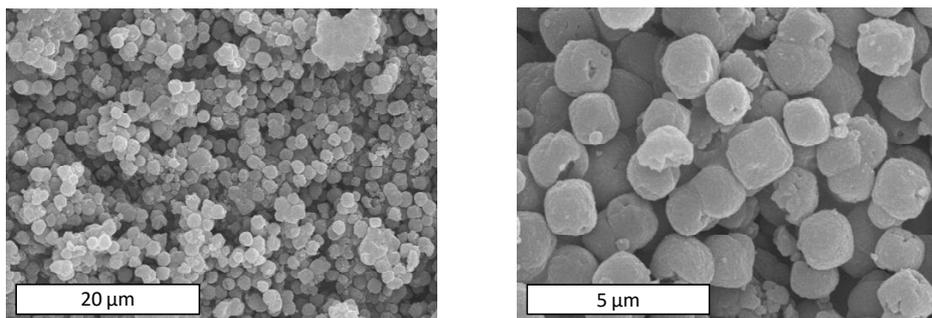


Figura 49. Micrografías de la zeolita Rho.

En la Tabla 13 se muestra la composición química de la zeolita Rho, determinada mediante espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Cabe destacar que la muestra presenta una relación Si/Al de 4.5, muy cercana al valor de 5, ya descrito como óptimo para la separación de la mezcla CO₂/CH₄ en el caso de zeolitas LTA.

Tabla 13. Composición química de la zeolita Rho sintetizada.

Zeolita	Si/Al	Na/Al	Cs/Al	Na/(Si+Al)	Cs/(Si+Al)
Rho	4.5	0.56	0.33	0.102	0.060

4.2.4.2 Adsorción de CO₂

Para conocer la capacidad de adsorción de CO₂ se determinaron las isothermas correspondientes a varias temperaturas. Las temperaturas elegidas fueron 10, 20, 30, 45 y 60 °C, que fueron medidas tanto en el equipo volumétrico de alta resolución ASAP 2010 hasta 100 kPa, como en el equipo gravimétrico de alta presión IGA hasta 850 kPa.

En la Figura 50 se muestran las isothermas de adsorción de CO₂ obtenidas, habiéndose representado cada temperatura en un color, y combinando las isothermas

de alta y baja presión, siendo los símbolos vacíos las medidas en el equipo volumétrico, y los símbolos llenos las medidas en el equipo gravimétrico.

Como se puede observar, las isothermas de baja y alta presión solapan en la zona común, es decir, por debajo de 100 kPa, en todas las temperaturas. Este hecho confirma la validez de las isothermas obtenidas. Además, como cabía esperar, la capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta la temperatura.

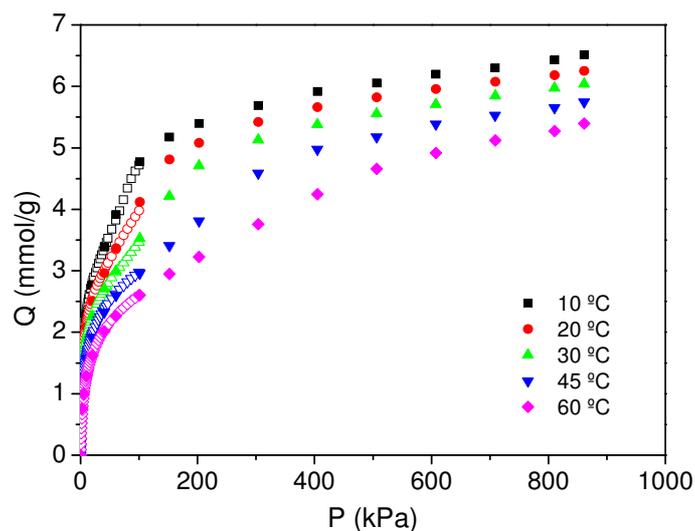


Figura 50. Isothermas de adsorción de CO₂ en zeolita Rho medidas a baja presión (símbolos vacíos) y a alta presión (símbolos llenos).

A continuación, se calculó el calor isostérico a partir de las isothermas combinadas de baja y alta presión, con la finalidad de tener la medida en un intervalo más amplio de recubrimiento. Para ello se ajustaron las isothermas mediante una ecuación de virial hasta cuarto orden (Ecuación 14), y se empleó la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ecuación 17) para el cálculo del calor isostérico. Así, en la Figura 51 se representa el calor isostérico frente a la cantidad de CO₂ adsorbido. Como se puede observar, el calor isostérico decae ligeramente al

aumentar la cantidad de CO₂ adsorbida, debido al recubrimiento de la superficie interna y comenzar a llenarse el volumen total de la microporosidad, aumentando las interacciones CO₂-CO₂ y disminuyendo las CO₂-zeolita. Además, se cuantificó que el calor isostérico de adsorción de CO₂ a recubrimiento cero (q_{st,0}) fue de 33.3 kJ/mol, siendo este valor muy próximo al obtenido para la zeolita LTA de relación Si/Al similar.

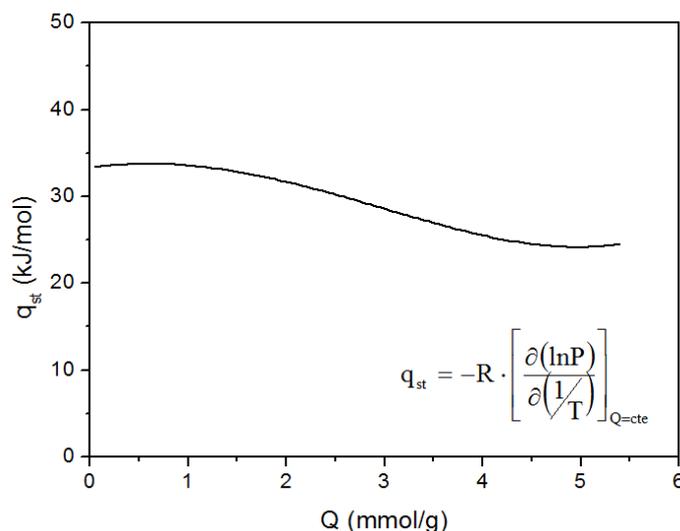


Figura 51. Calor isostérico de adsorción de CO₂ en la zeolita Rho.

Por otro lado, se midió el calor liberado durante la adsorción de CO₂ mediante la técnica de TG-DSC utilizando el equipo Sensys Evo, de Setaram, que consiste en una balanza con un calorímetro diferencial de barrido acoplado. Para ello se desgasificó la muestra de zeolita Rho a 400 °C en flujo de helio durante una hora, se enfrió el sistema hasta la temperatura de medida y se hizo pasar una corriente de CO₂ puro a una temperatura de 30 °C y 100 kPa de presión. De este modo se midió una ganancia en peso debido a la adsorción de CO₂ y de flujo de calor producido durante la adsorción en función del tiempo. Mediante la

integración dicha señal frente al tiempo es posible conocer el calor de adsorción neto liberado. Así, se obtuvo que se liberaron 1.625 J en la adsorción de 2.215 mg de CO₂, tal y como se muestra en la Figura 52. Refiriendo esta medida a los moles de CO₂ adsorbidos, se calculó un calor de adsorción de 32.3 kJ/mol, siendo este valor muy próximo al calor isostérico obtenido mediante el ajuste de las isotermas y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron, mostrado en la Figura 51.

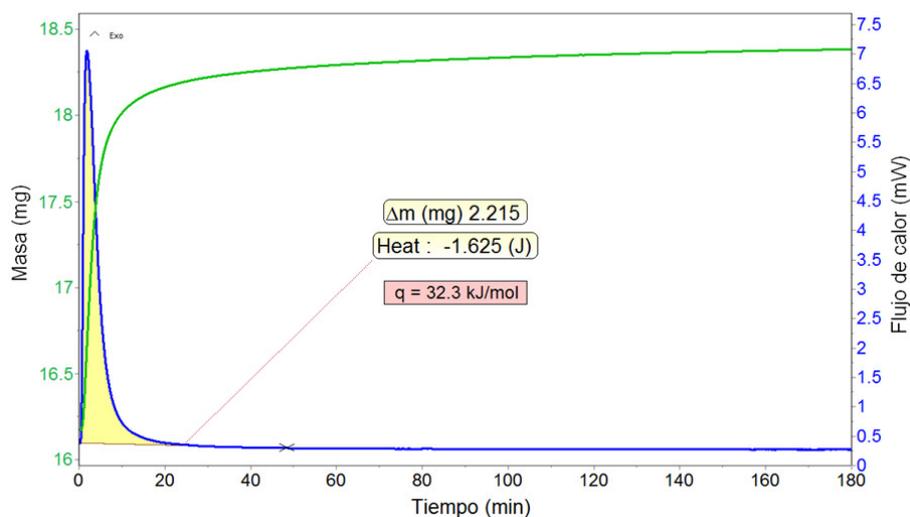


Figura 52. Evolución del peso y del flujo de calor asociados a la adsorción de CO₂ en la zeolita Rho a 30 °C, en flujo de CO₂ y 100 kPa de presión.

En cuanto a la cantidad adsorbida de CO₂ por gramo de adsorbente se obtuvo un valor de 3.45 mmol/g a 100 kPa y 30 °C, coincidiendo con los valores obtenidos tanto con el equipo volumétrico ASAP 2010 como con el gravimétrico IGA, tal y como se observa en la Figura 53.

Así, se obtuvo la misma cantidad adsorbida a partir de medidas realizadas en tres equipos distintos, operando en condiciones diferentes, ya que el ASAP es un equipo volumétrico, el IGA es gravimétrico en estático, y el Sensys Evo es

gravimétrico funcionando en flujo de gas. Este hecho dota a los valores obtenidos de una elevada robustez.

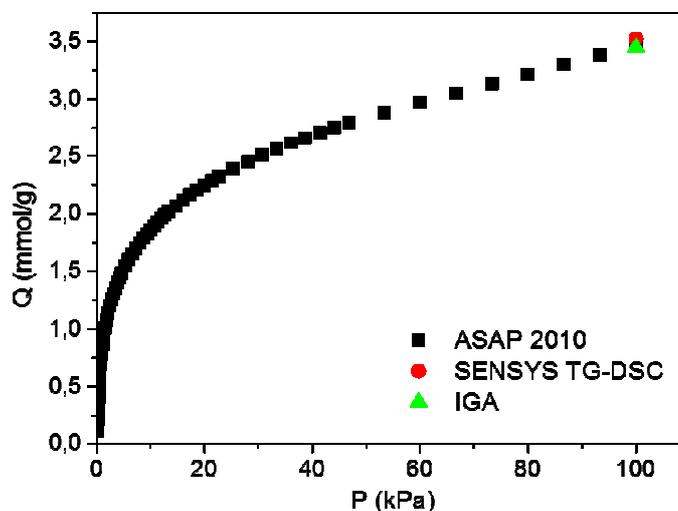


Figura 53. Datos experimentales obtenidos en la adsorción de CO_2 a $30\text{ }^\circ\text{C}$ en zeolita Rho, con tres equipos diferentes, indicados en el gráfico.

Por otro lado, se completó el estudio calorimétrico en el equipo TG-DSC Sensys Evo de Setaram, realizando los siguientes experimentos de adsorción de CO_2 :

- A distintas presiones parciales de dióxido de carbono y a una temperatura constante de $30\text{ }^\circ\text{C}$. Para ello se modificó la presión parcial de CO_2 mediante dilución en helio en distintas proporciones a 100 kPa de presión total.
- A distinta temperatura y a una presión parcial de CO_2 constante. Se usó una presión parcial de CO_2 de 10 kPa , empleando una mezcla $\text{He}/\text{CO}_2=27/3\text{ v/v}$.

En la Tabla 14 se muestran las condiciones experimentales empleadas, así como los valores de presión parcial de CO₂ (kPa), su correspondiente capacidad de adsorción (Q, mmol/g) y la cantidad de calor implicada en este proceso de adsorción (q, kJ/mol). Los datos recogidos de cada uno de los experimentos recibe un tratamiento similar al descrito en la Figura 52, pero no se muestran los gráficos completos por razones de espacio.

Tabla 14. Condiciones experimentales y resultados obtenidos en la medición de isotermas en el equipo TG-DSC Sensys Evo.

	T (°C)	He (ml/min)	CO ₂ (ml/min)	P CO ₂ (kPa)	Q (mmol/g)	q (kJ/mol)
Temperatura constante	30	0	11	100.00	3.45	32.30
	30	19	11	36.67	2.95	34.63
	30	25	5	16.67	2.55	35.63
	30	27	3	10.00	2.20	37.36
	30	29	1	3.33	1.45	39.39
Composición constante	30	27	3	10.00	2.20	37.36
	45	27	3	10.00	1.85	36.26
	60	27	3	10.00	1.41	38.07
	90	27	3	10.00	1.01	40.55
	120	27	3	10.00	0.58	40.02
	150	27	3	10.00	0.30	39.13

Como se puede observar en la Tabla, los datos siguen la tendencia lógica y disminuye la cantidad adsorbida, tanto al disminuir la presión parcial de CO₂ a temperatura constante por un lado, como al aumentar la temperatura y mantener la composición del gas constante por el otro. Además, el valor del calor liberado en las condiciones de medida varía entre 32 y 40 kJ/mol y, tal y como se observa en la Figura 54, y su evolución con el recubrimiento sigue la tendencia del calor isostérico de adsorción calculado a partir de las isotermas solapadas de adsorción

medidas en el IGA y el ASAP 2010, ajustadas mediante la ecuación de virial y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron. En el caso de las zeolitas, se sabe que existen diferencias entre el valor del calor de adsorción calculado a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron y la medida directa obtenida por calorimetría [185]. Una diferencia de 5 kJ/mol es muy corriente, siendo siempre mayor la cantidad de calor medida directamente con el calorímetro que la calculada a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Estas diferencias han sido atribuidas a las heterogeneidades que presenta el sólido y la dificultad de evaluar con exactitud la derivada expresada en la ecuación, a partir de la curva experimental. Las simplificaciones asumidas en el cálculo del calor isostérico a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron hacen que la medida se aleje de la realidad, debido a la no-idealidad del adsorbente y del adsorbato [185].

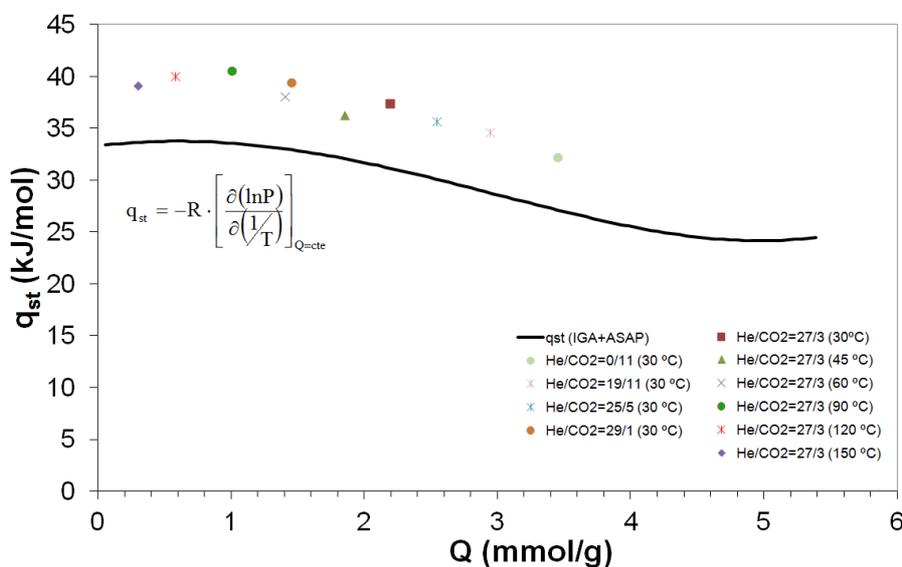


Figura 54. Comparación del calor isostérico obtenido a partir de las isothermas solapadas medidas en el IGA y el ASAP 2010, calculado con la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación en el gráfico, resultado como línea continua) con el calor experimental medido en el TG-DSC Sensys Evo, en las distintas condiciones indicadas en el gráfico.

4.2.4.3 Adsorción de CH₄

De forma análoga al trabajo realizado en la adsorción de CO₂, se midieron las isothermas de adsorción de CH₄ a diferentes temperaturas. En la Figura 55 se muestran las isothermas obtenidas en el equipo gravimétrico IGA hasta una presión de 850 kPa. Como se observa, y al contrario que ocurría con las isothermas de CO₂, la cantidad de metano adsorbido no disminuye al aumentar la temperatura, como cabría esperar. Esto es debido a que el metano tiene muchas dificultades para ser adsorbido, debido a que el tamaño de poro cristalográfico (3.6 Å) de la zeolita es menor que el diámetro cinético del gas (3.82 Å). Por eso, las isothermas no están en el equilibrio y, aparentemente, se adsorbe más cantidad al aumentar la temperatura, debido a que al aumentar la temperatura aumenta la difusión del gas. Por este motivo, no tiene sentido calcular el calor isostérico de adsorción a partir del ajuste de las isothermas y mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron.

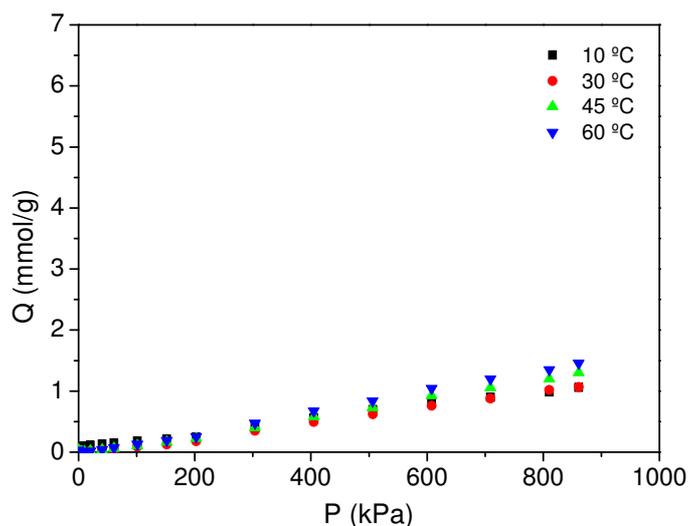


Figura 55. Isothermas de adsorción de CH₄ en la zeolita Rho medidas hasta 850 kPa.

Por ello, se intentó medir el calor liberado durante la adsorción de CH_4 en el equipo calorimétrico TG-DSC (Sensys Evo). Sin embargo, debido a que tanto la cantidad adsorbida como el calor liberado son muy pequeños, no se pudo hacer una estimación del calor de adsorción por mol de CH_4 , expresado en kJ/mol, ya que el error asociado al cálculo de dicha relación es muy grande, por tratarse de valores próximos al límite de detección del equipo.

4.2.4.4 Separación CO_2/CH_4

Una vez conocida la capacidad de adsorción de CO_2 y CH_4 es posible definir un factor de **selectividad**, que aquí se ha determinado como el cociente entre el número de moles de CO_2 adsorbidos entre el número de moles de CH_4 , a una presión y temperatura dada. En este caso, el estudio se centra en las propiedades de separación a $30\text{ }^\circ\text{C}$, cercana a la ambiente y, por lo tanto, la temperatura óptima de operación de una unidad de PSA. En la Figura 56 se representan tanto las isothermas de adsorción de CO_2 y CH_4 a $30\text{ }^\circ\text{C}$, medidas hasta 850 kPa, como la variación de la selectividad con la presión, calculada a partir de dichas isothermas. En dicha Figura se muestran los datos de selectividad obtenidos tanto a partir de las isothermas medidas en el equipo de alta resolución volumétrico ASAP 2010, hasta 100 kPa, como los obtenidos de las isothermas medidas en el equipo gravimétrico IGA, completando hasta 850 kPa de presión. Se obtienen valores de selectividad superiores a 1000 a muy baja presión, indicando la elevada selectividad que presenta la zeolita Rho a la adsorción de CO_2 frente a CH_4 . A presión atmosférica la selectividad tiene un valor elevado, en torno a 75; mientras que la selectividad baja hasta 5.66 a una presión de 850 kPa, siendo en cualquier caso estos valores muy superiores a los descritos en apartados anteriores para otras zeolitas.

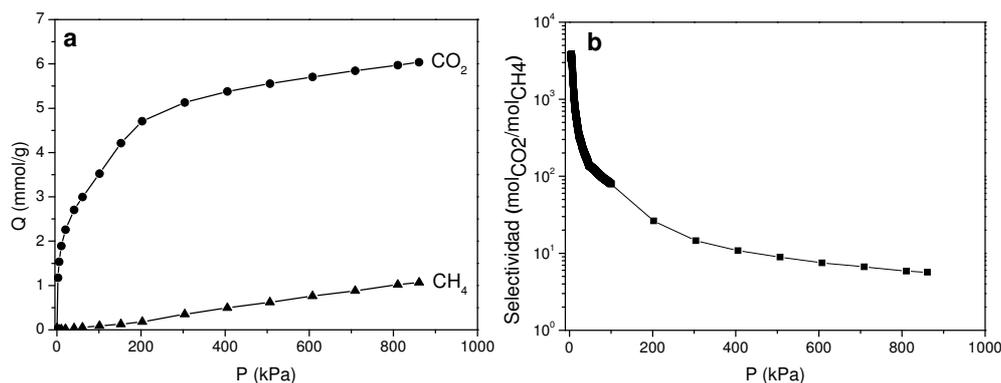


Figura 56. (a) Isothermas de adsorción de CO_2 y CH_4 a 30 °C en la zeolita Rho. (b) Factor de selectividad CO_2/CH_4 según las isothermas de baja y alta presión. Nótese que la escala de selectividad es logarítmica para facilitar su lectura.

Las condiciones óptimas de operación de un sistema PSA se basan en adsorber a presiones moderadas, entre 400 y 600 kPa, y desorber a presión atmosférica, a fin de evitar operaciones de vacío y/o calentamiento o el uso de compresores [174]. Así, en este estudio, se define la capacidad de trabajo como la diferencia entre las capacidades de adsorción a 600 kPa y 100 kPa. En el caso de la zeolita Rho, la capacidad de trabajo de CO_2 a 30 °C da un valor de 2.2 mmol/g, siendo bastante elevado para una zeolita, y de un valor comparable a los dados en la Tabla 10 para las zeolitas LTA de relación Si/Al similar.

Otro parámetro importante al describir un material adsorbente es su regenerabilidad, tal como se ha visto en el apartado anterior. La regenerabilidad se ha calculado como el cociente entre la capacidad de trabajo y la capacidad de adsorción a 600 kPa, expresado como porcentaje, obteniéndose un valor cercano al 40%, el cual es aceptable. Una vez más, el resultado obtenido para la zeolita Rho es comparable con el de la zeolita LTA de similar relación Si/Al más semejante, tal y como se desprende de los datos mostrados en la Tabla 10, al comparar con la zeolita LTA de relación Si/Al igual a 5. Cabe recordar que la relación Si/Al de la

zeolita Rho aquí estudiada es 4.5. El valor de la regenerabilidad está de acuerdo con el calor isostérico, ya que un material que presentase un calor de adsorción muy alto sería muy difícil de regenerar, y viceversa.

Como se ha comentado anteriormente, la selectividad CO_2/CH_4 obtenida con la zeolita Rho es superior al resto de zeolitas estudiadas en este trabajo, por lo que se procedió a comparar estos resultados con el resto de zeolitas descritas en la literatura para esta separación. Así, en la Tabla 15 se recogen los datos de selectividad CO_2/CH_4 de distintas zeolitas reportadas en la bibliografía. Para hacer la comparación en igualdad de condiciones, y cuando ha sido posible, se han cogido los valores medidos a presión atmosférica y temperatura cercana a la ambiente. Como se puede observar, el valor de selectividad obtenido con la zeolita Rho es muy superior a cualquiera de los presentados por el resto de zeolitas descritas en la bibliografía disponible.

Tabla 15. Valores de selectividad CO₂/CH₄ de varias zeolitas dadas en la bibliografía.

Zeolita	P (kPa)	T (°C)	Selectividad α (mol CO ₂ /mol CH ₄)	Ref.
RHO	100	30	75.1	Tesis
5A (LTA)	107	25	5.6	[186]
LTA (Si/Al= ∞)	100	30	4.2	Tesis
LTA (Si/Al=5)	100	30	8.8	Tesis
LTA (Si/Al=3.5)	100	30	10.9	Tesis
LTA (Si/Al=2)	100	30	8.5	Tesis
LTA (Si/Al=1)	100	30	6.6	Tesis
SAPO-34 (CHA)	100	25	9.2	[187]
SAPO-34 (CHA)	100	24	5.8	[188]
DD3R pura sílice	100	25	3.2	[189, 190]
Silicalita (MFI, Si/Al= ∞)	100	31-40	2.4-2.7	[191, 192]
Na-ZSM-5 (MFI, Si/Al=30)	70	24	2.8	[175]
13X (FAU)	100	25	7.6-11.6	[134, 175]
Na-MOR	500	20	1.9	[173]
H-MOR	500	20	1.8	[173]
H-Beta (BEA)	100	30	4.7	[179]
Na-Beta (BEA)	100	30	4.2	[179]

Con la finalidad de confirmar la elevada capacidad de separación de la mezcla CO₂/CH₄ mediante el empleo de la zeolita Rho, se utilizó dicha zeolita en experimentos de curva de ruptura. Para ello, se cargaron 2.5 ml de muestra en un reactor, haciendo pasar una mezcla CO₂/CH₄ de 20/80 en volumen, a una temperatura de 30 °C y una presión de 100 kPa, con un flujo total de 42 ml/min. Se eligió una mezcla 20/80 en lugar de 50/50 como en el caso de las zeolitas LTA, puesto que corresponde a un contenido en CO₂ que suele estar presente en una corriente de gas natural real y estas condiciones son las empleadas en algunos ejemplos de la bibliografía [168]. De esta forma, los resultados correspondientes a

las curvas de ruptura se muestran en la Figura 57. Se puede ver claramente que el CO_2 queda retenido mientras que el CH_4 prácticamente no se adsorbe, lo que permite obtener una excelente separación de estos dos gases en la mezcla.

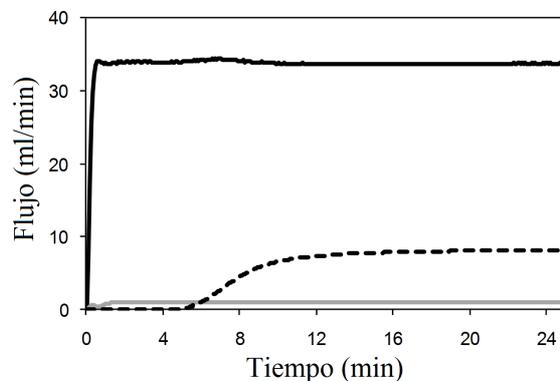


Figura 57. Curvas de ruptura de la mezcla CO_2/CH_4 sobre zeolita Rho, según las condiciones experimentales descritas. El trazo continuo negro es CH_4 , el discontinuo negro es CO_2 y el continuo gris es He.

Así, se demuestra que es posible llevar a cabo la separación de la mezcla CO_2/CH_4 mediante el empleo de zeolita Rho debido, por un lado, a que tiene una elevada capacidad de adsorción y, por otro lado, a su buena regenerabilidad por tener el carácter polar adecuado, con una relación Si/Al cercana a 5. Además, la zeolita Rho posee unas dimensiones de poro adecuadas para funcionar como un tamiz molecular real, lo que la convierte en un adsorbente excepcional para realizar la adsorción selectiva de CO_2 frente a CH_4 .

4.2.4.5 Cambios estructurales

Sin embargo, pese a que el tamaño de poro juega un papel determinante en las propiedades de separación, algunas zeolitas con tamaños de poro similares, con valores entre los diámetros cinéticos del CO_2 y del CH_4 , no presentan

selectividades tan elevadas como las mostradas por la zeolita Rho. Así, por ejemplo, y como se puede ver en la Tabla 15, el silicoaluminofosfato SAPO-34, con estructura CHA y un diámetro de poro de 3.8 Å; y la zeolita deca-dodecasil 3R, con el código DDR y un poro de 3.6 x 4.4 Å, presentan ambos valores de selectividad muy inferiores al correspondiente a la zeolita Rho. Por ello, en este apartado se ha intentado averiguar las razones por las cuales la zeolita Rho presenta una excelente selectividad para la separación CO₂/CH₄.

Es bien conocido que la estructura de la zeolita Rho es flexible, tanto por efecto térmico [193], como por efecto de la deshidratación [194, 195], y los cambios estructurales ocurridos en la estructura han sido ampliamente estudiados y publicados. Por lo tanto, es de esperar que la adsorción de CO₂ pueda tener algún efecto sobre la estructura de la zeolita, por lo que en este apartado de la tesis se ha estudiado el comportamiento estructural de la zeolita Rho mediante difracción de rayos X al adsorber CO₂, CH₄ y N₂. Para ello, se desgasificó la muestra en atmósfera de nitrógeno a 450 °C en el propio equipo de difracción de rayos X. A continuación se midió el difractograma a 30 °C en una celda de alta presión acoplada al difractómetro, a diferentes presiones de N₂, CO₂ y CH₄. De esta forma, se pudo medir in situ la influencia de los distintos gases en la estructura de la zeolita Rho. Se usó el programa FullProf [152] para el ajuste y determinación de los parámetros de celda, así como para el afinamiento de Rietveld de la estructura completa.

Por un lado, se observó un desplazamiento significativo en los picos del difractograma de rayos X hacia mayores distancias interplanares cuando la muestra fue expuesta a 500 kPa de CO₂, mientras que no hubo desplazamiento de los picos de difracción cuando se midió bajo la misma presión de CH₄ o N₂, tal y como se

puede apreciar en la Figura 58a. Este hecho evidencia que la estructura de la zeolita Rho se modifica al adsorber CO_2 , mientras que la estructura permanece inalterada al exponer a la zeolita a 500 kPa de CH_4 o N_2 .

Por otro lado, se produjo una disminución en la intensidad del pico de difracción a ángulo bajo cuando se adsorbió CO_2 a 500 kPa, tal y como se observa en la Figura 58b, en el intervalo de 7 a 10 grados de 2θ , lo que pone de manifiesto el llenado de la porosidad de la zeolita. Sin embargo, únicamente se observó un ligero descenso en la intensidad del pico en atmósfera de CH_4 , evidenciando que éste prácticamente no se adsorbe, incluso tras un tiempo de exposición al gas prolongado. Finalmente, en el caso del N_2 se observó que la intensidad del pico no varía, ya que, probablemente debido a que su presión de saturación es mucho mayor, no se produce un llenado completo de la porosidad de la zeolita. El N_2 además tiene un diámetro cinético de 3.64 Å [169], superior al diámetro cinético del CO_2 , de 3.30 Å [169], por lo que se adsorbe con mayor dificultad.

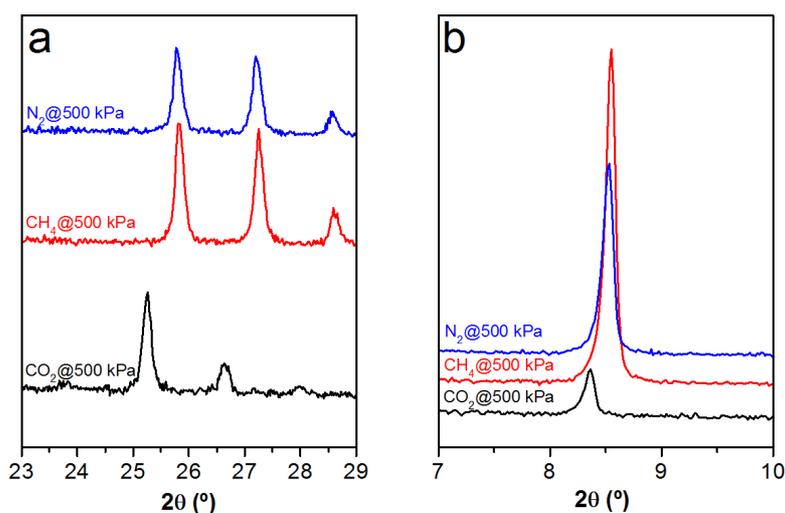


Figura 58. Detalles de los difractogramas de rayos X de la zeolita Rho a 500 kPa y 30 °C de CO_2 , CH_4 o N_2 .

Se realizó un análisis más detallado de los datos de difracción de rayos X tras la adsorción de CO₂ en la zeolita Rho con la intención de conocer los cambios estructurales que sufre la zeolita con la adsorción de dicho gas. Está descrito en la bibliografía que la zeolita Rho cambia de estructura con la deshidratación, pasando de estructura centrosimétrica (*Im-3m*) a no-centrosimétrica (*I-43m*) [194, 196]. En la Figura 59 se muestra una representación de la cavidad *lta* en función de la fase cristalina, viéndose cómo se ve afectada la forma del poro.

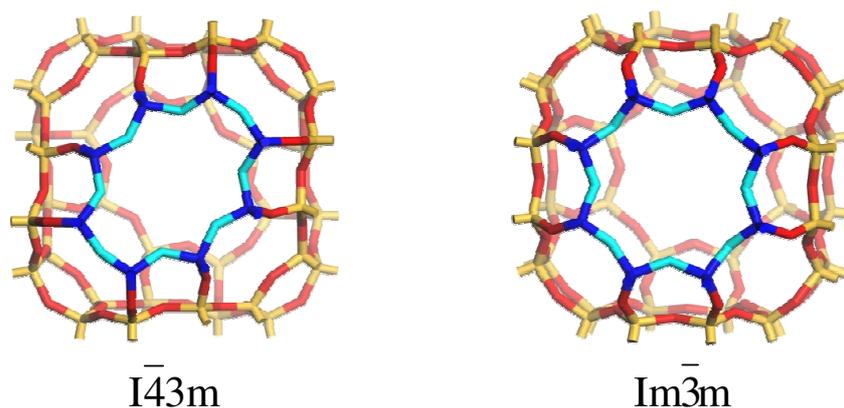


Figura 59. Diferentes conformaciones del poro de la zeolita Rho, según la fase cristalina.

Se midieron las difracciones de rayos X a diferentes presiones de gas, para conocer el efecto que tiene la adsorción de CO₂ en la estructura de la zeolita Rho, partiendo de una muestra calcinada a elevada temperatura y mantenida en atmósfera seca de N₂. En la Figura 60a se representa la evolución de los picos comprendidos entre 23 y 29 grados con el aumento progresivo de la presión de CO₂. Partiendo de la zeolita deshidratada (fase *I-43m*) se produce un cambio de fase hacia una simetría centrosimétrica *Im-3m* tras la adsorción y llenado de la zeolita. A 100 kPa ya se observa la aparición en difractograma de rayos X del pico más representativo de la fase cristalina *Im-3m*, a 25.25°. A una presión de CO₂ de

200 kPa coexisten ambas fases cristalinas, observándose un cambio progresivo de la fase *I-43m* hacia la fase cristalina *Im-3m*, indicado por la disminución en la intensidad de los picos de la primera fase, a la vez que aumenta la intensidad de los picos de la segunda fase. A 500 kPa de CO₂ el cambio es total, apareciendo únicamente los picos correspondientes a la fase *Im-3m*. Se pudo constatar que el cambio es reversible, ya que al pasar una corriente de N₂ a 100 kPa de presión y desorberse el CO₂, la zeolita recupera la estructura no-centrosimétrica *I-43m* de partida.

Los parámetros de la celda unidad de la estructura cúbica de la zeolita Rho se obtuvieron en función de la presión de CO₂, CH₄ o N₂, mostrándose los resultados en la Figura 60 (b). Como se puede apreciar, no hay cambios significativos en los parámetros de celda unidad en atmósfera de CH₄ o N₂, ni siquiera a 500 kPa de presión. Sin embargo, los parámetros de celda cambian de forma importante en presencia de CO₂, existiendo dos fases a 200 kPa de presión con parámetros de celda diferenciados, una de las fases cercana a 14.6 Å (similar a la de origen) y otra a 15.0 Å. Según los datos obtenidos mediante afinamiento de Rietveld, la apertura de poro efectiva que presenta la fase *I-43m* es de 2.9 x 6.0 Å, con una forma elíptica como la descrita en la bibliografía [197]. Por otro lado, la fase *Im-3m* presenta una apertura de poro circular con un diámetro efectivo de 3.8 Å, ajustándose a la representación dada en la Figura 59, lo que probablemente permite el llenado del volumen microporoso de la zeolita y, por consiguiente, dando lugar a una elevada capacidad de adsorción de CO₂.

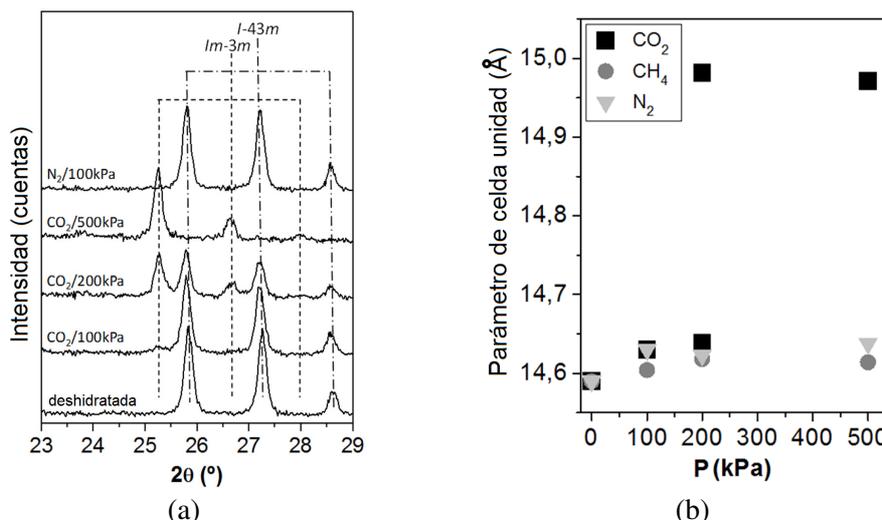


Figura 60. (a) Cambios en los difractogramas de rayos X de la zeolita Rho en función del gas y de la presión a 30 °C. (b) Variación del tamaño del parámetro de celda con la presión de CO₂, CH₄ o N₂.

Por tanto, se confirmó que la zeolita Rho sufre un cambio de fase tras la adsorción de CO₂, encontrándose que no es debido a la presión externa del gas aplicado, sino el llenado de la porosidad de la zeolita, puesto que el CH₄ no induce dicho cambio al no ser adsorbido.

4.2.4.6 Conclusiones

Con todos los resultados mostrados a lo largo del presente capítulo, se puede concluir que la elevada selectividad de la zeolita Rho para la adsorción de CO₂ en la mezcla CO₂/CH₄, así como su elevada capacidad de adsorción, se deben a la combinación de 3 factores:

- Posee una apertura de canal que da acceso a las cavidades de la zeolita comprendida entre los valores del diámetro cinético de ambos gases, lo que hace que se comporte como un tamiz molecular real.

- Al tener una relación Si/Al igual a 4.5 posee la polaridad adecuada para aunar una elevada capacidad de adsorción con una buena capacidad de regeneración.
- Tiene lugar una expansión de la estructura con la adsorción de CO₂, lo que permite un llenado más efectivo del volumen microporoso de la zeolita.

Efectivamente, la zeolita Rho aquí presentada, es la zeolita más selectiva para llevar a cabo la separación CO₂/CH₄ de entre las descritas en la bibliografía.

4.3 Adsorción y separación de gases en la zeolita ITQ-50

4.3.1 Introducción

La zeolita ITQ-50 es la primera zeolita sintética preparada por transformación en estado sólido a elevadas presiones a partir de otra zeolita. Esta zeolita se forma al someter a la zeolita ITQ-29 puramente silíceas a presiones por encima de 3.2 GPa (32000 bar), inmersa en un fluido que puede acceder al interior de las cavidades de la zeolita (no penetrante).

En el presente apartado se muestran y discuten los resultados de adsorción de distintos gases en dicha zeolita. Por un lado, se mostrarán los resultados obtenidos en la adsorción de CO₂ y CH₄ con el objeto de evaluar sus propiedades para la separación de estos gases, de interés en procesos de valorización de gas natural. Y por otro lado, se expondrán los datos más relevantes derivados de las medidas de isotermas y cinéticas de adsorción de hidrocarburos de cadena corta (C₃-C₄), centrando el estudio en la separación de alcanos y alquenos.

4.3.2 Caracterización de la zeolita ITQ-50

La zeolita ITQ-50 es una muestra singular en lo que respecta a su preparación. Dicha zeolita se obtiene por transformación en estado sólido de la zeolita ITQ-29 a elevadas presiones [148]. Así, partiendo de una muestra de zeolita puramente silícea ITQ-29 de elevada cristalinidad y sometiéndola a elevada presión en celdas de tipo yunque de diamante, usando como fluido transmisor silicona o Fluorinert (no penetrantes), se consiguió la transformación irreversible en una nueva zeolita, descrita por primera vez en la literatura, y denominada ITQ-50.

En primer lugar, se obtuvo el difractograma de rayos X de la muestra. En la Figura 61 se compara el difractograma experimental con el calculado empleando los parámetros de red y posiciones cristalográficas obtenidas para la estructura refinada aplicando el método de Rietveld de los datos obtenidos, junto con la diferencia.

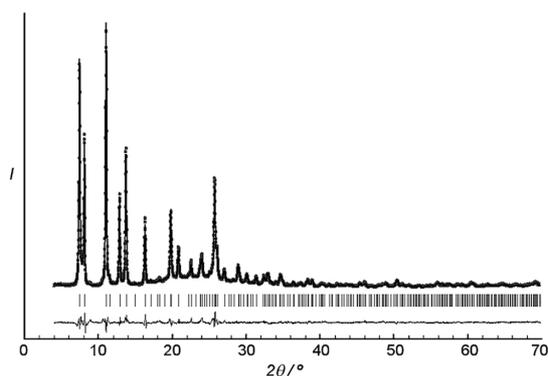


Figura 61. Afinado Rietveld del difractograma de rayos X de la zeolita ITQ-50.

Los datos de difracción de rayos X a elevada presión permiten determinar los cambios estructurales que tienen lugar en la estructura de la zeolita ITQ-29 para transformarse en la zeolita ITQ-50. Este proceso se representa en la Figura 62. El

cambio más representativo es el sufrido por la supercavidad de la zeolita ITQ-29, conocida como cavidad *lta*, representada en a). Ésta se distorsiona de forma reversible debido a la elevada presión, hasta el punto b), donde se produce la ruptura y formación de nuevos enlaces Si-O-Si, proceso éste ya irreversible, dando lugar a la estructura c). Finalmente, y tras bajar la presión, se relaja la nueva cavidad hasta obtener la correspondiente de la ITQ-50, llamada cavidad *ify*, mostrada en d).

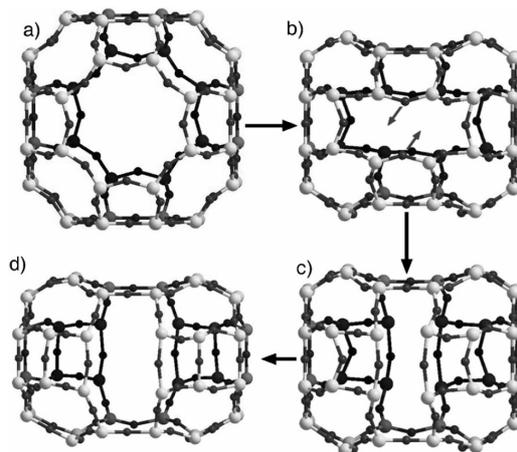


Figura 62. Deformación de la cavidad de la ITQ-29 para formar la de la ITQ-50.

La reversibilidad del proceso de compresión de la cavidad *lta* y la formación de una nueva cavidad por ruptura y formación de enlaces Si-O-Si se comprobó mediante el estudio de la variación de los parámetros de celda a_s y c_s con la presión.

El cálculo de los parámetros de celda y así como el término $(a_s/2)/c_s$ se hizo mediante difracción de rayos X de sincrotrón medido in situ en la celda yunque de diamante de las instalaciones de Diamond Light Source, en Oxford. En la Figura 63 se muestran los difractogramas en el intervalo de 2θ entre 2.5 y 7° obtenidos a

diferentes presiones. Junto a cada difractograma se incluye la presión ejercida, en GPa. Se puede observar el desplazamiento de los picos característicos de la zeolita ITQ-29 y la aparición de nuevos picos. Se midió tanto mientras se subía la presión como cuando se bajaba. Así, se pudo observar que la zeolita ITQ-29 no recupera la estructura al rebajar la presión en la celda de yunque de diamante cuando está sometida a presiones superiores a 3.2 GPa, obteniéndose así la zeolita ITQ-50.

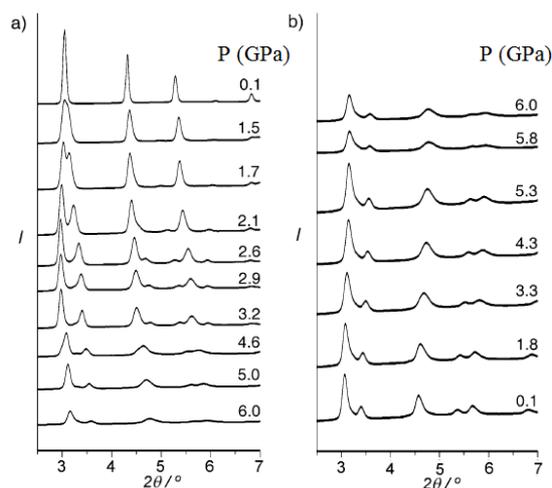


Figura 63. Difracción de rayos X de sincrotrón ($\lambda=0.619 \text{ \AA}$) de la zeolita ITQ-29 en compresión a) y relajación b). Presión en GPa.

La variación del término $(a_s/2)/c_s$ con la presión ejercida en la celda de diamante, se muestra en la Figura 64. Se pueden distinguir 3 zonas claramente diferenciadas, en las que varía el valor de la pendiente de la recta que ajusta los datos obtenidos. La pendiente horizontal de la primera zona, hasta 1.2 GPa, significa que los parámetros a_s y c_s se modifican en la misma proporción debido al aumento de la presión, es decir, la celda unidad de la zeolita se distorsiona por igual en las tres direcciones del espacio, de forma isotrópica. Si la presión sigue aumentando ocurre una mayor distorsión en la dirección de a_s , haciendo que esta

dimensión disminuya, por lo que el valor del término $(a_s/2)/c_s$ se hace más pequeño a la vez que la simetría disminuye de cúbica a tetragonal. Esta segunda zona tiene dos tramos de pendientes muy similares, hasta llegar a 3.2 GPa (32000 bar). Cabe señalar que hasta aquí el efecto de la presión sobre los parámetros de celda de la zeolita es reversible, volviéndose a la zeolita ITQ-29 de partida si se baja la presión. Por encima de 3.2 GPa, hay un cambio abrupto en la pendiente de la variación del parámetro $(a_s/2)/c_s$ con la presión, siendo éste un claro indicativo de un cambio estructural. Además, a partir de este punto, la distorsión tetragonal del estructura LTA es irreversible y ya no se recupera la zeolita ITQ-29 si se baja la presión, sino que se recupera la nueva zeolita ITQ-50.

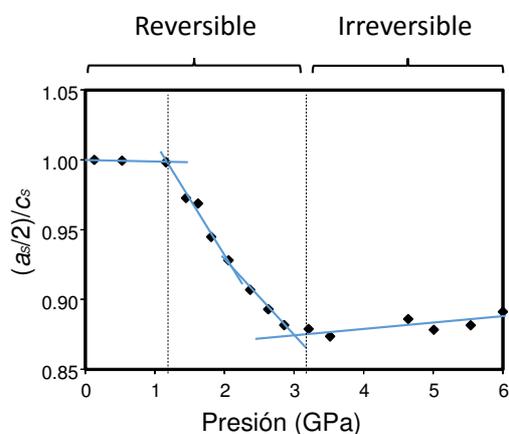


Figura 64. Variación de los parámetros de celda $(a_s/2)/c_s$ con la presión.

Además de los cambios ocurridos en la estructura cristalina debido a las condiciones extremas alcanzadas en las celdas de alta presión, se examinó mediante microscopía electrónica de barrido los posibles cambios que pudieran ocurrir en la morfología de los cristales zeolíticos. Así, para facilitar la comparación, en la Figura 65 se muestran tanto micrografías de la muestra de

partida ITQ-29 como de la zeolita ITQ-50 obtenida por transformación en estado sólido.

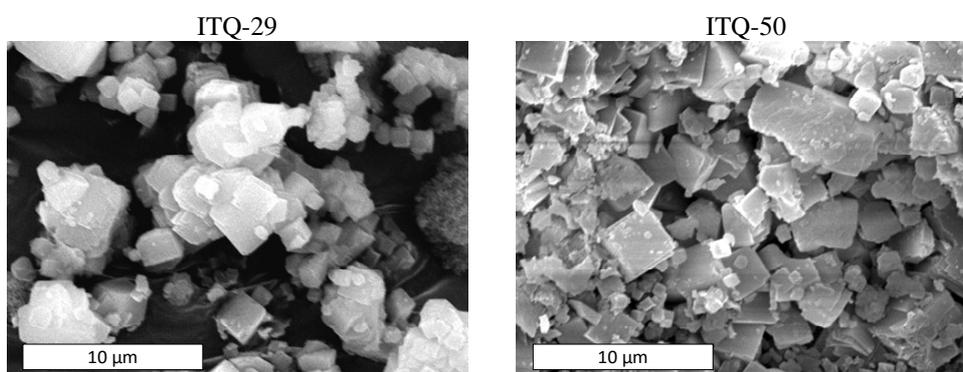


Figura 65. Micrografías SEM de muestras de ITQ-29 e ITQ-50.

Como se puede observar, no se aprecian cambios significativos en el tamaño promedio de los cristales de zeolita ITQ-29 al transformarse en ITQ-50. En ambos casos la dispersión de tamaño es bastante alta, con cristales variando entre 1 y 5 µm. En cualquier caso, se mantiene la morfología cúbica característica de los cristales de estructura LTA.

Como ya se ha comentado en la parte experimental de esta tesis, correspondiente a la obtención de la zeolita ITQ-50, únicamente se dispuso de unos 16 miligramos de muestra, tras recuperarla después de varios experimentos llevados a cabo en la celda de alta presión de tipo Paris-Edinburgh. Esta cantidad es excesivamente pequeña para realizar experimentos de adsorción en equipos de adsorción volumétrica, por lo que no se pudieron realizar las isothermas de adsorción de nitrógeno y argón para determinar la superficie específica, o volumen, tamaño y distribución del microporo de la zeolita.

4.3.3 Separación CO_2/CH_4

Ante la imposibilidad de medir isothermas de adsorción de nitrógeno y argón para determinar las propiedades texturales de la zeolita ITQ-50 en los equipos volumétricos, se midieron isothermas de adsorción de CO_2 en la termobalanza IGA para estimar algunas de estas propiedades por comparación con el material de partida ITQ-29.

Así, en la Figura 66 se representan las isothermas de adsorción de CO_2 a 25 °C y hasta 900 kPa. Como se puede observar, la zeolita ITQ-50 presenta una menor capacidad de adsorción que la zeolita ITQ-29 por encima de 200 kPa, reduciéndose un 40 % a 900 kPa, disminuyendo de 5.15 a 3.07 mmol/g. Este hecho se atribuye a la disminución del volumen de la cavidad que ocurre al transformarse la cavidad *lta* de la zeolita ITQ-29 de partida en a la cavidad *ify* de la ITQ-50, representadas en la misma Figura. Además, la menor capacidad de adsorción de la zeolita ITQ-50 también está de acuerdo con una mayor densidad de red comparada con la de la ITQ-29, con unos valores de 17.3 y 14.4 SiO_2/nm^3 respectivamente.

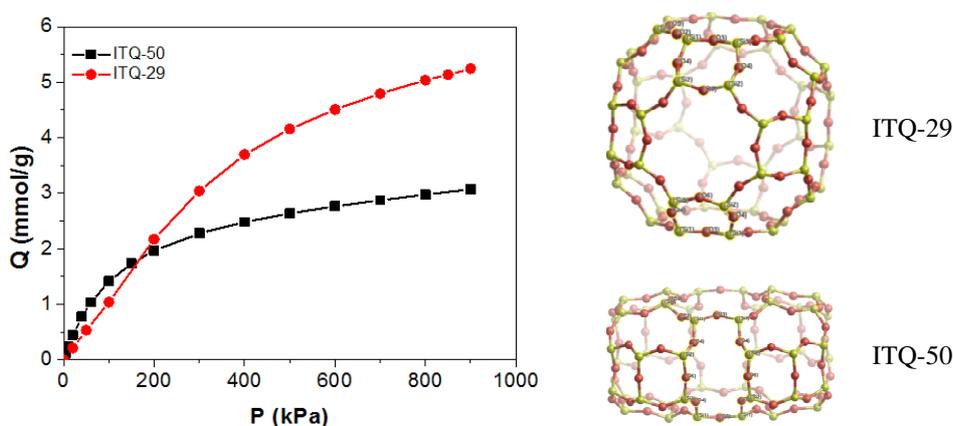


Figura 66. Isothermas de adsorción de CO_2 a 25 °C en ITQ-50 (negro) e ITQ-29 (rojo).

A la derecha, las cavidades de ambas zeolitas.

Por otro lado, se puede observar como la capacidad de adsorción de CO₂ por debajo de 200 kPa es mayor en la zeolita ITQ-50 que en la ITQ-29. En este caso ambas zeolitas tienen la misma composición química, puramente silícea, pues se obtiene la zeolita ITQ-50 por transformación en estado sólido partiendo de la zeolita ITQ-29, por lo que las diferencias observadas en el comportamiento de adsorción de CO₂ se atribuyen únicamente al cambio estructural y no a la presencia de cationes, pues ambas zeolitas carecen de ellos. De esta forma, la mayor capacidad de adsorción a baja presión se atribuyó al mayor confinamiento de las moléculas en la cavidad de la zeolita ITQ-50, de menor volumen que la presente en el material de partida ITQ-29, lo que conduce a una mayor interacción gas-sólido. Este hecho queda patente si comparamos el valor del calor isostérico de adsorción de CO₂ en ambas zeolitas, obtenido a partir del ajuste de las isothermas a varias temperaturas mediante la ecuación de virial de cuarto orden y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron, mostrado en la Figura 67. Cabe señalar que por coherencia con los datos mostrados en el apartado 4.2.3.2, para el cálculo del calor isostérico de adsorción de CO₂ en la zeolita ITQ-29 se han usado los datos obtenidos en el equipo volumétrico ASAP 2010, mientras que en el caso de la zeolita ITQ-50 se han usado los valores obtenidos en la termobalanza IGA de Hiden Isochema. Por todo ello, se puede alcanzar un recubrimiento mayor en el cálculo del calor isostérico de adsorción de CO₂ sobre la zeolita ITQ-50, pues se trabaja a presiones mayores. En cuanto a los valores obtenidos, se puede ver cómo, efectivamente, el calor isostérico de adsorción de CO₂ en la zeolita ITQ-50 es mayor que el de la ITQ-29, con valores en torno a 27 y 20 kJ/mol respectivamente. El mayor calor isostérico observado en la zeolita ITQ-50 es atribuido a un mayor

confinamiento de las moléculas gaseosas en la cavidad de menor tamaño de la zeolita ITQ-50.

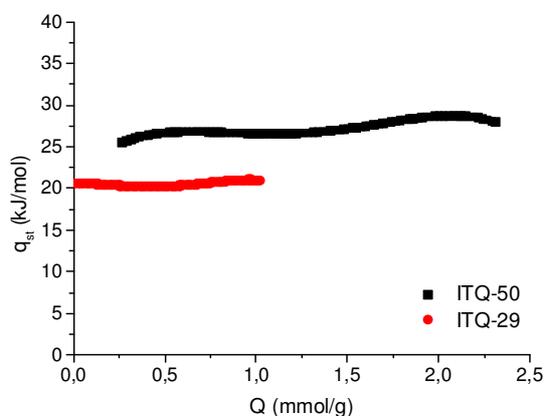


Figura 67. Calores isostéricos de adsorción de CO₂ en ITQ-50 e ITQ-29.

A continuación, se estudió la capacidad de la zeolita ITQ-50 para la separación CO₂/CH₄, comparándola con los datos obtenidos con la muestra de partida, la zeolita ITQ-29. En la Figura 68 se muestran las isothermas de adsorción a 25 °C de CO₂ y CH₄ en la zeolita ITQ-50 hasta 900 kPa. Como se puede ver, la cantidad de CH₄ adsorbida es relativamente alta, por lo que la selectividad es moderada, con un valor aproximado de 2 a 900 kPa de presión.

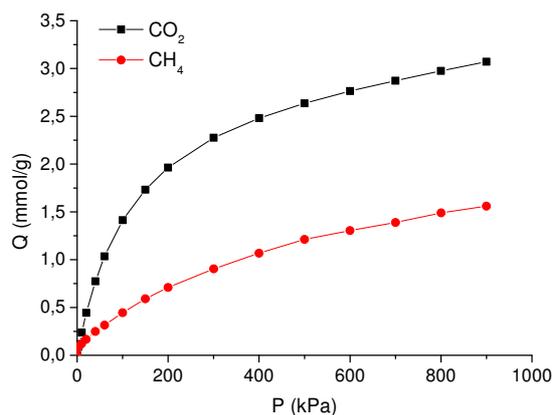


Figura 68. Isotermas de adsorción a 25 °C de CO₂ y CH₄ en la zeolita ITQ-50.

En cuanto a la comparación de la selectividad con la zeolita ITQ-29, en la Figura 69 se muestran las selectividades CO₂/CH₄ obtenidas, expresadas como el cociente en moles de las cantidades adsorbidas de cada gas y su variación con la presión total. En este caso se compara la selectividad para la separación CO₂/CH₄ de la ITQ-29 obtenida a partir de las isotermas medidas en el equipo gravimétrico IGA, para mantener la coherencia con los datos mostrados en la Figura 43. Como se puede ver, la selectividad CO₂/CH₄ de la zeolita ITQ-50 es inferior a la de la ITQ-29, si bien ambas zeolitas presentan valores de selectividad moderados, debido a la baja interacción con el CO₂, ya que se trata de zeolitas puramente silíceas e hidrofóbicas que presentan baja afinidad por el dióxido de carbono.

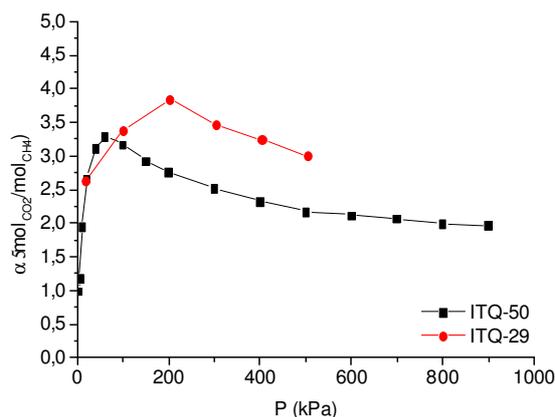


Figura 69. Selectividades CO₂/CH₄ en las zeolitas ITQ-50 e ITQ-29.

4.3.4 Separación propano/propeno

La separación de la mezcla propano/propeno se realiza industrialmente mediante destilación criogénica [85], siendo esta tecnología muy demandante energéticamente. La elevada cantidad de capital inicial y costes de operación asociados a los procesos de destilación criogénica han motivado la búsqueda de alternativas para la separación de mezclas de parafinas y olefinas. Así, la zeolita ITQ-50 puede ser un buen modelo para estudiar cómo una zeolita bidimensional de poro pequeño se comportaría en esta separación.

En la Tabla 16 se muestran los diámetros cinéticos del propano y del propeno [198], observándose que el diámetro molecular del propeno es ligeramente menor que el del propano, por lo que el propano podría encontrar más dificultades para difundir a través de los canales zeolíticos.

Tabla 16. Diámetros moleculares del propano y del propeno [198].

Molécula	σ (Å)
Propano	4.773
Propeno	4.639

Se estudió la separación de ambos hidrocarburos empleando la zeolita ITQ-50 como adsorbente selectivo. En primer lugar, se midieron las isothermas de adsorción de los dos gases puros a distintas temperaturas, siendo éstas 10, 25, 40 y 60 °C. Las isothermas de adsorción se muestran en la Figura 70, donde se puede observar como en el caso del propeno, a la izquierda, no hay problemas aparentes de difusión y las capacidades de adsorción determinadas se corresponden con el orden esperado según la temperatura de adsorción, es decir, la cantidad adsorbida a una presión dada disminuye conforme aumenta la temperatura. Mientras que por el contrario, las isothermas de adsorción de propano a distintas temperaturas en la zeolita ITQ-50 se encuentran muy cerca unas de otras, llegando incluso a cruzarse aún cuando las isothermas han sido obtenidas a distintas temperaturas. Esto se atribuye a que la velocidad de adsorción aumenta con la temperatura, y al no estar en el equilibrio puede ocurrir que las isothermas a mayor temperatura lleguen a rebasar a aquellas que se midieron a menor temperatura, lo que contradice la termodinámica de un proceso de adsorción. Este resultado evidencia que en la zeolita ITQ-50 existen importantes restricciones difusionales para la adsorción de propano en el interior de sus poros, pero no para el propeno.

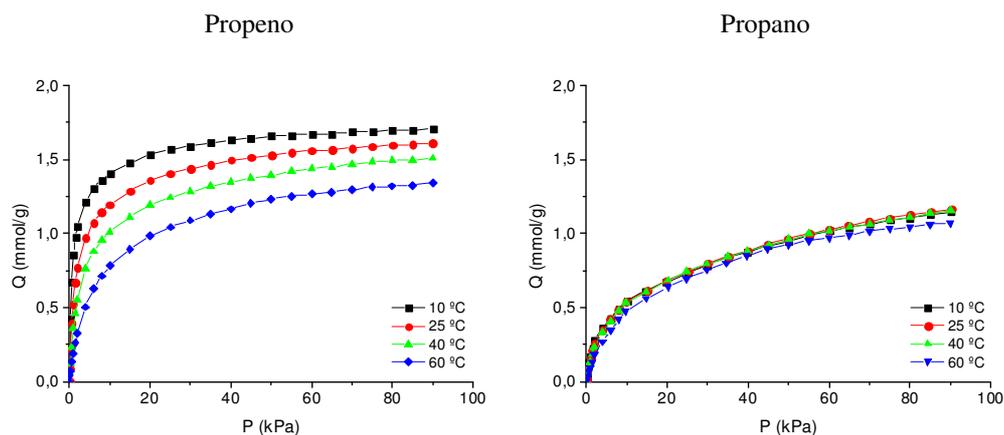


Figura 70. Isothermas de adsorción de propano y propeno en la zeolita ITQ-50.

Aunque se demostró que el propano no alcanzó el equilibrio termodinámico en las condiciones de adsorción empleadas en este trabajo, se calculó la selectividad ideal como el cociente entre el número de moles adsorbido de propeno entre los de propano en función de la presión total, sabiendo que hay que tomar este valor con cautela. En la Figura 71 se muestran los resultados obtenidos, donde se puede ver que la selectividad propeno/propano varía entre 3.5 y 1.5 hasta una presión de 90 kPa y 25 °C.

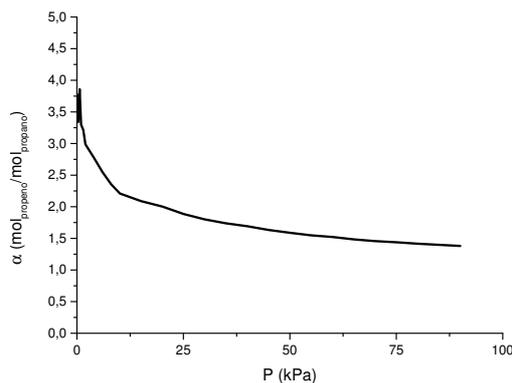


Figura 71. Selectividad propeno/propano en la zeolita ITQ-50 a 25 °C.

En el caso del propeno, como las isothermas alcanzaron el equilibrio, fue posible calcular su calor isostérico de adsorción en la zeolita ITQ-50, mostrado en la Figura 72. Para ello se usó la ecuación de Clausius-Clapeyron, incluida en la Figura, y los datos experimentales ajustados mediante una ecuación de tipo virial de cuarto orden. También se incluye el calor isostérico de adsorción de propeno calculado para la zeolita ITQ-29 de partida. Del mismo modo que pasaba en el caso del CO_2 , el calor isostérico de adsorción de propeno es más alto en el caso de la zeolita ITQ-50 que en el de la ITQ-29, lo que se atribuye al mayor confinamiento del propeno en el interior de la zeolita ITQ-50 por la disminución del tamaño de la cavidad, lo que conlleva un aumento en la interacción adsorbato/adsorbente.

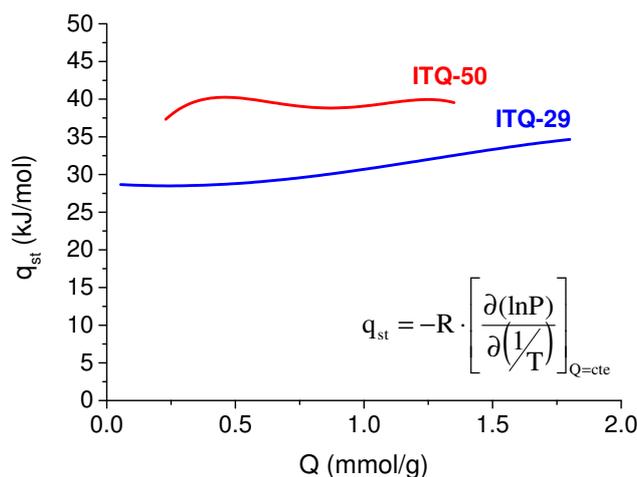


Figura 72. Calores isostéricos de adsorción de propeno en zeolitas ITQ-50 e ITQ-29.

Si bien las isothermas de adsorción de propano en ITQ-50 no están en el equilibrio y no pueden ser utilizadas para el cálculo del calor isostérico, sí que son un claro indicativo del potencial que tiene la zeolita ITQ-50 para ser empleada en la separación cinética de ambos hidrocarburos. Para comprobar que, efectivamente, propano y propeno difunden a velocidades muy distintas se procedió a medir la cinética de adsorción en la termobalanza IGA de Hiden Isochema a 25 °C y 30 kPa de presión. Además, las cinéticas obtenidas se compararon con las equivalentes obtenidas en las mismas condiciones experimentales para la zeolita ITQ-29. En la Figura 73 se recogen los datos obtenidos para las cinéticas de adsorción de propano y propeno en ambas zeolitas, donde se han usado las mismas escalas de tiempo y de capacidad de adsorción para facilitar su comparación.

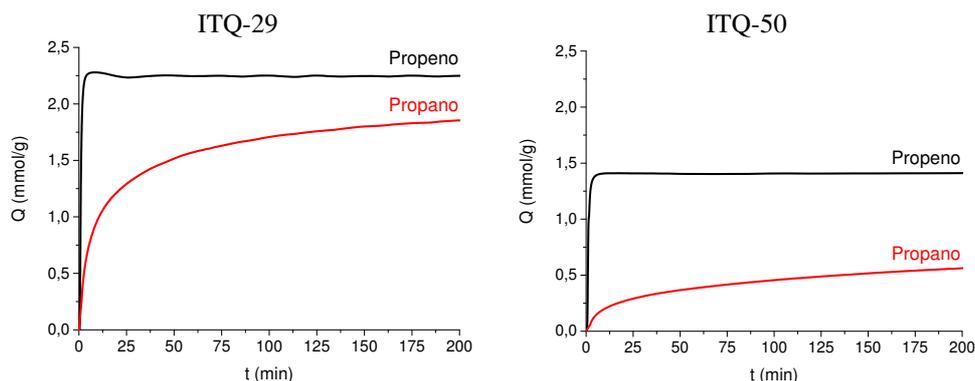


Figura 73. Cinéticas de adsorción de propano y propeno a 25 °C y 30 kPa en las zeolitas ITQ-50 e ITQ-29.

Ya en la propia figura se aprecia como el propeno difunde prácticamente a la misma velocidad en ambas zeolitas, alcanzando la saturación en pocos minutos, sin problemas para difundir a través de los poros y cavidades zeolíticos. Además, la capacidad de adsorción de propeno en las cinéticas coincide con la del punto de la isoterma a 30 kPa y 25 °C. Por otro lado, el propano presenta problemas de difusión tanto en la ITQ-29 como en la ITQ-50, pero su difusión se ve aún más restringida en esta última. Para poder cuantificar estas diferencias se calculó el coeficiente D_c/r_c^2 mediante ajuste de la cinética empleando los 20 primeros términos de la ecuación de Crank. En la Tabla 17 se recogen los valores de D_c/r_c^2 obtenidos, además del coeficiente de separación R_D , siendo éste el cociente entre los parámetros D_c/r_c^2 del propeno y del propano. Como se puede ver, el coeficiente de difusión del propeno es prácticamente el mismo en ambas zeolitas, y se encuentra en el límite de medida del equipo, es decir, el propeno difunde tan rápido que la limitación en su difusión viene dada por la rampa máxima de subida de la presión, ya que, aunque el llenado es rápido porque se ha desviado el flujo del gas para no tener la limitación del controlador de flujo másico y alimentar directamente desde la botella, es inevitable que haya rampa de presión, pues una expansión

mucho más rápida (como ocurre con los equipos volumétricos) provocaría fuertes fluctuaciones en la lectura del peso en la balanza.

Tabla 17. Coeficientes D_c/r_c^2 y R_D de propano y propeno en ITQ-29 e ITQ-50.

	D_c/r_c^2 (s ⁻¹)	
	ITQ-29	ITQ-50
Propeno	1.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Propano	4.0×10^{-5}	7.7×10^{-6}
R_D	36	158

Por otro lado, como cabría esperar a la vista de las cinéticas de adsorción, los parámetros de difusión D_c/r_c^2 del propano son más bajos. En el caso de la zeolita ITQ-29, y según el parámetro R_D , el propano difunde unas 36 veces más lentamente que el propeno, mientras que en el caso de la ITQ-50, la difusión de la parafina es 158 veces más lenta que la de la olefina. Este valor es muy superior a 50, siendo éste el que se considera a partir del cual un material podría ser utilizado de forma efectiva para la separación cinética de dos gases [73]. Esta mejoría en el coeficiente de separación R_D se atribuye a la menor dimensionalidad de la zeolita ITQ-50, es decir, en lugar de ser un material con porosidad tridireccional como la ITQ-29, debido a la deformación sufrida en una de las ventanas de los poros, se puede considerar a efectos prácticos como un material con porosidad bidireccional.

Estos resultados indican que la zeolita ITQ-50 presenta una buena selectividad para la separación cinética del propeno frente al propano. Asimismo, al tratarse de un material puramente silíceo, sin protones ni otros cationes de compensación de carga, la zeolita ITQ-50 no cataliza la polimerización de hidrocarburos en el intervalo de temperaturas estudiadas, con lo que se evita la formación de coque por oligomerización de la olefina. Además, en caso de haber

agua en una hipotética corriente gaseosa, ésta no sería adsorbida debido al carácter hidrófobo de la zeolita. Así, se concluye que la zeolita ITQ-50, y por tanto adsorbentes con sistemas bidireccionales con apertura de poro pequeña, serían unos adsorbentes eficaces para la separación o purificación de mezclas propano/propeno.

4.3.5 Separación de hidrocarburos C_4

Este apartado se centra en el estudio de la separación de olefinas y parafinas en el intervalo de los hidrocarburos C_4 , donde se han incluido butano, 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno. Esta separación es especialmente difícil industrialmente ya que estos hidrocarburos tienen puntos de ebullición muy cercanos. Por ejemplo, las temperaturas de ebullición del cis-2-buteno y del isómero trans-2-buteno son 3.7 y 0.8 °C respectivamente a presión atmosférica [199]. Por lo que su separación mediante destilación criogénica requiere de una torre de destilación con un elevado número de platos, lo que justifica la búsqueda de un adsorbente que permita su separación.

En esta separación se hace especialmente necesario definir el diámetro crítico de las moléculas para poder justificar las diferencias en la adsorción frente a un mismo adsorbente. El diámetro estructural de una molécula σ_s puede ser calculado a partir de las longitudes de enlace y sus ángulos, y se define como el diámetro del cilindro imaginario más pequeño que existe alrededor de la molécula en su conformación más favorable, a través de los centros de los átomos de hidrógeno externos [200].

Para obtener el diámetro crítico σ_c de las moléculas es necesario añadir la contribución de van der Waals del hidrógeno externo, con un valor de 1.66 Å

[201]. Así, en la Tabla 18 se muestran los diámetros estructurales y críticos de las moléculas estudiadas.

Tabla 18. Diámetros característicos de las moléculas estudiadas.

Molécula	σ_s (Å)	σ_c (Å)
butano	2.80	4.46
1-buteno	2.65	4.31
cis-2-buteno	3.28	4.94
trans-2-buteno	2.65	4.31

De los valores de la Tabla se desprende que el cis-2-buteno va a ser la molécula con mayor impedimento para pasar a través de los poros zeolíticos.

Las isothermas de adsorción de los distintos hidrocarburos puros se midieron hasta 90 kPa de presión usando la zeolita ITQ-50 como adsorbente a distintas temperaturas, y se calculó el calor isostérico de adsorción en aquellos casos en los que no se observaron problemas de difusión.

En primer lugar se comparó la capacidad de adsorción de la parafina, butano, con la de la olefina, 1-buteno. En la Figura 74 se muestran las isothermas obtenidas a las distintas temperaturas. De forma análoga al comportamiento observado en el caso del propano/propeno, también en la fracción C₄, la parafina tiene serios problemas de difusión, tal y como se desprende del hecho de que la isoterma medida a una temperatura más alta vaya por encima de la que se midió a temperatura más baja, incluso cuando se aumentó el tiempo máximo de espera para alcanzar el equilibrio hasta 2 horas. Debido a los problemas de difusión del butano, únicamente se midieron las isothermas a 25 y 40 °C, donde de forma reproducible se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 74.

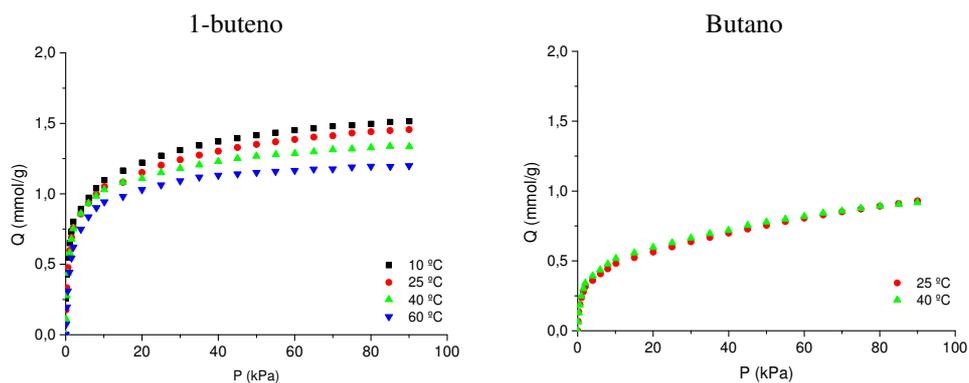


Figura 74. Adsorción de 1-buteno y butano en ITQ-50.

Con estos datos se calculó la selectividad 1-buteno/butano como el cociente entre las cantidades molares adsorbidas a partir de las capacidades de adsorción de los gases puros. Como se puede observar, a 25 °C y 90 kPa la zeolita ITQ-50 adsorbe un 57% más cantidad de 1-buteno que de butano. La evolución de la selectividad con la presión se representa en la Figura 75, donde ésta varía entre 2.5 y 1.6, aunque este valor hay que tomarlo con precaución, ya que el butano no ha alcanzado el equilibrio.

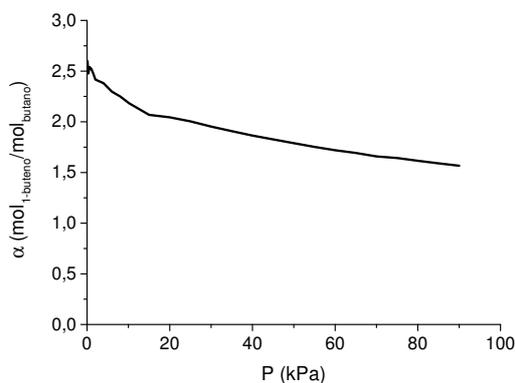


Figura 75. Selectividad 1-buteno/butano en la zeolita ITQ-50 a 25 °C.

De forma análoga a los resultados mostrados con el propano/propeno, también se comparan las cinéticas obtenidas con las de la ITQ-29, por tratarse de la zeolita de partida y para poder estudiar cómo afecta el cambio de dimensionalidad de la red cristalina a la difusión de estos hidrocarburos. En la Figura 76 se muestran las cinéticas del butano y 1-buteno obtenidas en ambas zeolitas, donde se puede ver claramente como el butano presenta mayores problemas de difusión a través de los poros zeolíticos que el 1-buteno en ambas muestras.

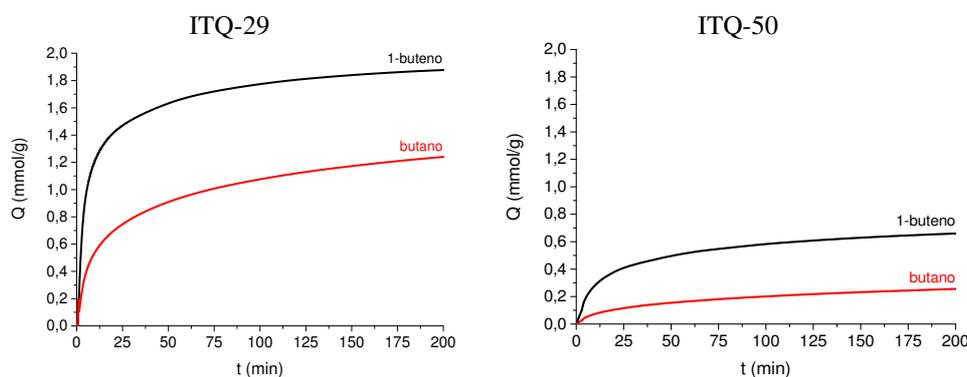


Figura 76. Cinéticas de adsorción de butano y 1-buteno a 25 °C y 30 kPa en las zeolitas ITQ-50 e ITQ-29.

Para cuantificar estas diferencias en la cinética de adsorción se recurrió al cálculo de los coeficientes D_c/r_c^2 de difusión de butano y 1-buteno a partir del ajuste de las cinéticas a 30 kPa y 25 °C, empleando los 20 primeros términos de la ecuación de Crank para el ajuste de los datos experimentales, obteniendo los valores mostrados en la Tabla 19. Además se obtuvo el coeficiente de separación R_D , como el cociente entre los parámetros D_c/r_c^2 del 1-buteno y el del butano. Lo primero que cabe destacar es que, aunque también en este caso, la parafina (butano) difunde más lentamente que la olefina (1-buteno), los coeficientes de

separación R_D calculados para el caso de los hidrocarburos C_4 son más bajos que los correspondientes para la fracción C_3 en ambas zeolitas. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que el 1-buteno también tiene limitaciones difusionales, mientras que el propeno no las presenta. De hecho, los valores de difusión del 1-buteno son muy similares a los del propano. Aquí se pone de manifiesto que la difusión de los hidrocarburos C_4 se ve más afectada por el cambio en la dimensionalidad de la zeolita que en el caso del grupo C_3 .

Tabla 19. Coeficientes D_c/r_c^2 y R_D de 1-buteno y butano en ITQ-29 e ITQ-50

	D_c/r_c^2 (s^{-1})	
	ITQ-29	ITQ-50
1-buteno	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Butano	$8.8 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$
R_D	8.9	3.3

Con todo esto, se puede concluir que el uso de la zeolita ITQ-50 no aportaría mejoras para llevar a cabo la separación 1-buteno/butano, frente al uso de la zeolita ITQ-29, como sí que ocurría en el caso de la separación propeno/propano, debido fundamentalmente a que en esta zeolita existen fuertes limitaciones difusionales no sólo para el butano, sino también para el 1-buteno.

Por otro lado, se continuó el estudio de separación de hidrocarburos C_4 incluyendo los isómeros del 2-buteno, es decir, el cis-2-buteno y el trans-2-buteno. Para ello, se midieron las cinéticas de adsorción de ambos hidrocarburos a 30 kPa y 25 °C, comparándolas con las cinéticas del butano. En la Figura 77 se comparan las cinéticas obtenidas en zeolita ITQ-50 y en la zeolita ITQ-29. Se puede observar que la difusión del trans-2-buteno es muy rápida en ambas zeolitas, alcanzándose el equilibrio en pocos minutos. En cuanto a la cantidad de trans-2-buteno adsorbida

en el equilibrio, se vuelve a observar una disminución de la cantidad adsorbida en la zeolita ITQ-50 si se compara con la de la ITQ-29. Como ya se ha comentado esta menor capacidad de adsorción puede atribuirse al aumento de la densidad cristalográfica y a la reducción del volumen de la supercavidad presente en ambas zeolitas.

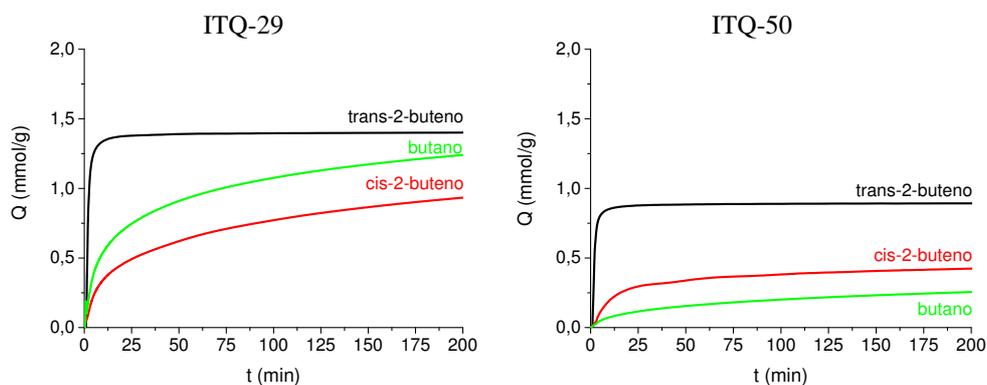


Figura 77. Cinéticas de adsorción de butano, cis-2-buteno y trans-2-buteno a 25 °C y 30 kPa en las zeolitas ITQ-50 e ITQ-29.

Las diferencias en la velocidad de difusión fueron cuantificadas mediante los coeficientes D_c/r_c^2 obtenidos por ajuste de las cinéticas a partir de los 20 primeros términos de la ecuación de Crank por iteración basada en el algoritmo de Levenberg–Marquardt con el programa Origin, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 20. Aquí se pudo constatar de forma cuantitativa que la velocidad de difusión del trans-2-buteno en ambas zeolitas es muy rápida, y únicamente se diferencia por un factor de 1.2, pues los valores de los parámetros de difusión D_c/r_c^2 en las zeolitas ITQ-29 e ITQ-50 son $8.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, en las condiciones de medida descritas.

Tabla 20. Coeficientes D_c/r_c^2 y R_D de 1-buteno y butano en ITQ-29 e ITQ-50

	D_c/r_c^2 (s^{-1})	
	ITQ-29	ITQ-50
Cis-2-buteno	$8.1 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Trans-2-buteno	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$
Butano	$8.8 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$
R_D (trans-2-buteno/cis-2-buteno)	97.9	49.7
R_D (cis-2-buteno/butano)	0.9	3.6
R_D (trans-2-buteno/butano)	90.7	180.6

Tal y como se anticipaba por la forma de las cinéticas de adsorción, se calculó como, efectivamente, la capacidad de separación trans-2-buteno/butano basada en sus cinéticas de adsorción es mayor en el caso de la zeolita ITQ-50, alcanzando un valor R_D de 180.6, frente al 90.7 obtenido con la ITQ-29. Esto es debido a la menor velocidad de difusión del butano a través del sistema de canales bidireccionales de la zeolita ITQ-50.

La mejoría en la capacidad de separación cis-2-buteno/butano es menos acusada, siendo el valor de R_D de 0.9 y 3.6 para la ITQ-29 y la ITQ-50 respectivamente. De hecho, en el caso de la zeolita ITQ-29, el butano difunde ligeramente más rápido que el cis-2-buteno, mientras que en la ITQ-50 ocurre al contrario, como se desprende tanto de la forma de las cinéticas como de los valores D_c/r_c^2 calculados.

Sin embargo, la zeolita ITQ-50 presenta una menor capacidad para la separación cinética de trans-2-buteno y cis-2-buteno, habiéndose obtenido valores R_D de 97.9 y 49.7 para las zeolitas ITQ-29 e ITQ-50 respectivamente, debido a que el cis-2-buteno difunde más rápidamente en la zeolita ITQ-50 que en la zeolita

ITQ-29. Este resultado, que ha sido observado en otras zeolitas de poro pequeño como la zeolita RUB-41 (RRO) [202], no es fácil de explicar ya que existe incertidumbre en el valor de recubrimiento total (q_{∞}) en los hidrocarburos que difunden más lentamente, por lo que probablemente sería necesario recurrir a simulaciones teóricas para comprender este comportamiento.

4.3.6 Conclusiones

Los resultados mostrados en este apartado permiten concluir que la zeolita ITQ-50 podría ser utilizada satisfactoriamente para la separación de olefinas y parafinas en el rango C_3 y C_4 , pero presenta una selectividad moderada para la separación CO_2/CH_4 . Estas conclusiones se fundamentan en los siguientes resultados:

- Durante la transformación en estado sólido a ultra alta presión de la zeolita ITQ-29 en la ITQ-50 se produce un cambio en la forma de la supercavidad que lleva asociada una disminución en la capacidad de adsorción de la zeolita resultante.
- Las ventanas que dan paso a la cavidad en una de las direcciones sufren una deformación tal que la zeolita ITQ-50 puede considerarse bidimensional, frente al sistema de poros tridireccional de la zeolita de partida ITQ-29.
- El calor isostérico de adsorción de propeno es más elevado en la zeolita ITQ-50 que en la ITQ-29, debido al mayor confinamiento asociado a la disminución del volumen de la cavidad zeolítica.

- El propano difunde más lentamente que el propeno en la zeolita ITQ-50, dando un coeficiente de separación R_D de 158, lo que mejora considerablemente a la zeolita ITQ-29 (36). Esto permite una mejor separación cinética de propano y propeno.
- La zeolita ITQ-50 presenta un coeficiente de separación cinético R_D más elevado para la separación trans-2-buteno/butano que la zeolita ITQ-29, ya que los valores son de 180.6 y 90.7 respectivamente.

4.4 Influencia de la presencia de germanio en la zeolita ITQ-29 sobre la difusión de hidrocarburos

4.4.1 Introducción

En este último apartado se discute la influencia que tiene la presencia de contenidos elevados de germanio en la red de la zeolita ITQ-29 sobre la difusión de hidrocarburos ligeros, en concreto, propano y propeno. Como se ha visto anteriormente, la separación de mezclas de olefinas y parafinas, y en particular, la separación propano/propeno es una de las más relevantes en la industria del refino y petroquímica y se lleva a cabo habitualmente mediante destilación criogénica, lo que conlleva elevados gastos energéticos.

Así, el uso alternativo de adsorbentes selectivos es altamente deseable, tanto desde un punto de vista económico como medioambiental. En este sentido, el uso de zeolitas como adsorbentes se plantea como una opción interesante pero, para ello, es conveniente que no posean acidez, evitándose así los procesos de oligomerización de olefinas y el consiguiente bloqueo de la porosidad zeolítica por

formación de coque tras ciclos de adsorción-desorción. Por todo ello, el empleo de zeolitas neutras sería una opción conveniente para esta aplicación y así las zeolitas puramente silíceas, que no poseen acidez ni presencia de cationes extrarreticulares, son candidatas ideales. Éste sería el caso de la zeolita ITQ-29, el análogo puramente silíceo de la zeolita LTA.

Por otro lado, la incorporación de germanio en la red las zeolitas ha sido ampliamente estudiada. El germanio tampoco aporta cargas en la red cristalina y cuando la cantidad incorporada es elevada se pueden modificar los parámetros de red e incluso el tamaño de poro, lo que puede influir en la difusión de las moléculas.

Por lo tanto, en este apartado se describe el estudio realizado sobre la influencia de la presencia de germanio en la red cristalina de la zeolita ITQ-29 sobre la difusión de propano y propeno. Comparándose las velocidades de adsorción de ambos gases en una zeolita puramente silícea, que se denominó Si-ITQ-29, con la de otra muestra preparada con germanio en su red cristalina, con una relación Si/Ge igual a 2, llamada Ge-ITQ-29 en este trabajo.

4.4.2 Caracterización de las zeolitas Ge-ITQ-29 y Si-ITQ-29

Siguiendo los procedimientos de síntesis descritos en el apartado de experimentación se sintetizaron dos muestras de Ge-ITQ-29 con una relación Si/Ge de 2 pero distinto tamaño de cristal.

Las dos zeolitas sintetizadas se identificaron como Ge-ITQ-29 (A) y Ge-ITQ-29 (B) respectivamente. A continuación se describen los detalles más relevantes de su caracterización.

Por un lado se comprobó mediante difracción de rayos X que las zeolitas sintetizadas efectivamente eran muestras puras de ITQ-29 en forma de silicogermanato. Se determinó que las muestras eran de elevada pureza y cristalinidad, tal y como demuestran los difractogramas mostrados en la Figura 78. En ellos no se observa la presencia de material amorfo ni de ninguna otra fase cristalina. Se pudo comprobar por comparación con patrones que la estructura cristalina de ambas muestras se corresponde con la esperada, es decir, la estructura LTA recogida en la IZA.

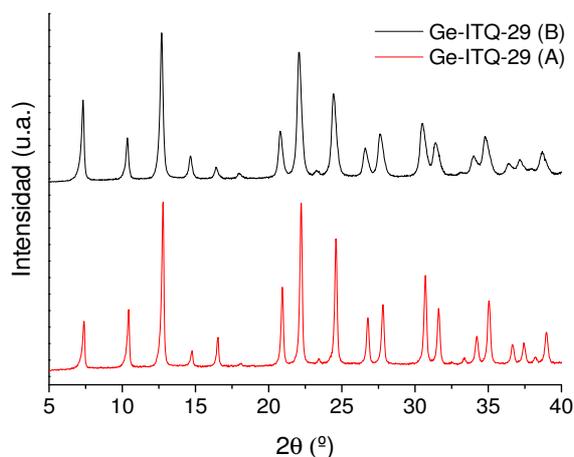


Figura 78. Difractogramas de rayos X de las muestras Ge-ITQ-29 de distinto tamaño de cristal.

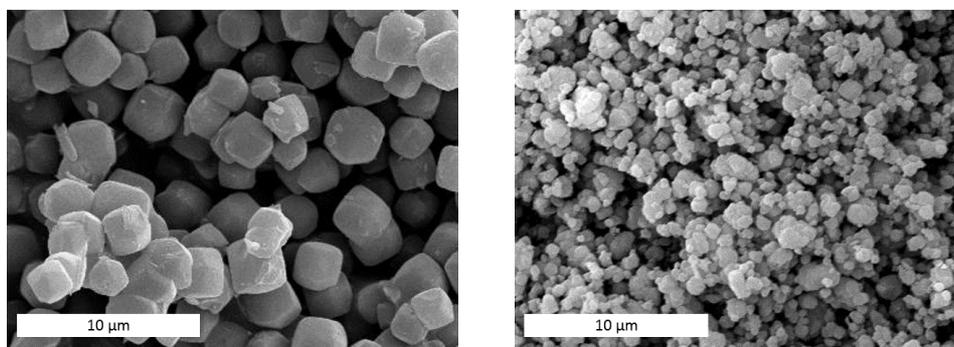
Se puede intuir de los difractogramas de rayos X una diferencia en los tamaños de cristal de las muestras, ya que los picos obtenidos en la muestra Ge-ITQ-29 (B) son mucho más anchos que los de la muestra Ge-ITQ-29 (A), como corresponde a una muestra de menor tamaño. Además, el efecto del ensanchamiento de los picos cristalográficos debido a un menor tamaño de cristal es más pronunciado a mayores ángulos, como corresponde a lo esperado según la ecuación de Scherrer [203]:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Ecuación 33

Donde L es tamaño de cristal promedio en nanómetros, K es una constante adimensional relacionada con la forma cristalina, λ es la longitud de onda de los rayos X en nanómetros, β mide en radianes el ancho del pico de difracción a la mitad de la altura, y θ es el ángulo de Bragg.

El tamaño de cristal se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en lugar de calcularlo mediante difracción de rayos X a partir de la anchura de los picos. En la Figura 79 se muestran las micrografías obtenidas al mismo número de aumentos para facilitar la comparación de los tamaños de cristal. Como se puede observar, la zeolita Ge-ITQ-29 (B), preparada en presencia de siembra en el gel de síntesis, en agitación y a una temperatura menor, de 125 en vez de 150 °C, presenta un tamaño de cristal claramente más pequeño, en torno a 0.6 μm . Por otro lado, el tamaño de cristal de la muestra Ge-ITQ-29 (A) es mucho mayor, alrededor de unos 3 μm . En ambos casos se puede intuir la forma cúbica de los cristales sintetizados, como corresponde a la morfología típica de los cristales de estructura LTA.



Ge-ITQ-29 (A)

Ge-ITQ-29 (B)

Figura 79. Micrografías SEM de muestras de Ge-ITQ-29.

Se consiguió disponer de dos muestras de zeolita Ge-ITQ-29 con dos tamaños de cristal bien diferenciados, siendo éste un parámetro relevante en el caso de los estudios de difusión, como el realizado en este trabajo.

Por otro lado, la zeolita Si-ITQ-29 que se emplea en esta parte de la tesis es el mismo material que ya se ha descrito en anteriores apartados. Cabe destacar que el tamaño de cristal de esta muestra es muy similar al de la zeolita Ge-ITQ-29 (A) de mayor tamaño de cristal, en torno a 3 μm , si bien la dispersión de tamaños es algo más alta, tal y como se puede observar en la imagen SEM de la Figura 80.

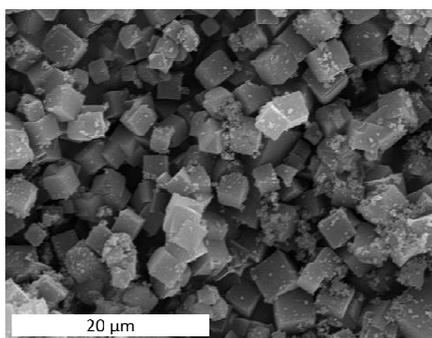


Figura 80. Micrografía SEM de zeolita Si-ITQ-29.

4.4.3 Separación propano/propeno

Una vez sintetizadas y caracterizadas las muestras, se procedió a medir la velocidad de adsorción de propano y propeno en la termobalanza IGA de Hiden. Al tratarse de zeolitas con Ge en su red cristalina fue necesario llevar a cabo la eliminación del agente director de estructura mediante calcinación in situ, en la propia termobalanza, haciendo pasar un flujo de O_2/He con una relación 20/80 en volumen, hasta una temperatura de 600 $^\circ\text{C}$. De esta forma se evitó que la muestra calcinada quedase expuesta al aire, ya que, de lo contrario, la muestra sufre una

rápida amorfización por hidrólisis de los enlaces Ge-O en presencia de la humedad del ambiente. Tras la calcinación, se enfriaron las muestras en la balanza hasta la temperatura de medida, en concreto 25 °C, en condiciones de alto vacío. Después de alcanzar el equilibrio térmico se llevó a cabo la medida de la cinética de adsorción, a una presión de 30 kPa, llenando el volumen de la balanza lo más rápido posible. De esta forma, se monitorizó el aumento de peso en función del tiempo para, posteriormente, y mediante ajuste matemático de los 20 primeros términos de la ecuación de Crank empleando el programa Origin, determinar el coeficiente D_c/r_c^2 característico de la cinética de adsorción.

En primer lugar, se estudió la influencia del tamaño de cristal en la difusión de propano, que tiene un diámetro cinético ligeramente mayor que el propeno y en principio puede presentar más problemas difusionales que éste. Para ello, se utilizaron las dos muestras de Ge-ITQ-29 con tamaños de cristal bien diferenciados. En la Figura 81 se muestra la cinética de adsorción de propano a 30 kPa mbar y 25 °C en las dos zeolitas de Ge-ITQ-29 de distinto tamaño de cristal. Así, en el eje de ordenadas se representa el valor del recubrimiento, calculado como el cociente entre la cantidad adsorbida en ese instante de tiempo (Q) y la cantidad adsorbida en la saturación (Q_∞), mientras que en el eje de abscisas se representa el tiempo. Para facilitar la comprensión del gráfico se ha incluido el tamaño promedio de cristal de cada una de las muestras. Además, se han incluido en la Figura los valores de los parámetros de difusión D_c/r_c^2 , obtenidos mediante ajuste de los primeros 20 términos de la ecuación de Crank con el programa Origin.

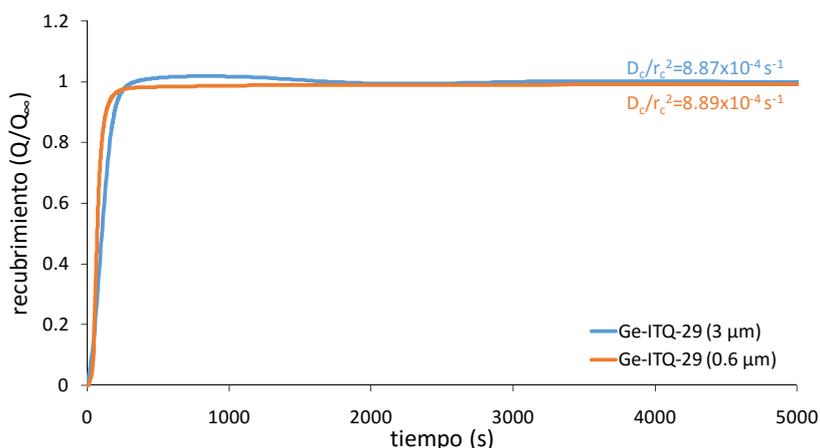


Figura 81. Cinéticas de adsorción de propano en Ge-ITQ-29 de distinto tamaño de cristal a 30 kPa y 25 °C.

Así, se comprobó que el parámetro de difusión D_c/r_c^2 no depende del tamaño de cristal de la muestra zeolítica, ya que en ambos casos se obtuvo el mismo valor, en torno a $8.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. De hecho, se han incluido dos decimales en los valores de D_c/r_c^2 de la Figura para mostrar las diferencias, ya que ambos son prácticamente coincidentes. Es importante constatar este hecho para poder comparar los parámetros de difusión obtenidos cuando las muestras no poseen el mismo tamaño de cristal.

Seguidamente, se comparó la velocidad de difusión de propano en la zeolita ITQ-29 puramente silíceica (Si-ITQ-29). En este caso el tamaño de cristal obtenido fue muy similar al de la zeolita Ge-ITQ-29 (A), es decir, en torno a $3 \mu\text{m}$, como se ha visto anteriormente.

Para ello, también en este caso se midió la cinética de difusión de propano en la zeolita Si-ITQ-29, en las mismas condiciones de medida que las utilizadas en el caso de las zeolitas Ge-ITQ-29, es decir, a 30 kPa y 25 °C.

Cabe señalar que la zeolita Si-ITQ-29 no presenta problemas de estabilidad estructural por exposición a la humedad ambiental una vez calcinada y por ello la calcinación se llevó a cabo en una mufla convencional, a 700 °C en aire durante 5 horas.

En la Figura 82 se representan los datos del recubrimiento en la adsorción de propano en las zeolitas Si-ITQ-29 y Ge-ITQ-29 en función del tiempo. En este caso, aunque se ha visto que el tamaño de cristal no tiene efecto en el cálculo del parámetro D/r_c^2 en zeolitas Ge-ITQ-29, se utilizó la muestra de Ge-ITQ-29 con un tamaño de cristal similar al de la Si-ITQ-29. En la Figura se muestra una notable diferencia en la velocidad de adsorción de propano, siendo mucho más lenta en el caso de la zeolita Si-ITQ-29.

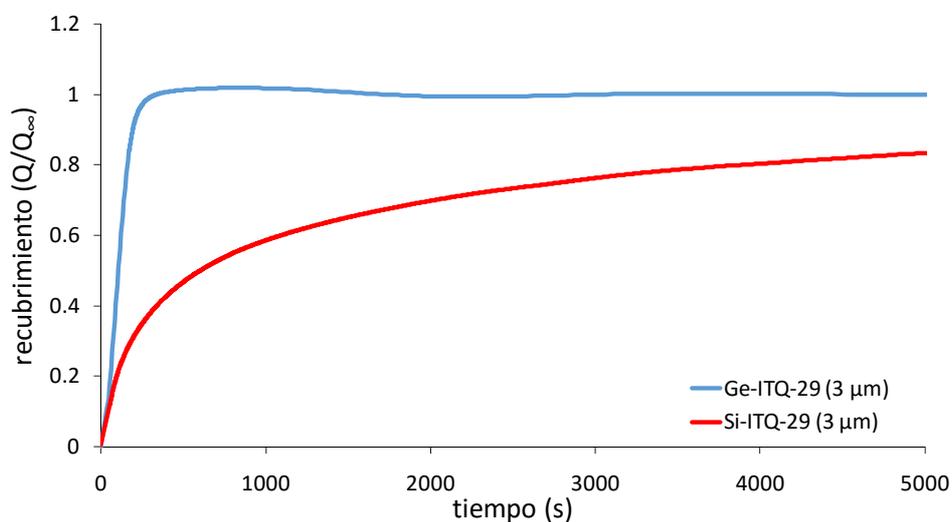


Figura 82. Cinéticas de adsorción de propano en Si-ITQ-29 y Ge-ITQ-29 a 25 °C y 30 kPa.

Para la cuantificación de la diferencia en la difusión se utilizó el parámetro D/r_c^2 . En la Tabla 21 se recogen los valores que describen la cinética de adsorción

para cada una de las muestras. A partir de los valores obtenidos, se estima que el propano difunde aproximadamente 80 veces más rápido a través de los canales de la zeolita Ge-ITQ-29 que a través de los canales de su análogo puramente silíceo.

Tabla 21. Coeficientes D_e/r_c^2 de propano en zeolita Si-ITQ-29 y Ge-ITQ-29 a 25 °C y 30 kPa.

Zeolita	D_e/r_c^2 (s⁻¹)
Si-ITQ-29 (3 μm)	1.1 x 10 ⁻⁵
Ge-ITQ-29 (3 μm)	8.9 x 10 ⁻⁴

Una vez constatadas las diferencias en la difusión de propano en las zeolitas Si-ITQ-29 y Ge-ITQ-29, se realizó un estudio similar de las cinéticas de adsorción de propeno. Para ello, se hicieron experimentos a 30 kPa de propeno a 25 °C, no observándose prácticamente diferencias. Las cinéticas de adsorción (no mostradas) son bastante rápidas y los parámetros de difusión D_e/r_c^2 obtenidos a partir de ellas se recogen en la Tabla 22, donde se muestran de forma cuantitativa que no hay diferencias relevantes en la difusión de propeno entre la zeolita Si-ITQ-29 y la zeolita Ge-ITQ-29, comparando una vez más, las zeolitas con un tamaño de cristal de 3 μm. El valor experimental de D_e/r_c^2 obtenido es el mismo en ambos casos porque la velocidad de adsorción es tan rápida que está en el límite de detección del equipo. Esta limitación viene por la inevitable rampa que existe en el aumento de la presión durante el llenado de la cámara de adsorción, al pasar de alto vacío hasta los 30 kPa a los que se mide la cinética de adsorción.

Tabla 22. Coeficientes D_e/r_c^2 de propeno en zeolita Si-ITQ-29 y Ge-ITQ-29 a 25 °C y 30 kPa.

Zeolita	D_e/r_c^2 (s⁻¹)
Si-ITQ-29 (3 μm)	6.5 x 10 ⁻⁴
Ge-ITQ-29 (3 μm)	6.5 x 10 ⁻⁴

La explicación a las diferencias observadas en la velocidad de difusión de propano se atribuyó inicialmente a las pequeñas diferencias en los tamaños y forma de los poros debido a la presencia de germanio en la red. Para confirmarlo, se determinó de manera precisa el diámetro de poro a partir de medidas cristalográficas obtenidas mediante difracción de rayos X, comparando los valores obtenidos para la zeolita Si-ITQ-29 con los de la Ge-ITQ-29 con una relación Si/Ge igual a 2. Así, se pudo localizar la posición de los distintos átomos presentes en la red cristalina de ambas zeolitas para, a continuación, poder determinar la apertura de las ventanas de 8 miembros. De esta forma, en la Figura 83 se muestran las estructuras de ambas zeolitas, obtenidas haciendo uso del programa informático para visualización de estructuras cristalinas Diamond 3.2.

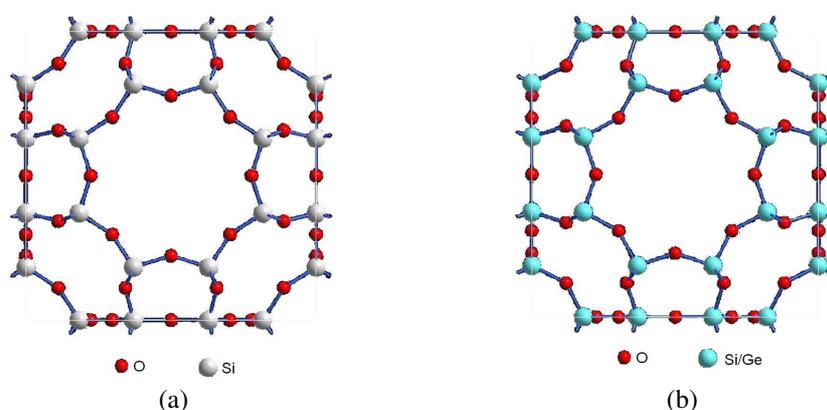


Figura 83. Ventanas de 8 miembros de (a) Si-ITQ-29 y (b) Ge-ITQ-29.

Para determinar el diámetro de poro se midió la distancia O-O cristalográfica, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 23. Para obtener el diámetro de poro efectivo es necesario restar el radio de dos oxígenos opuestos, con un valor de 1.225 \AA .

Tabla 23. Diámetros de poro efectivo de las zeolitas Si-ITQ-29 y Ge-ITQ-29.

Zeolita	Diámetro efectivo (Å)
Si-ITQ-29	4.13 x 4.37
Ge-ITQ-29	4.21 x 4.29

Según estos datos, ambas zeolitas presentan el mismo valor para el diámetro promedio, siendo éste de 4.25 Å y, asumiendo la morfología circular, ambas estructuras presentan un área de paso promedio de 14.19 Å². Sin embargo, el poro de la zeolita Ge-ITQ-29 tiende a ser más circular, con sus dos dimensiones más parecidas, mientras que una de las dimensiones del poro de la zeolita Si-ITQ-29 es ligeramente menor, siendo ésta la que determinará el tamaño de las moléculas que pueden pasar a través de los canales. Así, se espera que el propano difunda más fácilmente a través de los canales de la zeolita Ge-ITQ-29, debido a que la movilidad del propano en el interior de los poros zeolíticos se verá menos restringida en este caso, lo cual está de acuerdo con lo observado en los experimentos de difusión.

Como ya se mostró en el capítulo 4.3.4, la zeolita Si-ITQ-29 es un adsorbente selectivo para la separación propano/propeno, debido a las diferencias en las velocidades de adsorción de estos hidrocarburos. Sin embargo, debido a que el propano no presenta problemas difusionales en la zeolita Ge-ITQ-29, ésta no es selectiva para llevar a cabo dicha separación, además de que esta zeolita es más sensible a la presencia de humedad después de ser calcinada, por lo que se pierde una de las principales ventajas a la hora de trabajar con zeolitas, como es la robustez química. Pero por otro lado, desde el punto de vista fundamental, es un claro ejemplo de cómo una variación en décimas de angstrom en el diámetro del poro zeolítico tiene una gran influencia en la velocidad de difusión de un gas, en este caso, el propano en zeolitas LTA.

4.4.4 Conclusiones

De los resultados mostrados en este apartado se puede concluir que la presencia de germanio en la red cristalina de la zeolita con estructura LTA tiene un efecto muy marcado en la difusión del propano. Esta conclusión se basa en los resultados aquí resumidos:

- El tamaño de cristal de la zeolita LTA con germanio en posiciones de red, Ge-ITQ-29, no influye en la velocidad de difusión del propano.
- El propano difunde unas 80 veces más despacio en la zeolita puramente silícea, Si-ITQ-29, que en la zeolita Ge-ITQ-29 a 30 kPa y 25 °C.
- Según se desprende de la estructura de la zeolita, el poro de la zeolita Ge-ITQ-29 es algo más circular que el de la Si-ITQ-29.
- Una de las dimensiones del poro de la zeolita puramente silícea es ligeramente menor, lo que puede ser responsable de dificultades en la difusión de propano.

5 CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones generales derivadas de los resultados obtenidos durante la presente tesis doctoral:

- Se ha implementado una metodología de análisis de las isothermas y del calor isostérico de adsorción, además de un modelo para el cálculo de coeficientes de difusión. El modelo elegido para el ajuste de las isothermas de adsorción es el basado en la ecuación de virial. Para la descripción del proceso cinético se eligió un modelo formado por los 20 primeros términos de la ecuación de Crank ajustado mediante un algoritmo de reducción del error cuadrático.
- Se encontraron diferencias en la selectividad para separar CO₂ y CH₄ entre zeolitas puramente silíceas de poro pequeño ITQ-12, ITQ-29, ITQ-32 y chabazita. De entre las zeolitas estudiadas, la zeolita ITQ-12 presenta la mejor selectividad debido a la ausencia de grandes cavidades, lo que hace más evidente el efecto de tamiz molecular.
- Para zeolitas LTA de distinta relación Si/Al en la separación CO₂/CH₄, y teniendo en cuenta parámetros como la capacidad de trabajo, la selectividad y la regenerabilidad, se puede concluir que una relación Si/Al en torno a 5 sería óptima para llevar a cabo dicha separación.
- La zeolita Rho combina la apertura de poro y la relación Si/Al óptimas para ser utilizada en la separación de CO₂ y CH₄, presentando el valor de selectividad ideal más alto que ningún otro descrito con anterioridad en la bibliografía.

- La zeolita ITQ-50, obtenida por transformación en estado sólido de la zeolita ITQ-29 a elevadas presiones, presenta una cavidad deformada con respecto al material de partida, por lo que el calor isostérico de adsorción de los gases estudiados es mayor debido al efecto de confinamiento. La zeolita ITQ-50 presenta un mejor coeficiente de separación cinética R_D que la zeolita ITQ-29 de partida para separar propano/propeno y cis-2-buteno/butano. En cambio, la zeolita ITQ-29 aporta mejores resultados tanto en la separación termodinámica de CO_2/CH_4 como en la separación cinética de trans-2-buteno/cis-2-buteno y butano/1-buteno.
- El empleo de zeolitas ITQ-29 conteniendo germano en su composición permitió demostrar que variaciones muy pequeñas en el tamaño de poro debido a la presencia de germanio en la estructura zeolítica provocan grandes cambios en la velocidad de adsorción de propano en la zeolita ITQ-29, y por tanto en la capacidad de separar propano y propeno.

6 BIBLIOGRAFÍA

1. D.W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons Inc. 1984.
2. C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Holson. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier. 2001. Amsterdam.
3. W. Loewenstein. *American Mineralogist* 39 (2015) 92-96.
4. R.M. Barrer. *Journal of Chemical Society*. (1948) 127-132.
5. R.M. Barrer. GB Patent 574911, 1946.
6. D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed, T.L. Thomas. *Journal of the American Chemical Society* 78 (1956) 5963-5972.
7. R.M. Milton. US Patent 2882243, 1959.
8. D.W. Breck. DE Patent 1164384, 1964.
9. R.J. Argauer, D.H. Olson, G.R. Landolt. GB Patent 1161974, 1969.
10. E.N. Coker, J.C. Jasen, P.A. Jacobs, F. DiRenzo, F. Fajula, A. Sacco. *Microporous Masoporous Mater* (1998) 119-136.
11. <http://www.iza-structure.org>.
12. F. Liebau, H. Gies, R.P. Gunawardne, B. Marles. *Zeolites* (1986) 373-377.
13. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
14. M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, V. J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S. W. Sing Kenneth. *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069.
15. J. Jiang, J. Yu, A. Corma. *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 3120-3145.
16. R. Szostak. *Molecular Sieves*. Blackie Academic & Professional. 1998. London.

17. A. Tavolaro, E. Drioli. *Advanced Materials* 11 (1999) 975-996.
18. S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 2003.
19. A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia. *Nature* 412 (2001) 423-425.
20. G. Perego, M. Taramasso, B. Notari. US Patent 4410501, 1981.
21. E. Armengol, A. Corma, H. García, P. Jaime. *Applied Catalysis A: General* 126 (1995) 391-399.
22. R.A. van Santen, G.J. Kramer. *Chemical Reviews* 95 (1995) 637-660.
23. A. Corma. *Chem.Rev.* 97 (1997) 2373-2420.
24. J. Weitkamp. *Solid State Ionics* 131 (2000) 175-188.
25. N.Y. Chen, W.E. Garwood, F.G. Dwyer. *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*. Marcel Dekker, Inc. 1989. 303
26. S. Aguado. *Eliminación de compuestos orgánicos volátiles del ambiente interior de edificios mediante membranas zeolíticas*. 2004.
27. B.H. Jeong, Y. Hasegawa, K.I. Sotowa, K. Kusakabe, S. Morooka. *Journal of Membrane Science* 213 (2003) 115-124.
28. W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, M.C. den Exter, J.C. Jansen. *Langmuir* 16 (2000) 3322-3329.
29. L.S. Cheng, S.T. Wilson. US Patent 6293999, 2001.
30. D.H. Olson, M.A. Camblor, L.A. Villaescusa, G.H. Kuehl. *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 27-33.
31. M. Palomino, A. Cantin, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, S. Valencia. *Chemical Communications* (2007) 1233-1235.
32. F.G. Wiessner. *Gas Separation & Purification* 2 (1988) 115-119.
33. V. Felice, A.C. Tavares. *Solid State Ionics* 194 (2011) 53-61.
34. H. Yahiro, H. Yoda, G. Okada. Japanese Patent 2004265764A, 2004.

35. M. Vilaseca, J. Coronas, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, J. Santamaria. *Catal.Today* (2003) 179-185.
36. R.M. Barrer. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 167 (1938) 393-420.
37. E.M. Flanigen. *Pure and Applied Chemistry* 52 (1980) 2191-2211.
38. L.E. Finn, E.D. Mankin, D.K. Swatling. US Patent 5205958 A, 1993.
39. G.F. Bennett. *Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification*, by F.G. Kerry. Eds: John Wiley & Sons. 2009. 137
40. T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliott, S. Khare, R. Rathnam, F. Zeenathal, B. Moghtaderi, B. Buhre, C. Sheng, R. Gupta, T. Yamada, K. Makino, J. Yu. *Chemical Engineering Research and Design* 87 (2009) 1003-1016.
41. R.T. Yang. *Adsorbent: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc. 2003. 300
42. G.L. Kington, A.C. Macleod. *Transactions of the Faraday Society* 55 (1959) 1799-1814.
43. R.M. Milton. US Patent 2882243 A, 1959.
44. C.W. Skarstrom. US Patent 2944627, 1960.
45. P. Guerin de Montgareuil, D. Domine. US Patent 3155468, 1964.
46. C.C. Chao. US Patent 4859217, 1989.
47. P.A. Barrett, N.A. Stephenson. Capítulo: Adsorption properties of zeolites. 2014. Editores: C. Martínez, J. Perez-Pariente. Libro: *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications*.
48. R.P. Townsend, R. Harjula. Capítulo: Ion Exchange in Molecular Sieves by Conventional Techniques. 2002. Libro: *Post-Synthesis Modification I. Molecular Sieves*. 1-42.
49. M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia. *Langmuir* 26 (2009) 1910-1917.

50. Y. Xie, J. Zhang, J. Qiu, X. Tong, J. Fu, G. Yang, H. Yan, Y. Tang. *Adsorption* 3 (1997) 27-32.
51. H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, W. Schirmer. *Zeolites* 6 (1986) 74-90.
52. K. Mlekodaj, K. Tarach, J. Datka, K. Góra-Marek, W. Makowski. *Microporous and Mesoporous Materials* 183 (2014) 54-61.
53. S.M. Kuznicki, J.R. Whyte. US Patent 5071804 A, 1991.
54. T.A. Braymer, C.G. Coe, J.E. MacDougall. US Patent 6136069 A, 2000.
55. C.J. King. *Separation Processes*. McGraw-Hill. 1980. New York.
56. R.T. Yang. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Imperial College Press. 1997.
57. D.J. Safarik, R.B. Eldridge. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 2571-2581.
58. I. Langmuir. *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361-1403.
59. R.S. Drago, C.E. Webster, J.M. McGilvray. *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 538-547.
60. W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 1989-1995.
61. J. Toth. *Journal of Colloid and Interface Science* 163 (1994) 299-302.
62. M.M. Dubinin. *Carbon* 23 (1985) 373-380.
63. R. Ghosal, D.M. Smith. *J Porous Mater* 3 (1996) 247-255.
64. S. Ono. *The Journal of Chemical Physics* 18 (1950) 397-397.
65. R.A. Pierotti. *Chemical Physics Letters* 2 (1968) 385-388.
66. J. McMillan, J.E. Mayer. *The Journal of Chemical Physics* 13 (1945) 276-305.
67. R. Beaumont, B.H. Ha, D. Barthomeuf. *Journal of Catalysis* 40 (1975) 160-165.

68. H. Pan, J.A. Ritter, P.B. Balbuena. *Langmuir* 14 (1998) 6323-6327.
69. S. Sircar, R. Mohr, C. Ristic, M.B. Rao. *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 6539-6546.
70. J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press. 1956. Oxford.
71. M.F.M. Post. Capítulo: Chapter 11 Diffusion in Zeolite Molecular Sieves. 1991. Editores: H. Bekkum. Libro: *Studies in Surface Science and Catalysis. Introduction to Zeolite Science and Practice*. 391-443.
72. P.B. Weisz. *Chem.Tech.* 3 (1973) 498-505.
73. D.H. Olson. US Patent 0144597, 2002.
74. J. Kärger, D.M. Ruthven. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. John Wiley. 1992. New York, USA.
75. C.L.J. Cavalcante, D.M. Ruthven. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995) 185-191.
76. R. Ash, R.M. Barrer, R.J.B. Craven. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*. 74 (1978) 40-56.
77. G.E. Keller. Capítulo: Gas-Adsorption Processes: State of the Art. 1983. Libro: *Industrial Gas Separations*. ACS Symposium Series, Vol 223. 145-169. Washington, USA.
78. D.M. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley-Interscience. 1984. New York, USA.
79. S. Sircar. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 1389-1392.
80. S. Sircar, T.C. Golden. *Separation Science and Technology* 35 (2000) 667-687.
81. C.W. Skarstrom. US Patent 2944627, 1960.
82. S. Sircar. *Adsorption* 6 (2000) 359-365.

83. G.E. Keller, A.E. Marcinkowsky, S.A. Verma, K.D. Williamson. *Olefin recovery and purification via silver complexation*. In *Separation and Purification Technology*. Eds: N.N.Li and J.M.Calo. Marcel Dekker. 1992. New York.
84. E.D. Bloch, W.L. Queen, R. Krishna, J.M. Zadrozny, C.M. Brown, J.R. Long. *Science* 335 (2012) 1606-1610.
85. D.J. Safarik, R.B. Eldridge. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 2571-2581.
86. H. Jarvelin, J.R. Fair. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 2201-2207.
87. T.K. Ghosh, H.D. Lin, A.L. Hines. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 2390-2399.
88. H.W. Quinn. *Progress in separation and purification, vol 4*. Eds: E.S.Perry. Interscience. 1992. New York. p 133
89. J.L. Humphrey, G.E. Keller. *Separation Process Technology*. McGraw-Hill. 1997. New York.
90. L.S. Cheng, J. Padin, S.U. Rege, S.T. Wilson, R.T. Yang. US Patent 6406521B1, 2002.
91. D.H. Olson. US Patent 6488741, 2002.
92. S.C. Reyes, V.V. Krishnan, G.J. Demartin, J.H. Sinfelt, K.G. Strohmaier, J.G. Santiesteban. WO 03/080548A1, 2003.
93. S.M. Kuznicki, V.A. Bell. US Patent 6517611B1, 2003.
94. A. Anson, C.C.H. Lin, T.M. Kuznicki, S.M. Kuznicki. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 807-811.
95. M. Shi, C.C.H. Lin, T.M. Kuznicki, Z. Hashisho, S.M. Kuznicki. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 3494-3498.

96. C.A. Grande, A.E. Rodrigues. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 8815-8829.
97. A.F.P. Ferreira, J.C. Santos, M.G. Plaza, N. Lamia, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues. *Chemical Engineering Journal* 167 (2011) 1-12.
98. Z. Bao, S. Alnemrat, L. Yu, I. Vasiliev, Q. Ren, X. Lu, S. Deng. *Langmuir* 27 (2011) 13554-13562.
99. S.J. Geier, J.A. Mason, E.D. Bloch, W.L. Queen, M.R. Hudson, C.M. Brown, J.R. Long. *Chemical Science* 4 (2013) 2054-2061.
100. R.T. Yang, J. Padin, S.U. Rege. US Patent 6423881B1, 2002.
101. S.H. Cho, S.S. Han, J.N. Kim, N.V. Choudary, P. Kumar, S.G.T. Bhat. US Patent 6315816B1, 2001.
102. N.V. Choudary, P. Kumar, V.R. Puranik, S.G.T. Bhat. US Patent 20030097933A1, 2003.
103. C.A. Grande, J.D.P. Araujo, S. Cavenati, N. Firpo, E. Basaldella, A.E. Rodrigues. *Langmuir* 20 (2004) 5291-5297.
104. S.U. Rege, R.T. Yang. *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1139-1149.
105. A. Van Miltenburg, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. *Chemical Engineering Research and Design* 84 (2006) 350-354.
106. Informe anual de Exxon Mobil, 2008, en www.exxonmobil.com.
107. EIA, U.S. Crude Oil and Natural Gas Proved Reserves, 2011. www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id12351#.
108. Eni world oil & gas review, 2007, www.eni.it.
109. *Gas Processors Suppliers Association Engineering Data Book, 12th ed.* 2004. Tulsa, USA.
110. A.J. Kidnay, W.R. Parrish. *Fundamentals of natural gas processing*. Eds: Taylor & Francis. 2006. Boca Raton, USA.

111. K. Pale, K. Lokhandwala. *Proceedings of the 54th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, USA* (2004)
112. U. Daimiger, W. Lind. *Adsorption processes for natural gas treatment: a technology update*. (2004) Engelhard Brochure.
113. S.M. Kuznicki, V.A. Bell, S. Nair, H.W. Hillhouse, R.M. Jacubinas, C.M. Braunbarth, B.H. Toby, M. Tsapatsis. *Nature* 412 (2001) 720-724.
114. <http://www.moleculargate.com/>.
115. R.R. Bottoms. US Patent 1783901, 1930.
116. G.T. Rochelle. *Science* 325 (2009) 1652-1654.
117. U. Desideri, A. Paolucci. *Energy Conversion and Management* 40 (1999) 1899-1915.
118. K. Sumida, D.L. Rogow, J.A. Mason, T.M. McDonald, E.D. Bloch, Z.R. Herm, T.H. Bae, J.R. Long. *Chemical Reviews* (2011)
119. H. Hayashi, A.P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Nat Mater* 6 (2007) 501-506.
120. R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Science* 319 (2008) 939-943.
121. R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 3875-3877.
122. B. Wang, A.P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Nature* 453 (2008) 207-211.
123. N.T.T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, H.T. Nguyen, K.E. Cordova, O.M. Yaghi. *Angewandte Chemie International Edition* 53 (2014) 10645-10648.
124. A.R. Millward, O.M. Yaghi. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 17998-17999.

125. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki. *Science* 309 (2005) 2040-2042.
126. G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki. *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 6296-6301.
127. P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jung, G. Férey. *Langmuir* 24 (2008) 7245-7250.
128. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, Oxford. 2006.
129. A. Wahby, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *ChemSusChem* 3 (2010) 974-981.
130. J. Silvestre-Albero, A. Wahby, A. Sepúlveda-Escribano, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso. *Chemical Communications* 47 (2011) 6840-6842.
131. M.W. Ackley, S.U. Rege, H. Saxena. *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 25-42.
132. C.C. Chao, H. Rastelli. US Patent 4935580A, 1990.
133. S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues. *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 3893-3906.
134. S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49 (2004) 1095-1101.
135. S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, K. Nakayama, K. Yajima, S. Yoshida. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 6989-6997.
136. S. Li, J.L. Falconer, R.D. Noble. *Advanced Materials* 18 (2006) 2601-2603.

137. M.A. Carreon, S. Li, J.L. Falconer, R.D. Noble. *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 5412-5413.
138. K.S. Walton, M.B. Abney, M. Douglas LeVan. *Microporous and Mesoporous Materials* 91 (2006) 78-84.
139. R. Castañeda, A. Corma, V. Fornes, F. Rey, J. Rius. *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 7820-7821.
140. A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J.L. Jorda, J. Rius. *Nat Mater* 2 (2003) 493-497.
141. A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, J. Martinez-Triguero, F. Rey, J. Rius. *Nature* 418 (2002) 514-517.
142. A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya. *Chemical Communications* (2004) 1356-1357.
143. A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia. *Nature* 431 (2004) 287-290.
144. R.L. Wadlinger, E.J. Rosinski, C.J. Plank. US Patent 3375205, 1968.
145. J.G. Moscoso, G.J. Lewis, J.L. Gisselquist, M.A. Miller, L.M. Rohde. WO 03/068679, 2003.
146. H.E. Robson, D.P. Shoemaker, R.A. Ogilvie, and P.C. Manor. Capítulo: Synthesis and Crystal Structure of Zeolite Rho - A New Zeolite Related to Linde Type A. 1973. Libro: *Molecular Sieves*. Advances in Chemistry. 106-115.
147. T. Chatelain, J. Patarin, E. Fousson, M. Soulard, J.L. Guth, P. Schulz. *Microporous Materials* 4 (1995) 231-238.
148. J.L. Jordá, F. Rey, G. Sastre, S. Valencia, M. Palomino, A. Corma, A. Segura, D. Errandonea, R. Lacomba, F.J. Manjón, Ó. Gomis, A.K. Kleppe, A.P. Jephcoat, M. Amboage, J.A. Rodríguez-Velamazán. *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 10458-10462.

149. Y. Song, Z. Dong. Capítulo: Novel Pressure-Induced Structural Transformations of Inorganic Nanowires. 2011. Editores: Dr. Abbass Hashim. Libro: *Nanowires - Fundamental Research*. 527-552.
150. H.K. Mao, J. Xu, P.M. Bell. *Journal of Geophysical Research* 91 (1986) 4673-4676.
151. A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Hausermann. *High Pressure Research* 14 (1996) 235-248.
152. J. Rodríguez-Carvajal. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter* (2001) 12-19.
153. <http://www.ill.eu/en/instruments-support/sample-environment/equipment/high-pressures/paris-edinburgh-pressure-cells/>.
154. J.M. Besson, S. Klotz, G. Hamel, I. Makarenko, R.J. Nelmes, J.S. Loveday, R.M. Wilson, W.G. Marshall. *High Pressure Research* 14 (1995) 1-6.
155. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
156. J. Rouquerol, P. Llewellyn, and F. Rouquerol. Capítulo: Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? 2007. Editores: P.L. Llewellyn. Libro: *Studies in Surface Science and Catalysis - Characterization of Porous Solids VII - Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII)*. 49-56.
157. A.K. Ladavos, A.P. Katsoulidis, A. Iosifidis, K.S. Triantafyllidis, T.J. Pinnavaia, P.J. Pomonis. *Microporous and Mesoporous Materials* 151 (2012) 126-133.
158. F. Salvador, C. Sánchez-Jiménez, M.J. Sánchez-Montero, and A. Salvador. Capítulo: A review of the application of the BET equation to experimental

- data: the C parameter. 2002. Editores: F. Rodriguez-Reinoso. Libro: *Studies in Surface Science and Catalysis - Characterization of Porous Solids VI - Proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI)*. 379-386.
159. J.B. Parra, J.C. de Sousa, R.C. Bansal, J.J. Pis, J.A. Pajares. *Adsorption Science & Technology* 12 (1995) 51-66.
160. J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. Osinga. *Journal of Colloid and Interface Science* 21 (1966) 405-414.
161. W.D. Harkins, G. Jura. 11 (1943) 431-432.
162. G. Horvath, K. Kawazoe. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16 (1983) 470-475.
163. <http://www.hidenisochema.com>.
164. B.V. Erofe'ev, C.R. Dokl. *Acad.Sci.URSS* 52 (1946) 511
165. <http://www.setaram.com/SENSYS-evo-TG-DSC.htm>.
166. Q. Yan, Y. Lin, C. Kong, L. Chen. *Chemical Communications* 49 (2013) 6873-6875.
167. Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, A. Sayari. *Adsorption* 17 (2011) 395-401.
168. D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T.G. Glover, O.M. Yaghi. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106 (2009) 20637-20640.
169. J.H. Moon, Y.S. Bae, S.H. Hyun, C.H. Lee. *Journal of Membrane Science* 285 (2006) 343-352.
170. P.A. Barrett, T. Boix, M. Puche, D.H. Olson, E. Jordan, H. Koller, M.A. Cambor. *Chemical Communications* (2003) 2114-2115.
171. A. Cantín, A. Corma, S. Leiva, F. Rey, J. Rius, S. Valencia. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 11560-11561.

172. M.J. Diaz-Cabanas, A. Barrett. *Chemical Communications* (1998) 1881-1882.
173. J.A. Delgado, M.A. Uguina, J.M. Gómez, L. Ortega. *Separation and Purification Technology* 48 (2006) 223-228.
174. M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos. *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 553-566.
175. J.A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers. *Langmuir* 12 (1996) 5896-5904.
176. S.Sircar, D.V.Cao. *Chemical Engineering & Technology* 25 (2002) 945-948.
177. S. Ross, J.P. Olivier. *On Physical Adsorption*. Interscience Publishers. 1964. New York.
178. R.P. Ribeiro, T.P. Sauer, F.V. Lopes, R.F. Moreira, C.A. Grande, A.ü.E. Rodrigues. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53 (2008) 2311-2317.
179. X. Xu, X. Zhao, L. Sun, X. Liu. *Journal of Natural Gas Chemistry* 17 (2008) 391-396.
180. P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jung, G. Férey. *Langmuir* 24 (2008) 7245-7250.
181. P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jung, G. Férey. *Langmuir* 24 (2008) 7245-7250.
182. S. Cavenati, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, C. Kiener, U. Müller. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (2008) 6333-6335.

183. S.R. Miller, P.A. Wright, T. Devic, C. Serre, G. Férey, P.L. Llewellyn, R. Denoyel, L. Gaberova, Y. Filinchuk. *Langmuir* 25 (2009) 3618-3626.
184. P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.S. Chang, D.Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jung, G. Férey. *Langmuir* 24 (2008) 7245-7250.
185. A. Auroux. *Topics in Catalysis* 4 (1997) 71-89.
186. D. Saha, Z. Bao, F. Jia, S. Deng. *Environmental Science & Technology* 44 (2010) 1820-1826.
187. S.R. Venna, M.A. Carreon. *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 16261-16265.
188. S. Li, J.L. Falconer, R.D. Noble. *Journal of Membrane Science* 241 (2004) 121-135.
189. S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, S. Yoshida. *Microporous and Mesoporous Materials* 98 (2007) 62-69.
190. J. van den Bergh, W. Zhu, J. Gascon, J.A. Moulijn, F. Kapteijn. *Journal of Membrane Science* 316 (2008) 35-45.
191. J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers. *Langmuir* 12 (1996) 5888-5895.
192. T.C. Golden, S. Sircar. *Journal of Colloid and Interface Science* 162 (1994) 182-188.
193. J.B. Parise, L. Abrams, J.D. Jorgensen, E. Prince. *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) 2303-2307.
194. J.B. Parise, D.E. Cox. *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) 1635-1640.
195. B.A. Reisner, Y. Lee, J.C. Hanson, G.A. Jones, J.B. Parise, D.R. Corbin, B.H. Toby, A. Freitag, J.Z. Larese, V. Kahlenberg. *Chemical Communications* (2000) 2221-2222.

196. G.M. Johnson, B.A. Reisner, A. Tripathi, D.R. Corbin, B.H. Toby, J.B. Parise. *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2780-2787.
197. L.B. McCusker, C. Baerlocher. *Proceed.6th Inter.Zeolite Conf.* Eds: D. Olson, A. Bisio. Butterworth. 1984. 812-822.
198. D. Ben Amotz, D.R. Herschbach. *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 1038-1047.
199. A.R. Katritzky, L. Mu, V.S. Lobanov, M. Karelson. *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 10400-10407.
200. D.M. Ruthven, R.I. Derrah, K.F. Loughlin. *Canadian Journal of Chemistry* 51 (1973) 3514-3519.
201. L. Paulin. *The nature of the chemical bond*. Cornell Univ. Press. 1960. Ithaca, New York. 257
202. B. Tjijsebaert, C. Varszegi, H. Gies, F.S. Xiao, X. Bao, T. Tatsumi, U. Muller, D. De Vos. *Chemical Communications* (2008) 2480-2482.
203. P. Scherrer. *Mathematisch-Physikalische Klasse, Vol.2* (1918) 98-100.

7 RESÚMENES

Resumen

La presente tesis tiene por objeto estudiar el uso de zeolitas para la separación de hidrocarburos y gases ligeros. Para ello, se sintetizaron distintos materiales zeolíticos y se caracterizaron mediante distintas técnicas para determinar su cristalinidad, composición y porosidad. Posteriormente, se realizaron medidas de adsorción de distintos gases con el fin de conocer tanto la capacidad de adsorción como la velocidad a la cual se adsorben, así como el calor isostérico de adsorción asociado a dicho proceso. De esta forma, se evaluó la capacidad de separación que presentan las zeolitas estudiadas para una determinada mezcla de gases.

Se pretende mostrar cómo el desarrollo de nuevos materiales debe estar enfocado a la optimización de procesos químicos industriales. Concretamente, el campo de aplicación de los materiales estudiados durante la tesis está centrado en la industria petroquímica. Dada la naturaleza de las zeolitas, es decir, su elevada robustez química y térmica, así como su estrecha distribución de tamaños de poro en el rango molecular, se hace posible su utilización para la separación de hidrocarburos ligeros.

En primer lugar, se presentan los modelos de ajuste termodinámicos y cinéticos de las isothermas y cinéticas de adsorción descritos en la bibliografía, así como las ecuaciones que permiten calcular el calor isostérico de adsorción. A continuación, se comparan dichos modelos con el fin de elegir cuál se ajusta mejor a los datos experimentales. Esto ha permitido establecer una metodología en el análisis de los resultados obtenidos a lo largo de la elaboración del trabajo.

Un segundo apartado se centra en la separación de CO_2 y CH_4 para la valorización de gas natural. En una primera parte se estudia el efecto que la topología zeolítica tiene en la capacidad de separar ambos gases, para lo que se usaron zeolitas puramente silíceas de poro pequeño. A continuación, se analiza el efecto que la distinta polaridad de la zeolita con estructura LTA, determinada a través de la relación Si/Al, pudiera tener en la capacidad adsorción y selectividad para separar CO_2 y CH_4 , estableciendo un óptimo en el contenido en aluminio que permitiese aunar una buena selectividad y una alta regenerabilidad. Finalmente, se utiliza zeolita Rho en la separación de ambos gases, por ser de tamaño de poro comprendido entre el diámetro cinético de ambas moléculas y tener la relación Si/Al cercana al óptimo previamente encontrado. Se obtuvo así una de las zeolitas con mayor selectividad para llevar a cabo la separación de CO_2 y CH_4 de entre las descritas en la bibliografía.

En un tercer apartado se presenta una nueva zeolita, ITQ-50, obtenida por transformación en estado sólido a partir de otra zeolita en condiciones de ultra alta presión, siendo éste el primer caso reportado en la bibliografía. También se muestran y discuten los resultados de adsorción de distintos gases en dicha zeolita. Por un lado, se mostraron los resultados obtenidos en la adsorción de CO_2 y CH_4 con el objeto de evaluar sus propiedades para la separación de estos gases. Y por otro lado, se exponen los datos más relevantes derivados de las medidas de isothermas y cinéticas de adsorción de hidrocarburos de cadena corta ($\text{C}_3\text{-C}_4$), centrandó el estudio en la separación de alcanos y alquenos.

Finalmente, se estudia la influencia que tiene la presencia de contenidos elevados de germanio en la red de la zeolita ITQ-29 sobre la difusión de hidrocarburos ligeros, en concreto, propano y propeno, ya que ésta es una de las separaciones más relevantes en la industria del refino y petroleoquímica.

Abstract

The aim of this thesis is to study the use of zeolites for the separation of light hydrocarbons and gases. In order to do so, different zeolites were synthesized and characterized by different techniques to determine their crystallinity, composition and porosity. Then, adsorption measurements of various gases were carried out in order to determine both the adsorption capacity and the adsorption rate, as well as the isosteric heat of adsorption associated to these processes. Thus, the separation capacity of the zeolites for a given mixture of gases was evaluated.

The main intention is to show how the development of new materials must be focused on the optimization of industrial chemical processes. Specifically, the scope of the materials studied during the thesis is related to the petrochemical industry. Given the nature of the zeolites, i.e. their high chemical and thermal strength, and their narrow pore size distribution in the molecular range, it is possible to use them for the separation of light hydrocarbons.

First of all, thermodynamic and kinetic models given in the literature are presented, as well as the equations that calculate the isosteric heat of adsorption. Then, those models are compared in order to choose which provide with the best fitting of the experimental data. So, a methodology in the analysis of the results has been established during the development this work.

The thesis is then focused on the separation of CO₂ and CH₄ for the upgrading of natural gas. In the first part, the effect of the zeolitic topology on the separation performance of both gases is studied, by using purely siliceous small pore zeolites. Next, the effect that the different polarity of the LTA zeolite, determined by the Si/Al ratio, might have on the adsorption capacity and selectivity

to separate CO₂ and CH₄ is analyzed, establishing the optimum aluminum content that combines a good selectivity and high regenerability. Finally, zeolite Rho is used in the separation of both gases, because its pore size is in between the kinetic diameter of both molecules and have the Si/Al ratio close to the previously found optimal. So, it was obtained one of the zeolites with greater selectivity for CO₂ and CH₄ separation from those described in the open literature.

In a third section, a new zeolite, named ITQ-50, obtained by solid state transformation from another zeolite under conditions of ultrahigh pressure, being the first case reported in the literature is presented. The results of adsorption of various gases in zeolite ITQ-50 are also shown. On the one hand, the adsorption of CO₂ and CH₄ was studied in order to evaluate the capability to separate both gases. On the other hand, the most relevant data from isotherms and kinetic measurements of short chain hydrocarbons (C₃-C₄) are discussed, focusing the study on the separation of alkanes and alkenes.

Finally, the influence of the presence of high germanium content in the zeolitic framework of ITQ-29 on the diffusion of light hydrocarbons, in particular propane and propene, is studied. This is one of the most significant separation processes in the refining and petrochemical industry.

Resum

La present tesi té per objecte estudiar l'ús de zeolites per a la separació d'hidrocarburs i gasos lleugers. Per a això, es van sintetitzar diferents materials zeolítics i es van caracteritzar mitjançant diferents tècniques per determinar la seva cristal·linitat, composició i porositat. Posteriorment, es van realitzar mesures d'adsorció de diferents gasos per tal de conèixer tant la capacitat d'adsorció com la velocitat a la qual s'adsorbeixen, així com la calor isostèrica d'adsorció associada a aquest procés. D'aquesta manera, es va avaluar la capacitat de separació que presenten les zeolites estudiades per a una determinada barreja de gasos.

Es pretén mostrar com el desenvolupament de nous materials ha d'estar enfocat a l'optimització de processos químics industrials. Concretament, el camp d'aplicació dels materials estudiats durant la tesi està centrat en la indústria petroquímica. Donada la naturalesa de les zeolites, és a dir, la seva elevada robustesa química i tèrmica, així com la seva estreta distribució de mides de porus en el rang molecular, es fa possible la seva utilització per a la separació d'hidrocarburs lleugers.

En primer lloc, es presenten els models d'ajust termodinàmic i cinètic dels processos d'adsorció descrits en la bibliografia, així com les equacions que permeten calcular la calor isostèrica d'adsorció. A continuació, es comparen aquests models per tal d'escollir quin s'ajusta millor a les dades experimentals. Això ha permès establir una metodologia en l'anàlisi dels resultats obtinguts al llarg de l'elaboració del treball.

Un segon apartat se centra en la separació de CO_2 i CH_4 per a la valorització de gas natural. En una primera part s'estudia l'efecte que la topologia zeolítica té en

la capacitat de separar els dos gasos, per al que es van utilitzar zeolites purament silícies de porus petit. A continuació, s'analitza l'efecte que la diferent polaritat de la zeolita amb estructura LTA, determinada a través de la relació Si/Al, pogués tenir en la capacitat adsorció i selectivitat per separar CO₂ i CH₄, establint un òptim en el contingut en alumini que permetés unir una bona selectivitat i una alta regenerabilitat. Finalment, s'utilitza zeolita Rho en la separació d'aquests gasos, per tindre una mida de porus comprès entre els diàmetres cinètics de les dues molècules i tenir la relació Si/Al propera a l'òptim prèviament trobat. Es va obtenir així una de les zeolites amb major selectivitat per portar a terme la separació de CO₂ i CH₄ d'entre les descrites a la bibliografia.

En un tercer apartat es presenta una nova zeolita, ITQ-50, obtinguda per transformació en estat sòlid a partir d'una altra zeolita en condicions d'ultra alta pressió, sent aquest el primer cas reportat a la bibliografia. També es mostren i discuteixen els resultats d'adsorció de diferents gasos en aquesta zeolita. D'una banda, es van mostrar els resultats obtinguts en l'adsorció de CO₂ i CH₄ amb l'objecte d'avaluar les seves propietats per a la separació d'aquests gasos. I d'altra banda, s'exposen les dades més rellevants derivades de les mesures d'isotermes i cinètiques d'adsorció d'hidrocarburs de cadena curta (C₃-C₄), centrant l'estudi en la separació d'alcans i alquens.

Finalment, s'estudia la influència que té la presència de continguts elevats de germani a la xarxa de la zeolita ITQ-29 sobre la difusió d'hidrocarburs lleugers, en concret, propà i propè, ja que aquesta és una de les separacions més rellevants en la indústria petroquímica.