



# **BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

## **POSGRADO EN CIENCIAS QUIMICAS Área de Físicoquímica**

**“Estudio cinético de la adsorción de  
CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en hidrotalcitas de diferente  
composición para su posible aplicación  
en la separación de Mezclas CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>”**

### **TESIS DE MAESTRÍA**

Presentada por:

**Quím. Rosalía Torralba Sánchez**

Para obtener el grado académico de:

**Maestra en Ciencias Químicas**

Directora de Tesis:

**Dra. Rosario Hernández Huesca**

Coasesor:

**Dra. Ma. Ana Pérez Cruz**

Puebla, Pue., Diciembre de 2014

## INDICE

INTRODUCCIÓN.....	4
OBJETIVOS.....	6
CAPITULO 1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS .....	7
1.1    Biogás .....	7
1.2    Tecnologías empleadas para la separación de CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> .....	8
1.3    Adsorción de CO <sub>2</sub> en Hidrotalcitas.....	12
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO.....	14
2.1    Adsorción e importancia de la adsorción .....	14
2.2    Adsorción Física y química.....	16
2.3    Energías potenciales para la adsorción .....	17
2.4    Procesos cíclicos para la separación de gases .....	19
2.4.1    Métodos de regeneración de un adsorbente.....	20
2.5    Clasificación de los tamaños de poros: microporos, mesoporos y macroporos. ....	21
2.6    Cinética de adsorción.....	21
2.6.1    Adsorción y difusión.....	22
2.7    Desorción a temperatura programada (TPD) .....	26
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1    Activación y Determinación de la pérdida de peso. ....	26
3.1.1    Termostatación de la muestra. ....	27
3.2    Sistema volumétrico .....	27
3.3    Sección de medición. ....	28
3.4    Sección de alto vacío .....	28
3.5    Obtención de las curvas cinéticas de adsorción.....	29
3.6    Curvas cinéticas de adsorción reversibles .....	30
3.7    Cromatógrafo de gases.....	30
3.8    Estudio cromatográfico para la separación de mezclas.....	31
3.9    Estudio cromatográfico de la separación de CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> por TPD. ....	31
3.10    Adsorbibles .....	31
3.11    Adsorbentes estudiados.....	32

3.12	Síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita con clorofila .....	32
3.12.1	Síntesis de la hidrotalcita de referencia. ....	33
3.12.2	Síntesis de las hidrotalcitas con clorofila por el método convencional. ....	33
3.12.3	Síntesis por reconstrucción estructural por el método convencional con y en ausencia de NaOH. ....	33
3.13	Síntesis de compuestos tipo hidrotalcita con hemoglobina .....	37
3.13.1	Síntesis por reconstrucción estructural por el método convencional y microondas con hemoglobina. ....	37
3.14	Síntesis del compuesto tipo hidrotalcita de Li/Al .....	41
CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....		42
4.1	Adsorción de CO <sub>2</sub> en MW, CV-B, R-CV y ROH-CV. ....	42
4.1.1	Adsorción reversible de CO <sub>2</sub> .....	44
4.1.2	Adsorción de CH <sub>4</sub> .....	45
4.1.3	Comparación de la adsorción de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> .....	47
4.2	Adsorción de CO <sub>2</sub> en HT-MO, HTC <sub>a</sub> -MO, HTH <sub>b</sub> Ca-MO, HTH <sub>b</sub> Ca-CV. ....	48
4.2.1	Adsorción reversible de CO <sub>2</sub> .....	50
4.2.2	Adsorción de CH <sub>4</sub> .....	51
4.2.3	Comparación de la adsorción de CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> .....	52
4.3	Adsorción de CO <sub>2</sub> en HTLi-5:1, HT-MO y MW .....	54
4.3.1	Adsorción reversible de CO <sub>2</sub> .....	57
4.3.2	Adsorción de CH <sub>4</sub> . ....	63
4.4	Estudio cromatográfico de la mezcla CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> .....	66
5	CONCLUSIONES .....	71
6	REFERENCIAS.....	72

## INTRODUCCIÓN

La comunidad mundial se enfrenta a tres grandes problemas: el cambio climático, la disminución de los combustibles fósiles de fácil acceso y la acumulación de los residuos municipales [1]. Desde el comienzo de la industrialización, la cantidad de dióxido de carbono en la atmosfera aumentado en un 30% [2] y el nivel actual se estima en el doble o el triple antes del final de este siglo [3]. El CO<sub>2</sub> y el metano (CH<sub>4</sub>) son los principales gases de efecto invernadero (GEI), donde el CH<sub>4</sub> tiene 21 veces el potencial de calentamiento atmosférico mayor que el CO<sub>2</sub>. La raíz de este problema es la dependencia de la sociedad moderna en materia de energía, lo que ha reducido los recursos de combustibles fósiles. Se han hecho esfuerzos considerables para desarrollar combustibles alternativos procedentes de fuentes renovables. Una de estas fuentes renovables es de residuos municipales, ya que se estima que se generen en un índice global de 800 millones de toneladas anuales para el año 2020 [4]. La composición del gas de vertedero o biogás se compone aproximadamente del 50% de CH<sub>4</sub> y el resto corresponde al 40% de CO<sub>2</sub>, 5 % de N<sub>2</sub>, 1% de Oxígeno y 0.5 de componentes traza [5], lo que lo convierte en la mayor fuente de emisión de CH<sub>4</sub> a la atmosfera [6]. A nivel mundial los vertederos representan el 14% del CH<sub>4</sub> antropogénico [7]. Hay una gran oportunidad para producir biometano a partir del gas de vertederos, en el cual no tan sólo proporciona un combustible renovable viable, sino que también evitamos que estos gases sean emitidos a la atmosfera.

Debido a que el poder calorífico del biogás está determinado por la concentración de CH<sub>4</sub>, es necesario eliminar todo o parte del CO<sub>2</sub> presente en el biogás para obtener un combustible de alto valor calorífico [8,9].

Hasta ahora, existen varias tecnologías que pueden ser aplicadas para la purificación de biogás a calidad de biometano, entre estas las principales son: lavado con agua, absorción química de aminas, separación por membrana, destilación criogénica y procesos de adsorción como el vaivén de presión. Entre éstos, los procesos de adsorción han recibido gran interés debido a sus grandes ventajas como lo son: alta eficiencia energética, de fácil control y bajos costos de inversión de capital [10,11].

Junto con la adsorción se han estudiado una gran variedad de materiales como adsorbentes para la adsorción de  $\text{CO}_2$  tales como: zeolitas, carbones activados, óxidos de litio tales como el zirconato de litio (LZC) y materiales tipo hidrotalcita [12,13], los cuales han recibido mucho interés en los últimos años ya que también presentan buena capacidad de retención del  $\text{CO}_2$ , debido a que estos materiales presentan propiedades básicas, mientras que la molécula de  $\text{CO}_2$  es lo suficientemente ácida para quedarse retenida en la zona interlaminar de las hidrotalcitas[14]. Por lo mencionado anteriormente en este trabajo se estudió la separación de  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  desde el campo de estudio de la adsorción, haciendo uso con base en sus características fisicoquímicas de los compuestos tipo hidrotalcitas, con la finalidad de no tan solo de llevar a cabo la separación de dicha mezcla y con ello la recuperación de biometano, sino también de controlar las emisiones de estos gases a la atmósfera ya que es un fenómeno muy desfavorable para el ambiente.

## OBJETIVOS

### **General**

Estudiar la adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en estado puro y en mezcla sobre hidrotalcitas de diferente composición, para encontrar la muestra más idónea para su posible aplicación en la separación de metano y dióxido de carbono.

### **Particulares**

Medir las curvas cinéticas de adsorción totales de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en estado puro a diferentes temperaturas en los materiales tipo hidrotalcita, para ver la capacidad que presentan estos materiales para adsorber estos gases.

Con la finalidad de conocer si, el adsorbente puede ser regenerado o no se medirán las curvas cinéticas de adsorción reversibles de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en estado puro a diferentes temperaturas en los materiales tipo hidrotalcita.

Se realizarán estudios cromatográficos de la mezcla CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> en las hidrotalcitas que presenten la mayor capacidad para adsorber CO<sub>2</sub>, y así poder observar las condiciones más óptimas para la separación de la misma.

# 1 CAPITULO 1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

## 1.1 Biogás

El biogás se refiere típicamente a un gas producido por la descomposición de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Los materiales de desecho orgánico tales como; plantas, animales muertos, excrementos de animales y residuos de cocina se puede convertir en un combustible gaseoso llamado biogás. El biogás es producido por la digestión anaeróbica o fermentación de materiales biodegradables [15]. El biogás se origina a partir de material biológico y es un tipo de biocombustible. Los pasos del proceso de producción de biogás se representan en la Fig. 1. El biogás se compone principalmente de metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y pueden tener pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), humedad y siloxanos. Las diferentes sustancias presentes en el biogás tienen un impacto sobre el rendimiento del metano, la cantidad de estos contaminantes, depende en gran medida de la fuente del biogás [16]. Estos gases pueden ser retirados secuencialmente [17], comenzando con los compuestos de azufre posteriormente el agua [18] y finalmente la mezcla de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  debe ser separada. El metano es la molécula del hidrocarburo más pequeña con un bajo valor de calentamiento de  $50 \text{ MJkg}^{-1}$  ( $35,7 \text{ MJNm}^{-3}$ ). Cuando se compara con otros combustibles basados en carbono, el metano presenta el factor de emisión más bajo de: 57,3 toneladas de  $\text{CO}_2$  por TJ de energía. Un bajo factor de emisión combinada con el origen renovable de combustible es beneficioso desde muchos puntos de vista. La separación de  $\text{CO}_2$  del metano es esencial para la mejora y el tratamiento del biogás, para mejorar la pureza y reducir la corrosión de tuberías inducida por el ácido carbónico [19]. Un escenario potencialmente prometedor es que, una fracción considerable del  $\text{CO}_2$  capturado podría aplicarse en su conversión en un combustible para el transporte, provisto de métodos eficientes para llevar a cabo la conversión por vía de fuentes renovables [20,21].

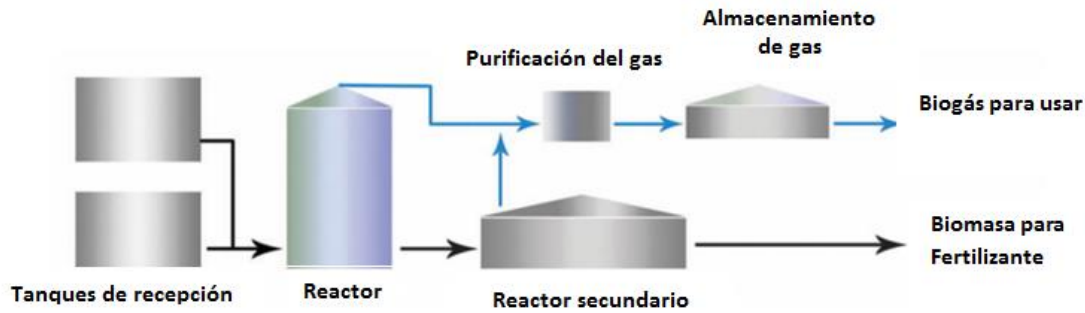


Figura 1.1. Diagrama esquemático de una planta de biogás

## 1.2 Tecnologías empleadas para la separación de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$

El biogás ha sido identificado como una zona tropical en la química verde y la energía verde, debido a sus implicaciones para el calentamiento global y las economías nacionales. El dióxido de carbono es el principal contaminante de biogás, y reduce su contenido calórico. El biogás típico municipal o industrial consiste en aproximadamente un 30-40% de  $\text{CO}_2$ . En el aspecto económico, la eliminación del dióxido de carbono es el paso más crítico en la mejora de biogás. La mejora de biogás (eliminación de  $\text{CO}_2$ ) tarda entre 3-6% de la energía de biogás y pueden costar hasta €10 / GJ en flujos pequeños [22].

Se han propuesto varios enfoques para separar  $\text{CO}_2$  de mezclas de gases tales como absorción, destilación criogénica, separación por membrana, y adsorción [23-25]. La captura de  $\text{CO}_2$  por absorción química, tecnología que se ha empleado industrialmente desde hace más de 50 años y se basa predominantemente en el uso de absorbentes de amina acuosas (medios líquidos), como lo es la alcanolamina primaria MEA [26], la cual implica la capturan el  $\text{CO}_2$  de la mezcla de gas con una alta selectividad, pero a un alto costo ya requieren un gran aporte de energía para la regeneración del material, Aquí, la penalización energética se origina principalmente de la necesidad de calentar la gran cantidad de agua en la que se disuelve la amina, así como la energía necesaria para romper el enlace C-N que se forma durante la interacción entre el  $\text{CO}_2$  y la amina [27]. Otro problema que se le atribuye a la MEA es su degradación y la pérdida por evaporación [28].



El método criogénico de separación implica la separación de la mezcla de gas por condensaciones fraccionadas y destilaciones a bajas temperaturas y, aunque ampliamente es utilizado para la separación de otros gases, generalmente no se considera como un medio práctico para separar el CO<sub>2</sub> de los flujos de gases, debido a los altos costos de energía involucrados [29].

En las últimas décadas, las membranas poliméricas han sido bien conocidas y ampliamente utilizadas en la separación de gases, debido a su relativamente bajo costo y facilidad del proceso [30]. Las plantas que usan membranas poliméricas selectivas de CO<sub>2</sub> se instalaron en la década de 1980, y en la actualidad la mayoría de las membranas facilitan el proceso de más de 20000000 metros cúbicos de gases por día [31]. El principio de la técnica de separación por membrana es que, algunos componentes del gas crudo pueden ser transportados a través de una membrana delgada (menor a 1 mm) mientras que otros son retenidos. El transporte de cada componente se debe a la diferencia de presión parcial sobre la membrana y depende ampliamente de la permeabilidad del componente en el material de la membrana. Para alta purificación de metano, la permeabilidad debe ser alta. Una sola unidad de separación de fases no puede proporcionar una completa separación de metano y dióxido de carbono y típicamente la baja presión del gas de salida (dióxido de carbono enriquecido) puede contener tanto como 12% v/v de metano. El producto de gas contiene alrededor de 88% v/v de metano. Sin embargo, los procesos de separación multietapas puede lograr 98% v/v aunque la presión necesaria para esta operación puede ser tan alta como 4 MPa. La membrana sólida construida a partir de polímeros de celulosa-acetato tiene una permeabilidad para el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S de 20 y 60 veces, respectivamente, superiores al CH<sub>4</sub>. Sin embargo, se requiere para este proceso una presión de 25-40 bar [32], lo que conlleva a que se pueda plastificar la membrana polimérica y con ello alterar la permeabilidad y la selectividad [33].

Por último la separación de dióxido de carbono, metano y otros gases en los que involucra procesos de adsorción son los más prometedores, ya que son de bajo costo y de fácil manipulación [34]. Este proceso involucra la transferencia del soluto en la corriente de gas a una superficie de un material sólido adsorbente que se concentra principalmente como resultado de las fuerzas físicas de Van der Waals.

Una preocupación clave para los adsorbentes físicos es equilibrar una fuerte afinidad para la eliminación de un componente no deseado de una mezcla de gas con el consumo de energía necesario para su regeneración. Además de la capacidad de adsorción, la selectividad es una propiedad principal de relevancia para la separación de gases por adsorción. Mientras que ambos factores son dependientes de la presión y temperatura de operación, así como la naturaleza del adsorbente y del adsorbato (gas), los factores que influyen en la selectividad son más complicados. Los posibles mecanismos de separación por adsorción incluyen: 1) el efecto de tamizado molecular, que se basa en la exclusión de tamaño / forma de ciertos componentes de una mezcla de gas; 2) el efecto de equilibrio termodinámico, debido a la preferencia del adsorbato en la superficie del adsorbente o la presencia de insaturaciones en el adsorbato por lo que se adsorbe preferencialmente; y 3) el efecto cinético, debido a las diferencias en la velocidad de difusión de los diferentes componentes de una mezcla de gases[35,36].

Una variedad de adsorbentes físicos sólidos han sido considerados para la captura de CO<sub>2</sub> incluyendo materiales microporosos y mesoporosos (sorbentes a base de carbono tales como carbón activado y tamices moleculares de carbono, zeolitas y materiales mesoporosos modificados químicamente), óxidos metálicos, MOFs, y compuestos tipo hidrotalcita, entre otros [23,37].

Los Óxidos metálicos (tal como CaO y MgO) son materiales prometedores para la captura de CO<sub>2</sub> dada su capacidad de adsorción que presentan a temperaturas superiores a 300 °C [37,38] El funcionamiento de los materiales pueden ser definidos por un ciclo de carbonatación-calcinación: La reacción de carbonatación del CO<sub>2</sub> con el sólido CaO a 600-650 °C precipita a carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), mientras que la reacción de calcinación inversa regenera el óxido a 800- 850°C. El lado negativo que presentan estos materiales, es la degradación del adsorbente después de varios ciclos. La mejora de materiales de óxido que contienen litio, como Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> han atraído recientemente la atención por su alta capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y se encuentran en estudio [39,40].

Una clase de arcillas aniónicas y básicas conocidas como hidrotalcitas y sus derivados también han demostrado ser adecuados como adsorbentes de CO<sub>2</sub> para los procesos de pre combustión a temperaturas tan altas como 400°C [41-45]. Otras de las aplicaciones

importantes que podemos asignar a las hidrotalcitas, es que sirven como estabilizadores de PVC [46], así como también sus derivados se emplean como catalizadores para la síntesis de biodiesel [47] y etanol [48,49].

La hidrotalcita es un mineral cuya fórmula química estructural es  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . Este mineral pertenece al grupo de las arcillas aniónicas. La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) [50,51]. Estos octaedros forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes  $\text{Mg}^{2+}$  se reemplazan por  $\text{Al}^{3+}$ , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere cargas excedentes positivas. Para compensar esta carga se requiere de un anión; en el caso de la hidrotalcita, son los carbonatos  $\text{CO}_3^{2-}$  que se localizan en la región interlaminar, junto con moléculas de agua [52], lo cual se encuentra esquematizado en la figura 2. Las hidrotalcitas o arcillas aniónicas pueden sintetizarse fácilmente en el laboratorio. La variedad de familias de compuestos tipo hidrotalcita (HT) que se puede preparar es enorme y la fórmula general que los representa dada por Taylor [53] es:



En donde  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$  son cationes metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente, mientras que  $\text{A}^{n-}$  representa un anión de carga  $n^-$ . Este anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico. El valor de  $x$  representa la fracción de cationes del metal trivalente usualmente esta fracción se encuentra entre 0.20 y 0.35 [54].

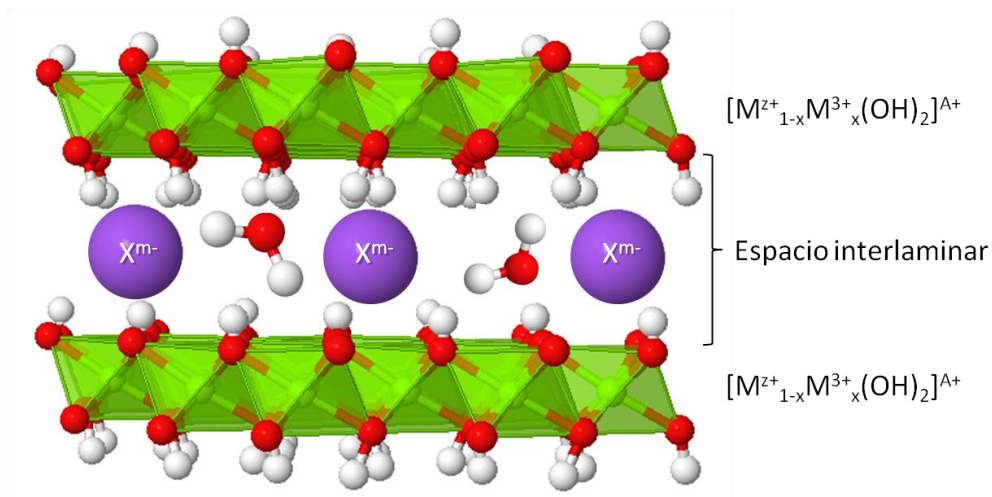


Figura 1.2. Estructura de una hidrotalcita, donde se puede distinguir la región interlaminar que contiene a los aniones y moléculas de agua.

### 1.3 Adsorción de $CO_2$ en Hidrotalcitas

Uno de los primeros reportes a cerca de la adsorción de  $CO_2$  en los compuestos tipo hidrotalcita, es el reportado por Miyata y Hiroshi 1978, en donde estudiaron la adsorción de  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , y  $H_2$  sobre el sistema  $Mg^{2+}-Al^{3+}-(Fe(CN)_6)^{4-}$ , y observaron que este material presentaba buena capacidad para la adsorción de  $CO_2$  [55], por otro lado Gang y col 1993, también estudiaron la adsorción de  $CO_2$  sobre el mismo sistema y observaron que la capacidad de adsorción que presenta este sistema depende mucho de la cantidad de  $Al^{3+}$  y de la distancia interlaminar de dichos compuestos [56].

En 1992 Masamichi y Colaboradores, reportan la adsorción de  $CO_2$  sobre hidrotalcitas de Mg-Al, Ni-Al, Zn-Al, Co/Al y Cu/Al a diferentes temperaturas de desgasificación, en donde observaron que todos los materiales son capaces de retener al dióxido de carbono [57]. También se encuentran reportes sobre estudios de la cinética y el equilibrio de adsorción de  $CO_2$  sobre hidrotalcitas, estos estudios fueron realizados por Y. Ding y colaboradores en 2000, en el cual el material es sometido a un proceso de adsorción bajo condiciones que fueron elegidas, para representar las de un proceso de reformado de metano a una temperatura de 753 K, para su empleo en la purificación de hidrogeno [43].

En 2001 Zou Yong y Colaboradores, reportaron la adsorción de dióxido de carbono sobre seis compuestos comerciales de tipo hidrotalcita así como los principales factores que son; contenido de aluminio, tipo de anión, contenido de agua y temperatura de tratamiento. Los resultados arrojados mostraron que, hay un contenido óptimo de aluminio y una temperatura de tratamiento para la capacidad de adsorción del dióxido de carbono. El anión carbonato favorece la capacidad de adsorción comparado con  $\text{OH}^-$ , así como el bajo contenido de agua [58,10]. En 2008 Nick D. y colaboradores realizaron un estudio para describir y cuantificar como afecta la sustitución del catión divalente, y el anión interlaminar en la adsorción de dióxido de carbono en diferentes compuestos tipo hidrotalcita. Evaluaron propiedades fisicoquímicas, como la basicidad y finalmente probaron su capacidad de adsorción a temperaturas elevadas (603 K), con estos estudios ellos determinaron que el material que presentó una mejor capacidad de adsorción, es la hidrotalcita compuesta por magnesio y aluminio con iones carbonato, y que la adsorción concuerda con el número de sitios básicos presentes en el material [59].

En la literatura está reportado que las hidrotalcitas pueden someterse a tratamiento térmico y como consecuencia de esto se obtienen sus correspondientes óxidos mixtos, se dice también que bajo este tratamiento son más activos para la retención de  $\text{CO}_2$ . Existen muchos reportes acerca de los óxidos mixtos como adsorbentes para la captura de  $\text{CO}_2$ , como el reportado por Ye. Lwin en 2009, en donde estudió el efecto de la relación molar de Cu/Al sobre la adsorción de  $\text{CO}_2$  a temperaturas elevadas sobre los óxidos mixtos derivados de la hidrotalcita-Cu/Al. Los resultados obtenidos sugieren que la hidrotalcita con relación molar de 2.0 fue la más adecuada para adsorber  $\text{CO}_2$  a elevadas temperaturas [13]. Otros trabajos similares son los reportados por Marta León y su grupo de trabajo en 2010 [60].

En 2011 Qiang y colaboradores, reportaron un estudio sobre el efecto que tiene el pH y el anión interlaminar a nivel estructural de estos materiales así como también sus propiedades de adsorción de  $\text{CO}_2$ , y encontraron que el anión tiene un gran efecto sobre la estabilidad térmica, la morfología y en el área superficial, los materiales sintetizados a pH de 10-12 mostraron buena capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , sin embargo cuando estos son sintetizados a (pH=10) y dopados con carbonato de potasio la capacidad de adsorción aumenta [61].

Estos mismos autores reportaron en 2012 otro estudio similar aunque ahora su principal objetivo es contralorar el pH de síntesis y las propiedades de adsorción de CO<sub>2</sub> que presentan estos materiales [62].

Otro trabajo reportado recientemente sobre los compuestos de hidrotalcita, para la adsorción de CO<sub>2</sub> en la producción de hidrógeno es el reportado por Halabi y su grupo de trabajo en 2012, en el cual estudiaron una hidrotalcita comercial (PURAL MG61), la cual fue sometida a un proceso de calcinación a 400 °C y posteriormente la doparon con carbonato de potasio. Las pruebas de adsorción de equilibrio obtenidas, muestran que este material presentó una rápida capacidad de adsorción de .95 mol/kg, por otro lado en los experimentos de desorción se observó que, se recupera una gran cantidad de CO<sub>2</sub> en los primeros minutos del ciclo y es debido al rápido proceso de desorción, el cual se asocia con un proceso de fisi/quimisorción sobre la superficie del adsorbente, ya que la recuperación completa del CO<sub>2</sub> se logró con un proceso de desorción lento asociado con la quimisorción reversible [12].

## **2 CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Importancia de la adsorción**

La adsorción es de gran importancia tecnológica, por ejemplo, algunos adsorbentes se usan a gran escala como desecantes o soporte de catalizadores; otros se usan para la separación de gases, la purificación de líquidos, control de la contaminación o para la protección de la respiración. Además, el fenómeno de adsorción juega un papel muy importante en muchas de las reacciones de estado sólido y mecanismos biológicos.

Otra razón para el amplio uso de técnicas de adsorción es la importancia ahora vinculada con la caracterización de propiedades texturales de polvos finos. Similarmente las mediciones de adsorción son emprendidas en muchos laboratorios académicos e industriales sobre materiales porosos como: arcillas, cerámicas y membranas. En particular, la adsorción de gas, ha llegado a ser uno de los procedimientos más ampliamente usados.

Para la determinación de la superficie específica y la distribución del tamaño de poro de materiales porosos de diversas naturalezas.

Generalmente, los adsorbentes industriales más antiguos son no cristalinos por lo que su estructura porosa y su superficie tienden a ser poco definidas y difíciles de caracterizar. Sin embargo, hay un número creciente de adsorbentes que tienen estructuras de poro intracristalinas (zeolitas, aluminofosfatos). El gran interés se muestra en el diseño de nuevos materiales que tienen tamaño forma de poro bien definido [63]

La adsorción en un sólido se define como el enriquecimiento de uno o de más componentes de un fluido (gas o líquido) en la región entre dos fases, es decir, la interfase (figura 3). Se llama adsorbente al sólido en el cual se lleva a cabo la adsorción y, adsorbato a la sustancia que se retiene en el adsorbente. Este fenómeno se debe a la insaturación del campo de fuerzas en la superficie del adsorbente que al entrar en contacto con un fluido es capaz de establecer una asociación.

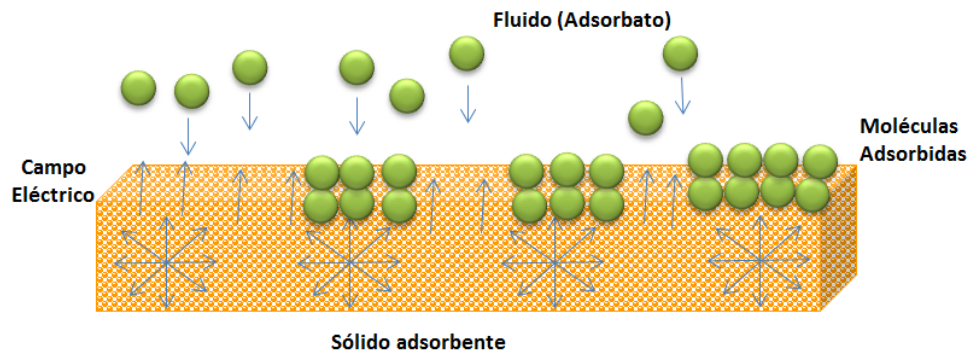


Figura 2.1. Representación esquemática de la instauración del campo de fuerzas en la superficie de un sólido.

La adsorción es un proceso constituido por dos etapas elementales: adsorción y desorción. La adsorción involucra la transición de una molécula (adsorbato) del volumen a la superficie de un sólido (adsorbente), mientras que la transición en dirección opuesta se denomina desorción [64].

Desde el punto de vista termodinámico, la fisisorción es un proceso espontáneo, por lo que se acompaña de un descenso de la energía libre del sistema ( $\Delta G$ ). La adsorción supone necesariamente la pérdida de algunos grados de libertad de las moléculas gaseosas en el paso de la fase gas a la superficie, con lo que la entropía ( $\Delta S$ ) disminuirá. Por ello según la ecuación 2.1.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.1$$

La variación de entalpía ( $\Delta H$ ) debe ser negativa y el proceso de fisisorción será exotérmico. Sin embargo, es más usual y útil el uso de magnitudes diferenciales en relación con las especies adsorbidas. Así se tendrá.

$$\Delta\mu = \Delta H - T\Delta S \quad 2.2$$

Donde  $\Delta\mu$  representa el cambio de potencial químico del gas adsorbido, y  $\Delta H$  y  $\Delta S$  las correspondientes variaciones, de entropía y entalpía diferenciales, respectivamente. Las ecuaciones 2.1 y 2.2 tienen la misma forma general, ya que ambas incluyen los términos entrópicos y entálpicos que contribuyen a la energía libre [65].

## **2.2 Adsorción Física y química**

La adsorción se puede clasificar en adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción. La primera involucra fuerzas intermoleculares relativamente débiles, y la segunda está relacionada con la formación de enlaces químicos entre la molécula adsorbida y las moléculas que conforman al adsorbente. Aunque la distinción es conceptualmente de gran ayuda, existen muchos casos intermedios y no siempre es posible clasificar un sistema en particular. Las características generales las cuales distinguen a la adsorción física de la química son las siguientes:



<b>Fisisorción</b>	<b>Quimisorción</b>
Bajo calor de adsorción (< 2 o 3 veces el calor latente de evaporación)	Alto calor de adsorción (>2 ó 3 veces el calor latente de evaporación)
No específica	Altamente específica
Formación de monocapa o multicapas	Sólo monocapa adsorbida
No disociación de las especies adsorbidas	Puede implicar disociación
Sólo es significativa a temperaturas relativamente bajas	Posible en un rango amplio de temperatura
Rápida, no activada, reversible	Activada, puede ser lenta e irreversible
No hay transferencia de electrones, aunque puede ocurrir polarización del adsorbato.	Transferencia de electrones, conduciendo a la formación de enlaces entre el adsorbato y la superficie.

Las fuerzas relacionadas con la adsorción física incluyen ambas interacciones: de van der Waals (dispersión y repulsión) y electrostática comprendiendo la polarización, dipolo y cuadrupolo. La contribución de Van der Waals está siempre presente mientras que las contribuciones electrostáticas son significantes sólo el caso de adsorbentes tales como zeolitas, las cuales tienen una estructura iónica. Al adsorber moléculas con momentos dipolares permanentes, sobre adsorbentes zeolíticos, la contribución electrostática puede ser muy grande, provocando calores de adsorción inusuales de 20-30 Kcal/mol [66]

### 2.3 Energías potenciales para la adsorción

Los tres tipos de contribuciones a las interacciones adsorbato-adsorbente son las fuerzas de dispersión, las electrostáticas y el enlace químico. El ultimo, ha sido explorado solo por adsorción recientemente, enlaces químicos débiles, particularmente el amplio tipo de enlaces que involucran electrones  $\pi$  o  $\pi$ -complejación, ofrece prometedoras posibilidades para el diseño de nuevos adsorbentes altamente selectivos. Para la adsorción física, el potencial adsorbente-adsorbato es:

$$\phi = \phi_D + \phi_R + \phi_{ind} + \phi_{F\mu} + \phi_{FQ} \quad 2.3$$

Donde  $\phi_D$  es la energía de dispersión,  $\phi_R$  energía de repulsión de corto alcance,  $\phi_{ind}$  energía de inducción (interacción entre el campo eléctrico y un dipolo inducido),  $\phi_{F\mu}$  interacción entre el campo eléctrico (F) y un dipolo permanente ( $\mu$ );  $\phi_{FQ}$  interacción entre el gradiente de campo y un cuadrupolo (con un momento cuadrupolar Q).

Las primeras dos contribuciones son “no específicas” [67] las cuales operan en todos los sistemas adsorbato-adsorbente. Las tres últimas contribuciones se originan de cargas (las cuales crean campos eléctricos) sobre la superficie del sólido, para carbón activado, las interacciones no específicas son dominantes. Para óxidos metálicos, zeolitas y sólidos iónicos, las interacciones electrostáticas frecuentemente dominan, dependiendo del adsorbato. Para un adsorbato con cuadrupolo, la fuerza neta entre un campo eléctrico uniforme y el cuadrupolo lineal de la molécula es cero.

Las contribuciones individuales para el potencial total han sido revisadas y discutidas en detalle en la literatura. Todas las interacciones están dadas entre un átomo(o carga) de la superficie y la molécula adsorbida. Las formas funcionales están resumidas en las siguientes ecuaciones.

Dispersión:

$$\phi_R = -\frac{A}{r^6} \quad 2.4$$

Repulsión;

$$\phi_R = +\frac{B}{r^{12}} \quad 2.5$$

Campo (de un ion) y un dipolo inducido:

$$\phi_{ind} = -\frac{1}{2} \alpha F^2 = -\frac{\alpha q^2}{2r^2(4\pi\epsilon_0)^2} \quad 2.6$$

Campo (de un ion) y un dipolo;

$$\phi_{F\mu} = -F\mu \cos \theta = -\frac{q\mu \cos \theta}{r^2(4\pi\epsilon_0)} \quad 2.7$$

Campo gradiente (F) y un cuadrupolo lineal:

$$\phi_{FQ} = \frac{1}{2} QF = -\frac{Qq(3\cos^2\theta-1)}{4r^3(4\pi\epsilon_0)} \quad 2.8$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes,  $a$  es la polarizabilidad,  $F$  el campo eléctrico,  $q$  la carga de un ion sobre la superficie,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío;  $\mu$  momento dipolar permanente y  $\theta$  el ángulo entre la dirección del campo o campo gradiente y los ejes del dipolo o cuadrupolo lineal,  $Q$  el momento cuadrupolar lineal (+ o -). El importante parámetro  $r$ , es la distancia de los centros de la pareja que esta interaccionando [68]

#### 2.4 Procesos cíclicos para la separación de gases

Los procesos cíclicos de adsorción se pueden dividir en 2 tipos: la separación *en volumen* y *purificación*. El primero involucra la adsorción de una fracción significativa, esto es del 10% en peso o más de acuerdo con la definición de Keller [69], a partir de una corriente de gas, mientras que en la purificación la cantidad de gas adsorbido debe ser menor al 10% de peso. Tal diferenciación es útil porque, en general los diferentes procesos cíclicos se usan para diferentes tipos de separación.

La purificación incluye: el secado (o deshidratación) de aire, gas natural, la producción de hidrógeno, etc. El mayor proceso de separación en volumen es la producción de oxígeno y nitrógeno a partir de aire, separación de  $n$ -parafinas a partir de isoparafinas y aromáticos. Los carbones activados y las zeolitas naturales son los adsorbentes más usados. Sin embargo, la propiedad de tamiz molecular no se usa en la mayoría de los procesos

comerciales donde las zeolitas son utilizadas. La separación se basa en las diferencias en las isotermas de equilibrio y la baja difusividad intracristalina es perjudicial para tal objetivo. Los adsorbentes de cama fija se utilizan en casi todos los procesos comerciales. Para una constante entrada de materia prima y salida de productos, se usan los sistemas duales o de multicamas, en los cuales cada cama realiza ciclos de adsorción-regeneración. Basados sobre un método de regeneración de adsorbente y un arreglo mecánico, hay un número de ciclos y combinaciones de estos que se han desarrollado

#### **2.4.1 Métodos de regeneración de un adsorbente**

En la actualidad existen cuatro métodos de regeneración de un adsorbente, los cuales consisten en disminuir la cantidad de gas o líquido adsorbido en el equilibrio. Esto se puede lograr mediante la reducción de la presión del gas adsorbible o por un incremento en la temperatura.

- a) **Vaivén térmico (TSA):** En este ciclo la cama es regenerada por el aumento de la temperatura. La manera más idónea de aumentar la temperatura es por la purga de la cama por un gas precalentado. Este es el ciclo más desarrollado, antiguo y completo. A causa de que el calentamiento es el paso lento y a menudo el paso limitante, la duración de cada ciclo frecuentemente varía de horas a días. Para hacer el tiempo de duración similar del paso de la adsorción comparable con el de la regeneración, este ciclo se usa solo para propósitos de purificación.
- b) **Vaivén de presión (PSA):** En este método la regeneración de la cama se lleva a cabo por reducción total de la presión a temperatura constante, el ciclo es de tiempo corto a menudo en minutos o incluso segundos, debido a la posibilidad de reducir rápidamente la presión. Aunque adaptada idealmente para las separaciones en volumen, también puede ser usado para la purificación. Un número importante de procesos TSA de purificación está siendo sustituido por la técnica PSA. Este es un proceso básico más reciente y de hecho el más flexible en términos de modificación del proceso. A diferencia del TSA y otros ciclos se están desarrollando nuevas aplicaciones posibles con el ciclo PSA. El ciclo PSA es el más difícil y complejo de modelar.
- c) **Purga inerte:** Este procedimiento es similar al ciclo TSA excepto que el precalentamiento del gas de purga no es necesario y que este no se adsorba o

interaccione muy débilmente con el adsorbente. Por lo regular una fracción del producto (refinado) se usa como purga del gas inerte.

**d) Purga por desplazamiento:** Este método difiere del de purga inerte en que un gas o vapor que se adsorba tan fuerte como el adsorbato se usado como gas de purga. Así, la regeneración es facilitada por la reducción de presión del adsorbible y por la adsorción competitiva de un medio de desplazamiento.

## 2.5 Clasificación de los tamaños de poros: microporos, mesoporos y macroporos.

La gran mayoría de los adsorbentes aplicados tanto en la industria química, así como en técnicas de laboratorio, son cuerpos que contienen poros de distinta forma y tamaño incluyendo desde los más finos (microporos) hasta los más grandes (macroporos).

Los sistemas porosos de los sólidos son de diferentes tipos. Los poros pueden variar en forma y tamaño dentro de un sólido en particular y, entre un sólido comparado con otro. Una característica de especial interés para muchos propósitos es el ancho de poro. Una clasificación de los poros de acuerdo a su tamaño fue propuesta originalmente por Dubinin y ahora oficialmente adaptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), en dependencia del tamaño de los poros éstos se clasifican fundamentalmente en tres tipos de la siguiente manera [70].

Microporos	$d < 20 \text{ \AA}$
Mesoporos	$20 < d < 500 \text{ \AA}$
Macroporos	$d > 500 \text{ \AA}$

## 2.6 Cinética de adsorción

La velocidad de adsorción de un gas sobre la superficie homogénea de adsorbentes no porosos o muy porosos, es la resultante de sus velocidades de adsorción y desorción. La cantidad de sustancia adsorbida  $a_t$  por gramo de adsorbente en el tiempo  $t$  desde el inicio del proceso está dada por la ecuación.

$$a_t = a(1 - e^{-k_a t}) \quad 2.9$$

Y la velocidad de adsorción es:

$$\frac{da_t}{dt} = k_a a e^{-k_a t} \quad 2.10$$

Donde  $a$  es la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio cuando  $t \rightarrow \infty$ ,  $k_a$  es la constante de velocidad de adsorción del gas, que depende de la naturaleza y la superficie del adsorbente, así como de la temperatura y presión del gas [71].

El gráfico descrito por la ecuación 2.9 se llama curva cinética, la cual detalla, la variación del grado de cobertura de la superficie en función del tiempo, y describe directamente las propiedades difusionales del adsorbato en la porosidad de los adsorbentes. Esta curva se puede determinar a presión constante o a volumen constante. Generalmente a presión constante se hace pasar un flujo de adsorbato (presión atmosférica) a través del adsorbente y la cantidad de adsorción ( $a$ ) se mide gravimétricamente con la ayuda de balanzas de alta sensibilidad y reproducibilidad (electromagnética, espiral de cuarzo). En cambio a volumen constante se está midiendo la cantidad de adsorción a través de la disminución de la presión,  $P=f(t)$  en un volumen conocido.

### 2.6.1 Adsorción y difusión

La penetración del adsorbato en los poros del adsorbente es un proceso de tipo difusional se caracteriza por un coeficiente de difusión  $D$  ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ), definido como la cantidad de sustancia que pasa a través de  $1\text{cm}^2$  por unidad de tiempo cuando el gradiente de concentración  $dc/dx = 1$  ( $x$  es la distancia recorrida en la dirección del flujo). En la práctica de la cinética de adsorción, el coeficiente de adsorción se calcula por la ecuación [72].

$$D = \frac{Kr^2}{\pi^2\tau_{0.5}} \quad 2.11$$

Dónde:  $r$  es el radio del grano del adsorbente

$K$  es un coeficiente que depende de la forma del grano (coeficiente de forma),  $\tau_{0.5}$  es el tiempo de semioocupación de la capacidad total, es decir, el tiempo para que se ocupe el 50 % de la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio ( $\tau \rightarrow \infty$ ).

Para granos esféricos  $K=0.308$ , para cilíndricos, el valor de  $K$  depende de la relación de la longitud  $l$  respecto a  $r$  [73].

$l/r$	1	2	3	4
$K$	0.168	0.318	0.450	0.600

Como es sabido, las ecuaciones fundamentales de la cinética de los procesos difusionales en fase homogénea son las *leyes de Fick*. La primera ley es:

$$\frac{dG}{dt} = DS \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_T \quad 2.12$$

Donde  $dG/dt$  es la velocidad de difusión.

$S$  es la superficie perpendicular al flujo

$\partial C/\partial x$  es el gradiente de concentración

En el estudio de la cinética de adsorción, esta ecuación no es aplicable debido a que  $\partial C/\partial x$  es una función del tiempo, es decir no permanece constante en el tiempo. En virtud de que la adsorción ocurre en un régimen difusional “no estacionario”, esto es que,  $\partial C/\partial x=f(t)$ , se aplica la segunda ley de Fick:

$$\frac{d(a+C)}{dt} = -DS \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_T \quad 2.13$$

Donde  $a$  es la concentración del adsorbato en la fase de adsorción.

La velocidad de la difusión normal se determina por el número de colisiones entre las moléculas. El coeficiente de difusión, en este caso, depende de la velocidad media del movimiento de las moléculas ( $v$ ) y de la distancia media de recorrido libre  $\lambda$ :

$$D = \frac{1}{3} v \lambda \quad 2.14$$

El incremento de la temperatura provoca un aumento de  $v$  y  $\lambda$ , y por lo tanto, también de  $D$ . En cálculos aproximados se acepta que  $D \approx T^{1.75}$ .

En el proceso de difusión de las moléculas en poros finos,  $l$  es mucho mayor que el radio de los poros ( $r_p$ ), por lo que trae como consecuencia que la frecuencia de las colisiones con las paredes de los poros sea el factor que determina la velocidad de difusión. Este tipo de difusión se llama difusión molecular tipo Knudsen. Al chocar las moléculas con las paredes, éstas se fijan en centros activos durante un tiempo determinado y posteriormente, como resultado del movimiento térmico, pasan de nuevo a la fase gaseosa. El coeficiente de difusión molecular ( $D_m$ ) se puede determinar por la siguiente ecuación:

$$D_m = \frac{1}{3} v d_p \quad 2.15$$

Donde  $d_p$  es el diámetro de poro, y

$$v = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad 2.16$$

$M$  es el peso molecular

Por tanto:

$$D_m \approx T^{0.5} \quad 2.17$$

Si el tamaño de los poros es comparable con el de las moléculas del adsorbato, el proceso difusional es de “*tipo activado*”, lo cual cinéticamente (Arrhenius) significa que no todas las moléculas pueden penetrar en los poros y permanecer adsorbidas en estos. Sino que solo aquellas que posean un determinado exceso de energía, es decir, solo aquellas que pueden vencer una cierta barrera energética, igual a la energía de activación ( $E_a$ ), podrán adsorberse en la microporosidad. En este tipo de procesos, el coeficiente  $D$  de difusión aumenta exponencialmente con la temperatura.



$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 2.18$$

Donde  $D_0$  es el factor pre-exponencial, el cual depende de la naturaleza del adsorbente y adsorbato.

La evaluación de la energía de activación se efectúa por la ecuación de Arrhenius a partir de las curvas cinéticas obtenidas a dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ).

$$D_1 = D_{01} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT_1}\right) \quad 2.19$$

$$D_2 = D_{02} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT_2}\right) \quad 2.20$$

En intervalos pequeños de temperatura se puede considerar que  $D_{01} \approx D_{02}$  y  $E_{a1} \approx E_{a2} \approx E_a$ .

$$E_a = \left(-\frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1}\right) \ln \frac{D_1}{D_2} \quad 2.21$$

La relación de los coeficientes de difusión ( $D_1/D_2$ ) puede ser expresada a través del tiempo ( $t$ ) que se necesita para alcanzar un determinado grado de ocupación de la capacidad total, por ejemplo, un 50%, a cada temperatura.

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\tau_{2(0.5)}}{\tau_{1(0.5)}} \quad 2.22$$

La ecuación que se utiliza para la evaluación de la energía de activación es, por lo tanto:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1-T_2} \ln \frac{\tau_{2(0.5)}}{\tau_{1(0.5)}} \quad 2.23$$

## 2.7 Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción a temperatura programada se basa en la adsorción de un gas o un líquido sobre un sólido y su posterior desorción mediante aumento de la temperatura. La cantidad de especies adsorbidas se puede detectar mediante diferentes tipos de detectores, ya sea el TCD (detector de conductividad térmica) o el espectrómetro de masas. En función de las características de la superficie, el gas se puede adsorber dando lugar a distintas especies, de manera que la desorción se producirá a diferentes temperaturas, según la fuerza de la interacción entre el gas y los sitios activos del adsorbente.

## 3 CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para que se llevaran a cabo los estudios de adsorción en las diferentes hidrotalcitas, éstas fueron sometidas a los siguientes tratamientos.

### 3.1 Activación y Determinación de la pérdida de peso.

Dado que todos los adsorbentes, en este caso las hidrotalcitas presentan la capacidad de adsorber agua y otros gases que se encuentran en el ambiente deben activarse por calentamiento, la finalidad de esta activación es la de obtener en la medida de lo posible una superficie libre de impurezas, para el cual fueron colocados 300 mg de adsorbente en un portamuestras, para después este fuera conectado a un equipo volumétrico de alto vacío, en ese momento se comenzó con la activación “*in situ*”, mediante el empleo de un horno no programable, el proceso de activación consistió en ir incrementando gradualmente la temperatura del horno hasta llegar a 150°C. Durante todo el proceso de activación fue acompañado con evacuación continua para eliminar los gases e impurezas que se van desorbiendo conforme se va incrementado la temperatura. La evacuación se realizó empleando dos bombas; una mecánica marca FELISA la cual alcanza presiones residuales de  $1 \times 10^{-2}$  torr y una turbomolecular marca BALZERS con presiones de  $1 \times 10^{-3}$ , una vez alcanzada la temperatura deseada (150°C) se deja evacuando durante varias horas hasta

lograr presiones residuales menores a  $9 \times 10^{-3}$  Torr. Al mismo tiempo que se realiza el procedimiento descrito anteriormente también se determina la pérdida de peso ya que va incluido en el proceso de activación. Puesto que al someter a calentamiento la hidrotalcita perdió peso, necesitamos saber la cantidad real que tenemos en el portamuestras, ya que es un dato muy importante para llevar a cabo el proceso de adsorción. La determinación de la pérdida de peso se realizó de la siguiente manera: se pesaron 300 mg de hidrotalcita en un canasto de aluminio, y se introdujo en un horno programable marca Lindberg a una temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  a presión atmosférica, a partir de ahí se fueron tomando sus pesos aproximadamente cada hora hasta que el peso permaneció constante.

### **3.1.1 Termostatación de la muestra.**

Cuando en el proceso de activación se alcanzó la temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  y presiones menores a  $9 \times 10^{-3}$ , se apagó el calentamiento y se dejó enfriar el portamuestras hasta que se igualó a la temperatura ambiente. El paso siguiente fue la termostatación de la muestra, el cual consistió en poner el portamuestras a la temperatura a la cual se llevaría a cabo el proceso de adsorción, para la temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  el portamuestras se introdujo en un dewar con hielo y se dejó que se estabilizara la temperatura durante 30 minutos con la finalidad de que la temperatura en el portamuestras fuera homogénea en todo el portamuestras, una vez transcurrido este tiempo el adsorbente ya estaba listo para iniciar con el proceso de adsorción y se mantuvo a esa temperatura todo el tiempo que duró el proceso de adsorción. Para las temperatura de  $20$  y  $30^{\circ}\text{C}$  se utilizó también un dewar pero con agua, y por último para la temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  se utilizó un ultratermostato marca HAAKE con una precisión de  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ .

### **3.2 Sistema volumétrico**

Las pruebas de adsorción de las diferentes hidrotalcitas fueron realizadas en un sistema volumétrico de alto vacío, construido totalmente de vidrio Pyrex, equipado con válvulas de teflón libres de grasa, las cuales regulan el flujo de los gases y/o separan las diferentes secciones del sistema (figura 4). Este sistema consta de dos secciones una de medición y otra de alto vacío.

### 3.3 Sección de medición.

En la sección de medición, la cual comprende el volumen desde la válvula (2) hasta el portamuestras (P) e involucra dos manómetros para la medición de las presiones de los gases: un manómetro APR 011 (para la etapa de preparación del gas) con su unidad básica de lectura APG 010 marca Balzers que registra presiones mayores a 0.075 Torr y un segundo manómetro TPR 017 con su unidad de lectura digital para la medición de vacío TPG 300, marca Balzers, el cual registra presiones de hasta  $6 \times 10^{-4}$  Torr.

### 3.4 Sección de alto vacío

Está integrada esencialmente de dos bombas por medio de las cuales se alcanza el alto vacío. En la primera etapa de activación del adsorbente se utiliza una bomba mecánica convencional marca FELISA que realiza un vacío de  $1 \times 10^{-2}$  Torr, una vez alcanzada esta presión se emplea una bomba turbomolecular marca Balzers que alcanza presiones de hasta  $1 \times 10^{-3}$  Torr.

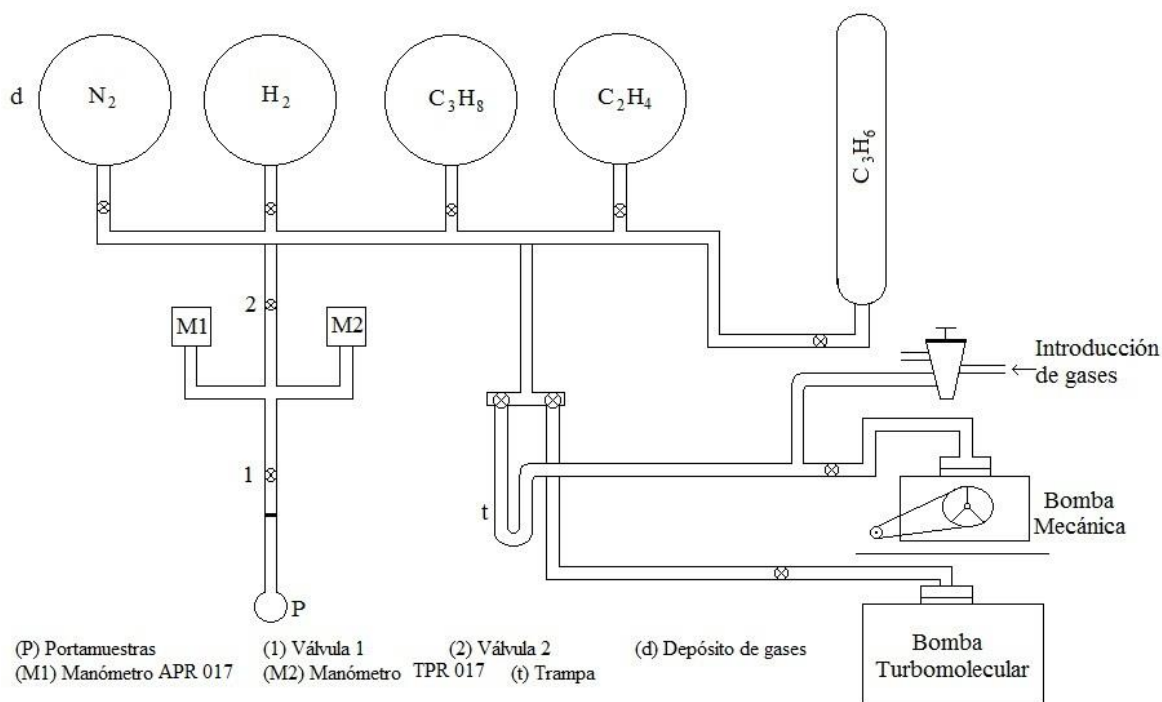


Figura 3.1. Representación esquemática del sistema volumétrico empleado.

### 3.5 Obtención de las curvas cinéticas de adsorción

Después de haber activado el adsorbente *in situ* y se ha fijado la temperatura de trabajo deseada, el gas se introdujo en la sección de medición, es decir solo entre las válvulas 1 y 2 a una presión de 400 mbar dejando cerrada la válvula 1, cuya válvula es la que permite el que se lleve a cabo el contacto del gas con el adsorbente. El experimento dio inicio cuando se abrió la válvula 1 para poner en contacto el gas con el adsorbente; a partir de ese momento se registraron los tiempos y el descenso de la presión con la ayuda de un cronometro, hasta que alcanzara el estado de equilibrio.

Para obtener las curvas cinéticas de adsorción, fue necesario calcular la cantidad de sustancia adsorbida en función del tiempo transcurrido durante el proceso de adsorción. El número de moles iniciales es calculado a partir de la ecuación de los gases ideales.

$$n_0 = \frac{P_0 V_1}{RT} \quad 3.1$$

Donde  $P_0$  es la presión inicial

$V_1$  es el volumen comprendido entre las válvulas 1 y 2

R es la constante de los gases

T es la temperatura absoluta

El número de moles en la fase gaseosa en el tiempo  $t$  está dado por la siguiente ecuación:

$$n_1 = \frac{P_1 (V_1 + V_2)}{RT} \quad 3.2$$

Donde  $P_1$  es la presión al tiempo  $t$ .

$V_2$  es el volumen comprendido entre el adsorbente y la válvula 1

El número de moles adsorbido estará dado por la diferencia:

$$n_{a(t)} = n_0 - n_t \quad 3.3$$

Y la cantidad de sustancia adsorbida por gramo será:

$$a = \frac{n_{a(t)}}{g}$$

3.4

### 3.6 Curvas cinéticas de adsorción reversibles

Cuando por primera ocasión, después de haber fijado la temperatura de trabajo y siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se dice que es una curva cinética de adsorción total, si después se mide nuevamente la curva cinética de adsorción, posterior a la desgasificación del adsorbente a la misma temperatura de trabajo a la que fue medida por primera vez, entonces decimos que se trata de una curva cinética de adsorción reversible. A la diferencia entre la adsorción total y la reversible se le llama adsorción irreversible, es decir la cantidad de adsorbato que no pudo ser desorbido a la temperatura de trabajo.

La realización de la cinética reversible fue con el objetivo de conocer y cuantificar la cantidad de sustancia adsorbida de manera irreversible, es decir las moléculas del adsorbato que interactúan con el adsorbente de una manera más fuerte y solo por la disminución de la presión no lograron desorberse, así como observar si el adsorbente bajo estudio puede ser aplicado en procesos cíclicos de vaivén de presión (PSA, por sus siglas en inglés) o de temperatura (TSA, por sus siglas en inglés) para la separación y purificación de gases.

### 3.7 Cromatógrafo de gases

Los estudios de régimen dinámico (estudios cromatográficos de desorción termoprogramada) se efectuaron en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL, el cual cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) y uno de ionización de flama (FID). Dicho equipo es operado por medio del Software Turbochrom Profesional versión 4.1

La inyección de la mezcla a la columna empacada se efectuó de manera automática y la composición de la corriente gaseosa a la salida de la columna se analizó por medio del detector de conductividad térmica (TCD).

### **3.8 Estudio cromatográfico para la separación de mezclas**

La etapa preparatoria incluyó el empaquetamiento de la columna (40 cm de longitud total, 16 cm de longitud de empaque y 2 mm de diámetro interno) con los adsorbentes estudiados, mismos que se seleccionaron con base en los resultados obtenidos en el sistema volumétrico, y posteriormente se llevó a cabo la activación de la columna mediante tratamiento térmico en flujo continuo de He de 17.5 ml/min y una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta 150°C, manteniendo esta temperatura durante 180 minutos.

Con la columna ya activada, se llevó a cabo la adsorción isotérmica de los gases puros y la mezcla a 30 °C, con la finalidad de conocer los tiempos de retención de los mismos de esta manera, se asignaron las señales observadas en el cromatograma y se estudió la separación de la mezcla.

### **3.9 Estudio cromatográfico de la separación de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> por TPD.**

Debido a que no fue posible observar la señal del CO<sub>2</sub> cuando se estudió la mezcla y solo observamos la señal correspondiente al CH<sub>4</sub>, se optó por realizar un estudio de desorción termoprogramada de la mezcla CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> puesto que a la temperatura de trabajo (30 °C) no fue suficiente para lograr la desorción del CO<sub>2</sub> lo que sugiere una interacción muy fuerte con la fase estacionaria. El estudio de desorción termoprogramada fue realizado bajo las siguientes condiciones; Se inyectaron de manera automática 4ml de la mezcla en la columna a una temperatura de 30°C, en donde permaneció a esta temperatura durante 30 minutos una vez transcurrido este tiempo se empleó una rampa de calentamiento de, 1°C/min hasta 150°C una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo durante 60 minutos.

### **3.10 Adsorbibles**

En este trabajo se usaron tres adsorbibles, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y una mezcla similar al biogás: los dos primeros fueron suministrados por la empresa INFRA, los cuales se presentan en la tabla 3.1 y se muestran además algunas de sus propiedades físicas, mientras que la mezcla fue proporcionada por la empresa PRAXAIR MÉXICO, y su composición se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.1 Propiedades físicas de los adsorbibles.

Adsorbible	Pureza (%)	$\sigma_k$ (Å)	$\mu$ (Å <sup>3</sup> )	(Å <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	99.99	3.30	0.64	1.9
CH <sub>4</sub>	99.8	3.80	0	2.6

$\sigma_k$  es diámetro cinético,  $\mu$  es momento cuadrupolar y  $\alpha$  es polarizabilidad [74].

Tabla 3.2 Composición de la mezcla

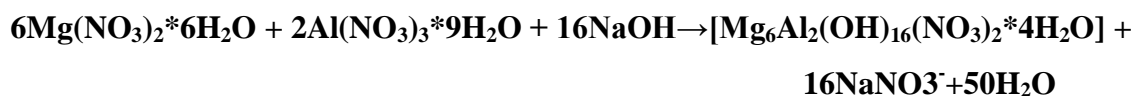
Mezcla			
N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
0.465%	0.5%	38.01%	61.025

### 3.11 Adsorbentes estudiados

Los adsorbentes estudiados en este trabajo son dos series de compuestos tipo hidrotalcita la primera que es a partir de Mg/Al, mientras que la segunda es de Mg/Fe, de cada serie se derivan 4 muestras por lo que da un total de 8 en las que solo cambia el método de síntesis. También se estudió un compuesto tipo hidrotalcita de Li/Al. Cabe mencionar que los materiales estudiados, fueron proporcionados por el grupo de trabajo del Dr. Geolar Fetter. A continuación se presenta un resumen de la síntesis de los compuestos estudiados junto con su diagrama del procedimiento de síntesis para tener una idea clara de la obtención de los mismos.

### 3.12 Síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita con clorofila

La reacción para la obtención de hidrotalcita Mg/Al está dada por la siguiente ecuación:





### **3.12.1 Síntesis de la hidrotalcita de referencia.**

El compuesto tipo hidrotalcita de referencia fue preparado por el método de coprecipitación de disoluciones acuosas de nitratos de Mg y Al con una concentración 2.5 M, las cuales reaccionaron con una solución de NaOH 2 M con un exceso del 40%, llevándose a cabo a pH constante. Para eso se adicionaron, simultáneamente, gota a gota las disoluciones de las sales con la base, ajustando los flujos para mantener constante el pH. La muestra de referencia sintetizada se precipitó a un pH de 11 y las cantidades de reactivos utilizados correspondieron a una relación molar Mg/Al de 3:1. La muestra fue tratada hidrotermicamente en un reactor microondas (MIC-I, Sistemas y Equipos de Vidrio S.A. de C.V.) por 10 minutos a 80 °C, operando a una frecuencia de 2.45 GHz y una potencia de 200 W. Los sólidos obtenidos fueron lavados con agua destilada, se dejó reposar por unos minutos y se recuperaron los sólidos por decantación. Este proceso se repitió hasta que el pH de la dispersión alcanzó un valor de 9.4. Finalmente la muestra se secó en una estufa a una temperatura de 70°C por 24 h. a esta muestra se le asignó la clave MW [75].

### **3.12.2 Síntesis de las hidrotalcitas con clorofila por el método convencional.**

El compuesto tipo hidrotalcita con clorofila por el método convencional se preparó siguiendo un procedimiento similar al descrito para la muestra de referencia (MW). Con la diferencia que se adicionaron simultáneamente, gota a gota, las disoluciones de las sales sobre la clorofila al fondo del vaso de precipitados, ajustando los flujos para mantener el pH constante de 11. La muestra fue tratada hidrotermicamente con una manta de calentamiento con agitación constante a una temperatura de 80°C durante 12 horas. Los sólidos obtenidos después del tratamiento fueron lavados con agua destilada dejando reposar por unos minutos y recuperándose por decantación. Este proceso se repitió hasta que el pH de la dispersión alcanzó un valor de 9.3. Finalmente la muestra se secó en una estufa a una temperatura de 70°C por 24 h. a esta muestra se le asignó la clave CV-B, figura 3.2.

### **3.12.3 Síntesis por reconstrucción estructural por el método convencional con y en ausencia de NaOH.**

Para la síntesis de las hidrotalcitas por regeneración con NaOH, 5 g de la muestra de referencia (MW) fue calcinada a 500 °C por 4.5 h en un horno de calcinación con un tubo

de cuarzo ESEVE HT 1000 con este tratamiento se obtuvieron los óxidos de la hidrotalcita. Posteriormente se pesó 1 g de óxidos y se mezcló con agua destilada bajo agitación por 5 minutos. Después se agregó una solución de NaOH 2 M (19.25 mL) y después se agregó poco a poco la clorofila y se dejó agitando durante 10 min. La muestra fue tratada hidrotermicamente en una manta de calentamiento con agitación constante a una temperatura de 80 °C durante 12 horas. Los sólidos obtenidos después del tratamiento se lavaron como en un procedimiento convencional normal. Este proceso se repitió hasta que el color del agua quedó casi incoloro y finalizado a un pH de 10.7. Finalmente la muestra se secó en una estufa a una temperatura de 70°C por 24 h. a esta muestra se le asignó la clave ROH-CV figura 3.3.

Para la síntesis por regeneración en ausencia de NaOH, se pesó 1 g de óxidos mixtos de hidrotalcita (MW-O) y se mezcló con agua destilada bajo agitación por 5 minutos. Se agregó poco a poco la clorofila y se dejó agitando durante 10 minutos. La muestra fue tratada hidrotermicamente en una manta de calentamiento con agitación constante a una temperatura de 80 °C durante 12 horas. Los sólidos obtenidos después del tratamiento fueron lavados adicionando agua destilada a la dispersión, igual como lo descrito para la muestra anterior. A esta muestra se le asignó la clave R-CV figura 3.3. A continuación se presenta una tabla (3.3) donde se resumen las muestras obtenidas acompañadas con su área superficial.

Tabla 3.3 Área superficial de las muestras MW, B-CV, ROH-CV y R-CV

<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>
MW	20
CV-B	17
ROH-CV	76
R-CV	61

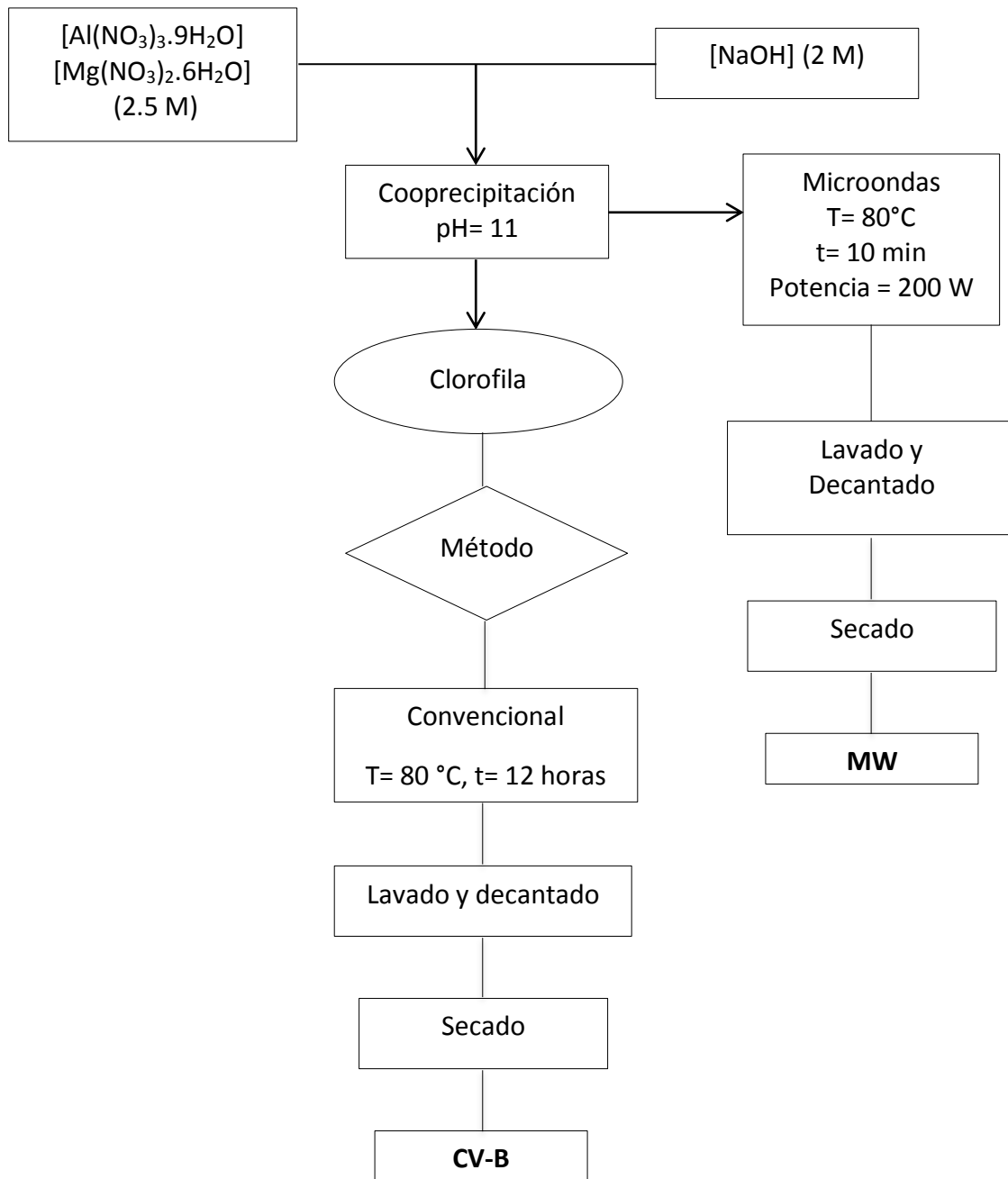


Figura 3.2. Procedimiento de la síntesis de las muestras MW y CV-B

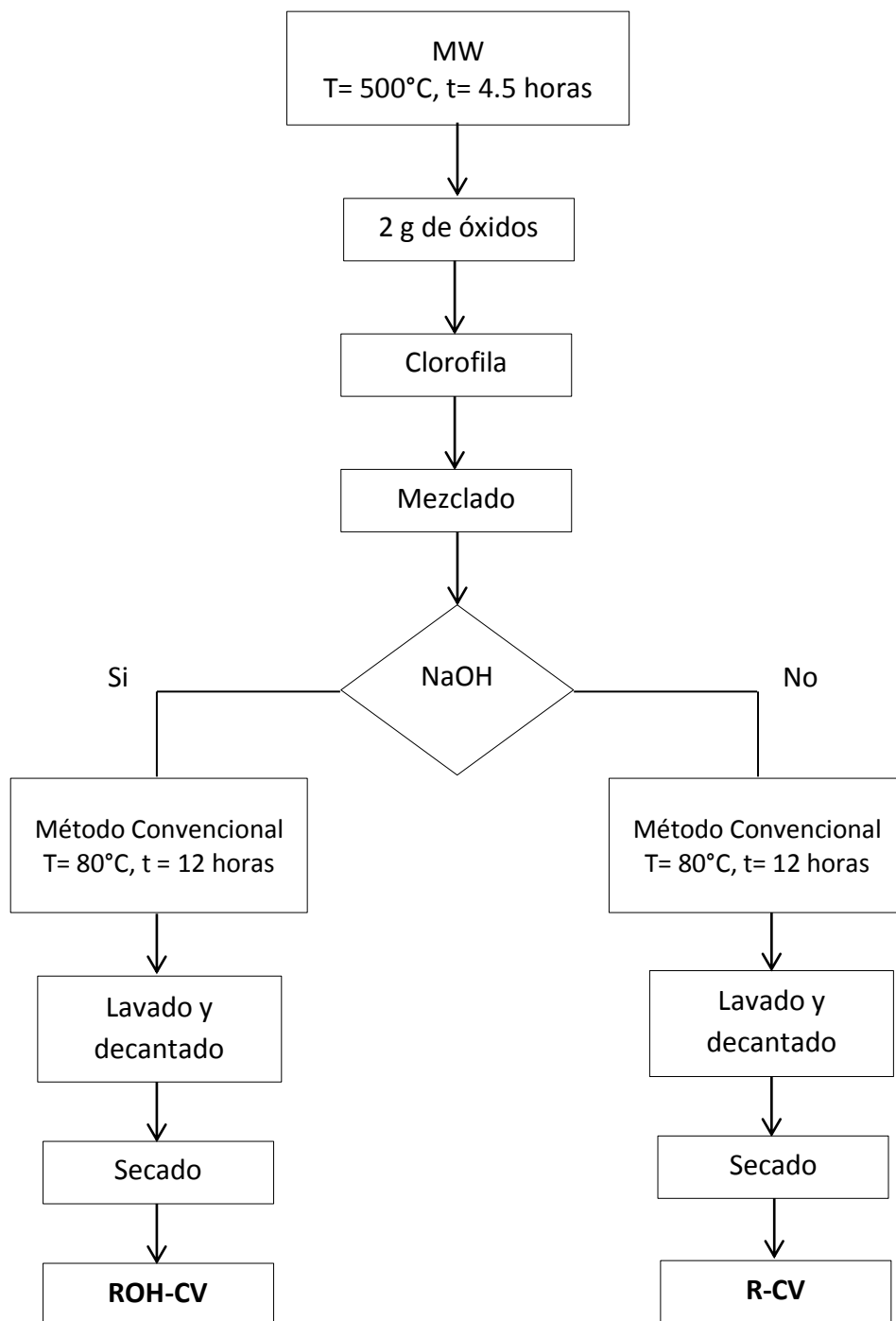
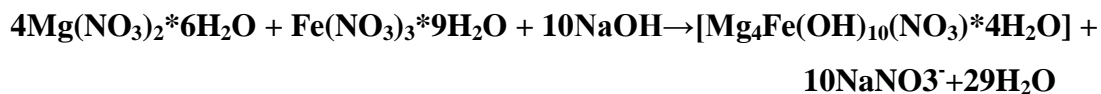


Figura 3.3. Procedimiento de la síntesis de las muestras ROH-CV y R-CV

### 3.13 Síntesis de compuestos tipo hidrotalcita con hemoglobina

La reacción para la obtención de hidrotalcita base Mg/Fe está dada por la siguiente ecuación:



Para la obtención de la muestra base Magnesio /Fe con relación molar 4:1 la cual fue etiquetada como (HTMO), se sintetizó a partir de una solución 2.5 M de nitratos de magnesio y hierro junto con una solución 2 M de hidróxido de sodio, se adicionaron gota a gota y se ajustó el flujo con la finalidad de que el pH permaneciera constante, cabe mencionar que el procedimiento es similar para el que se utilizó para la síntesis de la muestra base de Mg/Al [76]. Para tener una noción más clara de la síntesis se muestra el procedimiento en la figura 3.4 en el cual también se encuentra representado la obtención de la muestra (HTCa-MO)

#### 3.13.1 Síntesis por reconstrucción estructural por el método convencional y microondas con hemoglobina.

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo bajo atmosfera inerte de N<sub>2</sub> en una cámara de guantes. Se sintetizaron 2 muestras con diferencias en sus tratamientos. Para cada muestra se ocuparon 2 gramos de hidrotalcita base la cual, fue previamente sometida a un proceso de calcinación a una temperatura de 500°C por 5 horas, posteriormente fue diluida en 100 mL de agua desionizada junto con 1.11 g de hemoglobina. Una de las muestras se trató en un autoclave con microondas por 10 minutos, 200 Watts y 40 °C. Otra se trató convencionalmente, es decir en un vaso de precipitados sobre una parrilla a temperatura ambiente y con agitación constante por 24 horas. Las muestras se lavaron con 250 mL de agua desionizada por gramo de muestra hasta alcanzar un Ph cercano a 9 posteriormente fueron secadas en una estufa a 40 °C por 72 horas. Las muestras obtenidas fueron etiquetadas como: HTHb-MO y HTHbCa-CV. En la figura 3.5 se puede observar el procedimiento de síntesis.

Tabla 3.4. Área superficial de las muestras, HT-MO, HTC<sub>a</sub>-MO, HTH<sub>b</sub>Ca-MO y HTH<sub>b</sub>Ca-CV

<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>
HT-MO	21
HTC <sub>a</sub> -MO	54
HTH <sub>b</sub> Ca-MO	4.1
HTH <sub>b</sub> Ca-CV	11.3

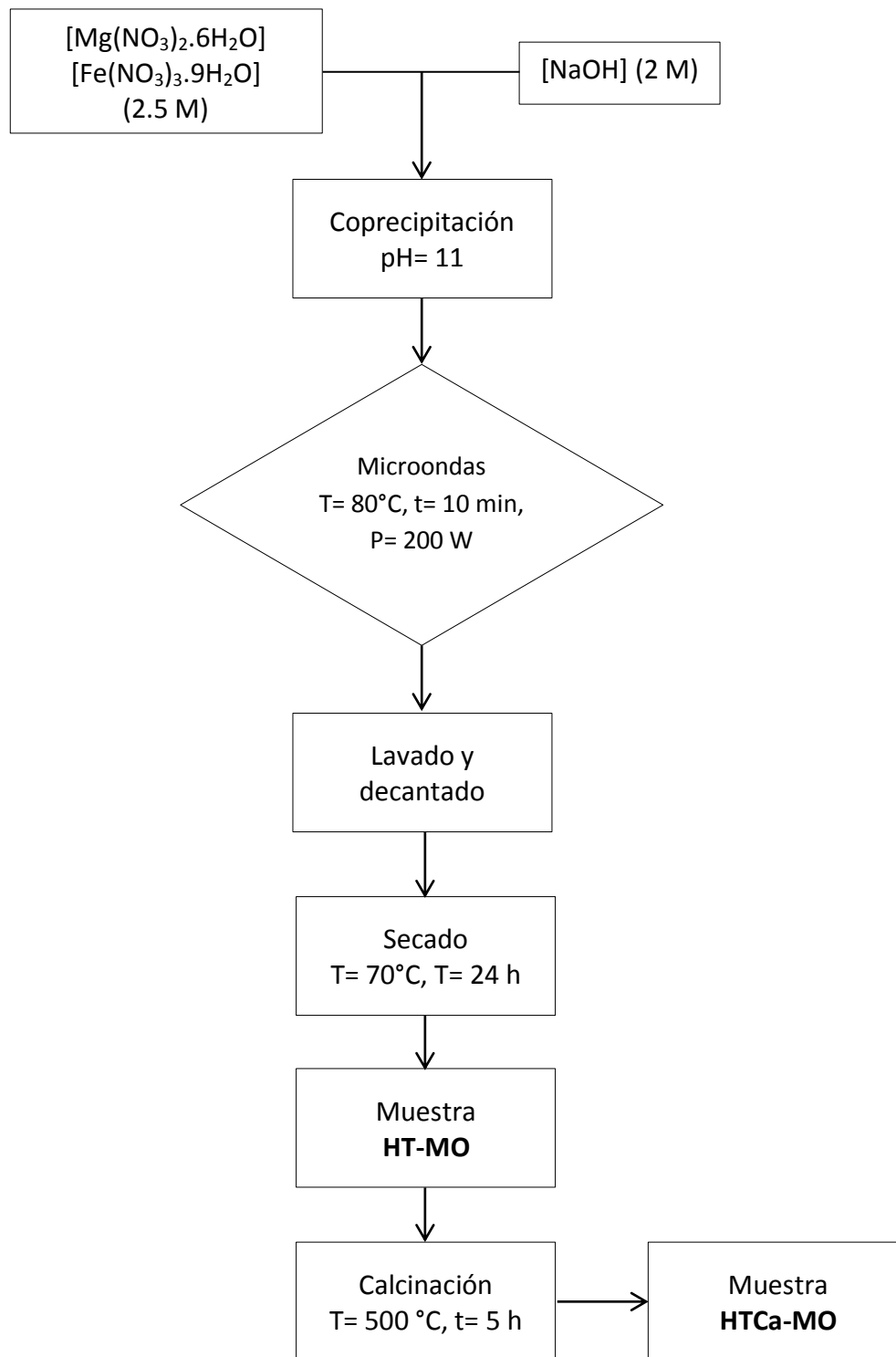


Figura 3.4. Procedimiento de la síntesis de las muestras HT-MO y HTCa-MO

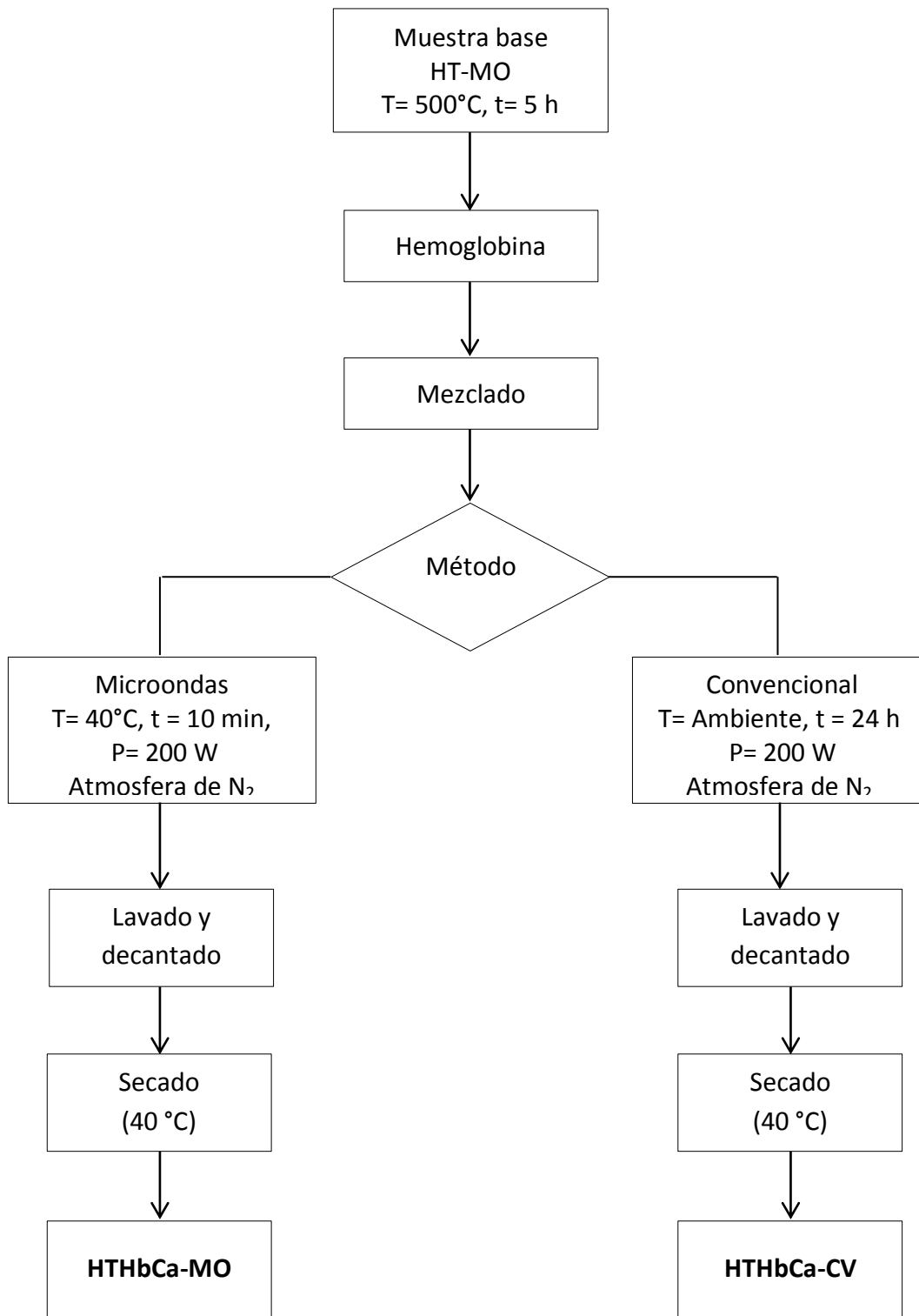


Figura 3.5. Procedimiento de la síntesis de las muestras HTHbCa-MO y HTHbCa-CV



### 3.14 Síntesis del compuesto tipo hidrotalcita de Li/Al

La reacción para la obtención de la hidrotalcita de litio es la siguiente.



La síntesis de este compuesto se llevó a cabo por el método de Microondas el cual se encuentra esquematizado en la figura 3.6., mientras que en la tabla 3.5 se muestra el área superficial [77].

Tabla 3.5 área superficial de la muestra HTLi-5:1

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
HTLi-5:1	56

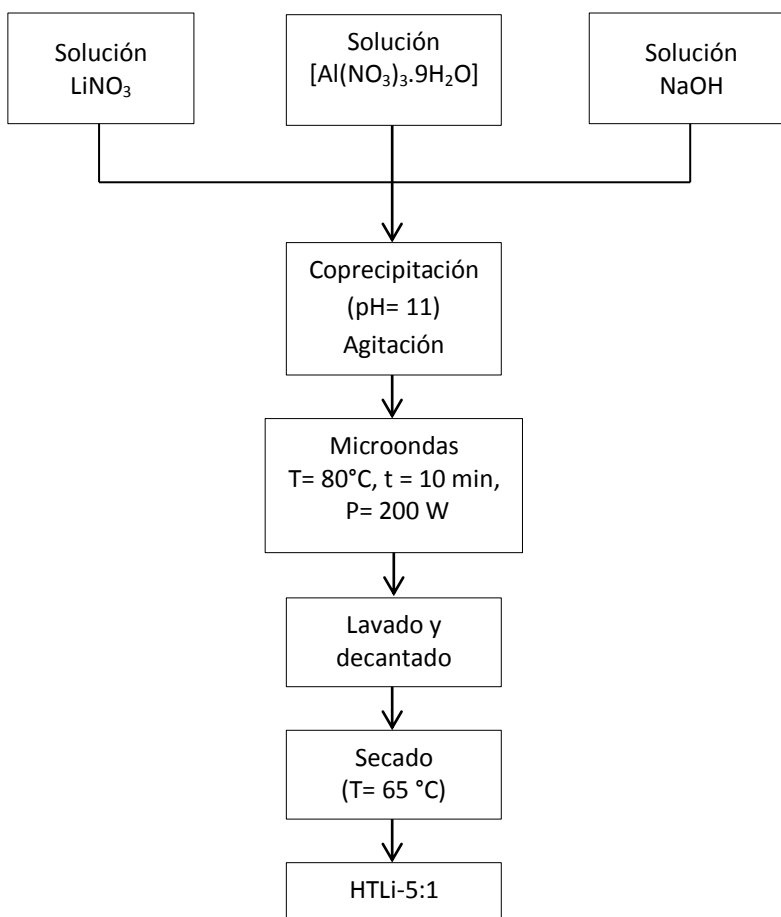


Figura 3.6. Procedimiento de la síntesis de la muestra HTLi-5:1

## 4 CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1 Adsorción de CO<sub>2</sub> en MW, CV-B, R-CV y ROH-CV.

La figura 4.1 muestra los resultados del estudio del comportamiento cinético de la adsorción del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a 20 °C sobre MW, CV-B, R-CV y ROH-CV, en donde se puede observar que el proceso se desarrolló de una manera relativamente rápida ya que las hidrotalcitas estudiadas tienen una distancia interlaminar de 7.1 Å el cual está muy por encima del tamaño de la molécula de CO<sub>2</sub> que es de 3.3 Å lo que quiere decir que esta molécula puede entrar libremente en el espacio interlaminar de las hidrotalcitas. También se puede observar que la capacidad de adsorción que presentan estos materiales aumenta en el siguiente orden. ROH-CV≈CV-B< R-CV<MW, si se asocia directamente la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido con respecto a la superficie específica que presentan estos materiales no es factible ya que la superficie de los materiales aumenta en el siguiente orden CV-B<MW<R-CV<ROH-CV y esto no concuerda con el orden en el cual aumenta la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Las muestras ROH-CV y CV-B presentan una capacidad de adsorción muy similar, a pesar de que el método de síntesis es diferente ya que el primero fue llevado a cabo por regeneración de óxidos mixtos mientras que para el segundo por síntesis convencional. Es muy interesante observar también como la muestra ROH-CV a pesar de que es la que tiene la mayor área superficial (76 m<sup>2</sup>/g) presenta una menor capacidad para adsorber CO<sub>2</sub>, esto puede ser debido que de acuerdo al método de síntesis al que fue sometido (regeneración en presencia de NaOH y clorofila), la hidrotalcita recupera los grupos hidroxilo para la formación de su estructura mientras que la clorofila se queda en el medio acuoso, es decir la selectividad es mucho mayor hacia los iones hidroxilos que a las moléculas de clorofila, y por lo tanto los iones que se encuentran intercalados en el espacio interlaminar son en su mayoría iones hidroxilos. Los cuales sugieren un espacio interlaminar de 7.6 Å y por lo tanto podrán alojar menos dióxido de carbono con respecto a la muestra CV-B, la cual aunque presenta una menor superficie (17 m<sup>2</sup>/g), y por el método de síntesis al que fue sometido (método convencional con clorofila), tiene como iones interlaminares en su mayoría carbonatos y estos proporcionan una distancia interlaminar de 7.7 Å y algunos nitratos (8.8 Å), ya que estos iones son más grandes respecto al ion hidroxilo, por lo cual la distancia interlaminar es mayor, además también tiene influencia la carga del anión en este caso la del carbonato es 2- y esto se ve

reflejado en su capacidad de adsorción para el CO<sub>2</sub> esto concuerda con lo reportado por, ( Z. Yong y Col., 2001) y (Qian Wang y Col., 2010)

Para las muestras R-CV y MW que son las que presentan una mayor capacidad de adsorción, para el caso de R-CV puede fundamentarse en dos cosas: una es la presencia de iones carbonatos en la zona interlaminar y la otra es el área superficial el cual es de 61 m<sup>2</sup>/g. Para la muestra de referencia MW que aunque no tiene una elevada superficie (20 m<sup>2</sup>/g) fue la que presentó la mayor capacidad de adsorción, esto es debido como ya habíamos mencionado anteriormente a la presencia de iones carbonato y algunos nitratos así como también, a la basicidad que presentan estos materiales y el CO<sub>2</sub> al ser una molécula ácida puede ser retenida en la zona interlaminar.

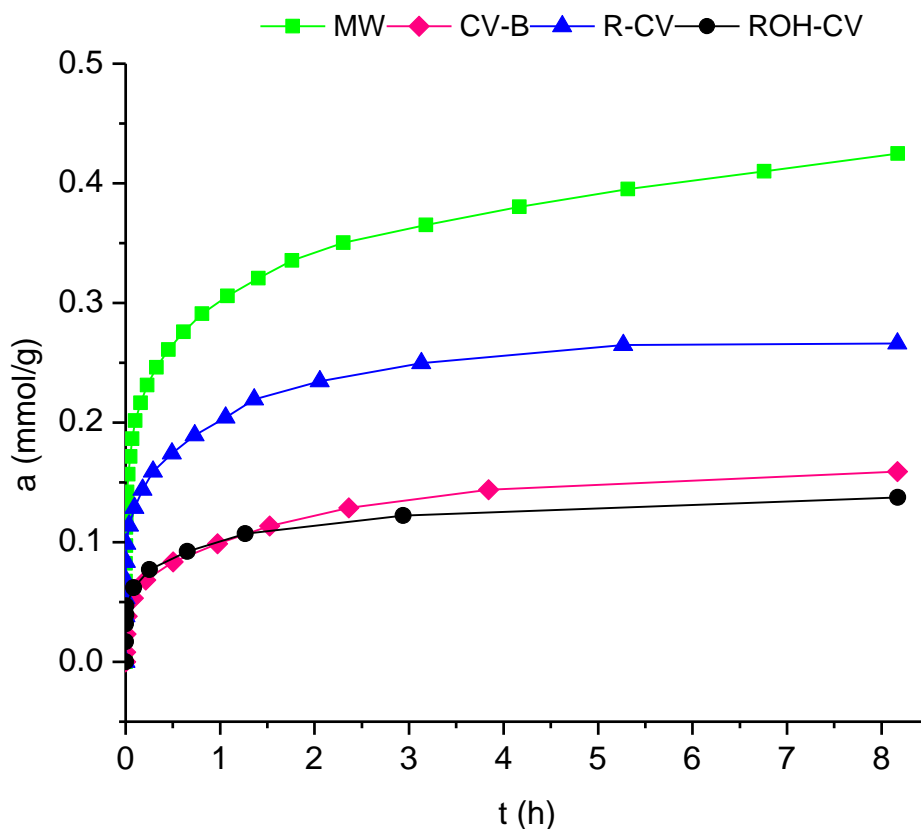


Figura 4.1. Curvas cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 20 °C sobre MW, CV-B, R-CV y ROH-CV

#### 4.1.1 Adsorción reversible de CO<sub>2</sub>

La cantidad de sustancia adsorbida irreversiblemente es un dato importante para la etapa de regeneración de los adsorbentes en la separación y purificación de gases. La adsorción irreversible es la cantidad de sustancia adsorbida que no pudo ser desorbida a la temperatura de trabajo. En la figura 4.2 se presentan las curvas cinéticas de adsorción total y reversible para cada una de las muestras a 20 °C, en donde se observa que en las muestras MW y R-CV la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido irreversiblemente es muy grande. Estos resultados se deben a la interacción de los iones carbonato presentes en las hidrotalcitas con el enlace  $\pi$  de la molécula de CO<sub>2</sub>, aprovechando también que estos compuestos presentan propiedades básicas y siendo el CO<sub>2</sub> una molécula ácida ésta es retenida en la zona interlaminar de la hidrotalcita. Entonces podemos decir que la adsorción total tiene lugar en los sitios de adsorción más activos (sitios básicos), por tanto durante la adsorción reversible el número de estos sitios activos ha disminuido como consecuencia de que muchos de ellos se encuentran ocupados por moléculas de CO<sub>2</sub> que no pudieron ser evacuadas durante el proceso de desorción, debido precisamente a una interacción muy fuerte adsorbato-adsorbente. En la tabla 4.1 se observa que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido irreversiblemente oscila entre el 50 y 90 %. También se observa que el porcentaje de irreversibilidad disminuye en el mismo orden en el que disminuye la capacidad de adsorción: MW>CV-B>R-CV>ROH-CV (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Porcentaje de irreversibilidad de las muestras, MW, CV-B, R-CV, ROH-CV

<b>Muestra</b>	<b>Porcentaje de irreversibilidad (%)</b>
MW	91.13
CV-B	66.48
R-CV	51.62
ROH-CV	32.97

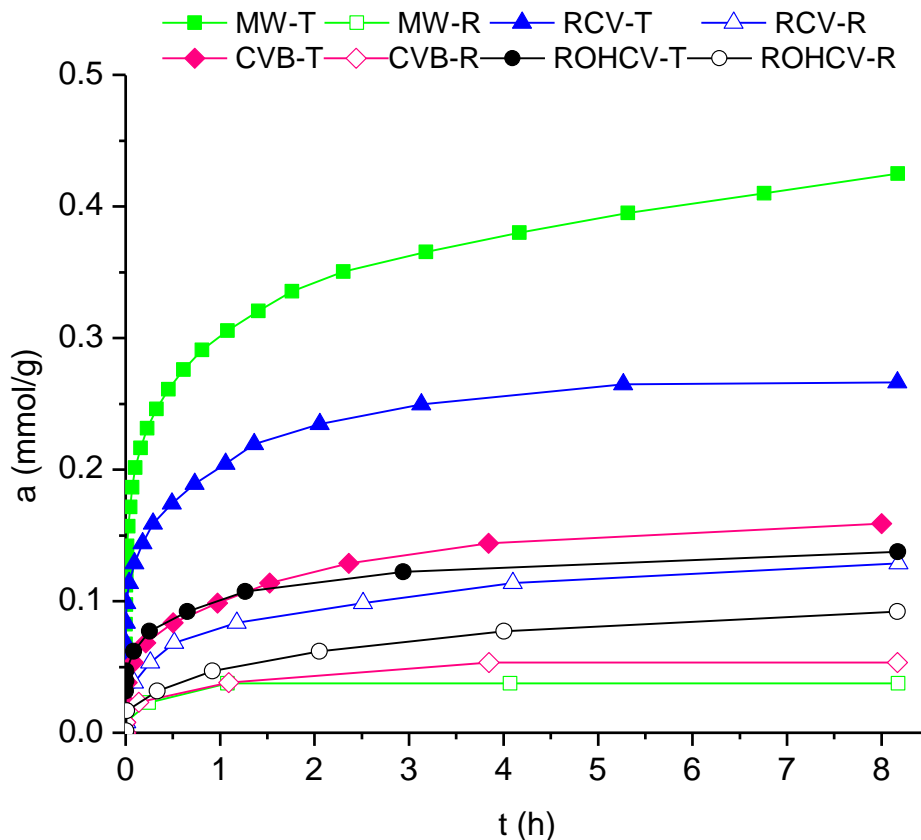


Figura 4.2. Curvas cinéticas de adsorción totales y reversibles de CO<sub>2</sub> a 20 °C sobre MW, CV-B, R-CV y ROH-CV

#### 4.1.2 Adsorción de CH<sub>4</sub>

En la figura 4.3 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de CH<sub>4</sub> a 20 °C de las muestras estudiadas MW, CV-B, R-CV y ROH-CV. En donde se observa que la velocidad de adsorción es relativamente rápida y la capacidad que presentan todas las muestras para adsorber de CH<sub>4</sub> es muy pobre. Tomando en cuenta que el diámetro cinético de la molécula de CH<sub>4</sub> es de 3.8 Å comparable a la del CO<sub>2</sub>, y que la distancia interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita es de 7.7 Å, queda claro que no hay problemas difusionales para que el CH<sub>4</sub> pueda entrar en la zona interlaminar de los compuestos. La razón principal de la baja capacidad que presentan estos materiales para la adsorción de metano está

fundamentada en la selectividad lo cual depende mucho del adsorbato, por ejemplo la molécula de  $\text{CO}_2$  tiene instauraciones ( $\pi$ ), presenta un momento cuadrupolar ( $\mu= 0.64$ ) se considera como una molécula ácida, mientras que las hidrotalcitas son básicas, lo que hace que se favorezca muy bien la adsorción de  $\text{CO}_2$ . A diferencia de la molécula de  $\text{CH}_4$  que carece de todas estas características, es una molécula neutra y estable por lo que los compuestos tipo hidrotalcita no tienen preferencia hacia éste, y por lo tanto no se favorece la adsorción. Por otro lado estos resultados son muy favorables para nuestro objetivo de estudio ya que se busca una muestra que adsorba la mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  posible pero que no adsorba  $\text{CH}_4$  para poder lograr la separación de dicha mezcla.

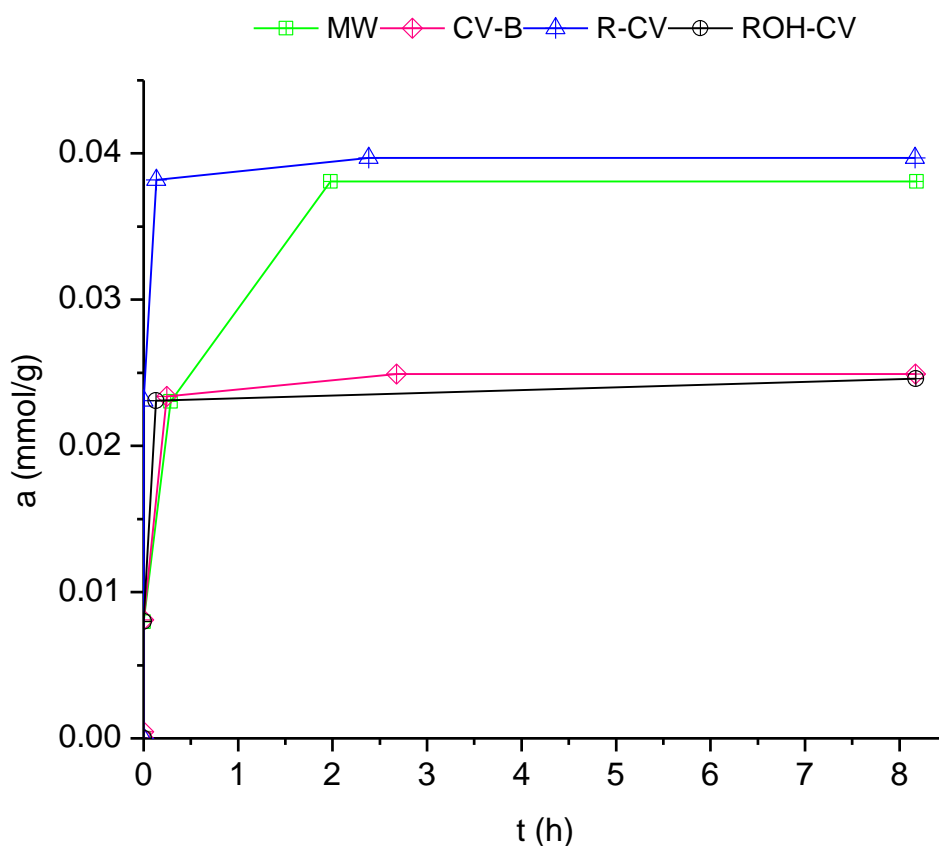


Figura 4.3. Curvas cinéticas de adsorción de  $\text{CH}_4$  en MW, CV-B, R-CV y ROH-CV a  $20\text{ }^\circ\text{C}$

### 4.1.3 Comparación de la adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>

En la figura 4.4 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 20 °C en las diferentes muestras de estudio. En estas curvas se puede observar que las cuatro muestras presentan una mayor capacidad para adsorber CO<sub>2</sub> con respecto al CH<sub>4</sub> debido probablemente a la interacción que existe entre los compuestos tipo hidrotalcita y la molécula de CO<sub>2</sub> como ya fue descrito anteriormente, mientras que la molécula de CH<sub>4</sub> al ser una molécula neutra no hay forma de como pueda interaccionar con los compuestos tipo hidrotalcita pues carece de instauraciones. Sin embargo las muestras más prometedoras para capturar CO<sub>2</sub> son MW y R-CV ya que las otras dos adsorben pequeñas cantidades de CO<sub>2</sub> pero también de CH<sub>4</sub> y a nivel industrial esto no conviene puesto que si se trata de separar mezclas CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> esta saldría contaminada con restos de metano.

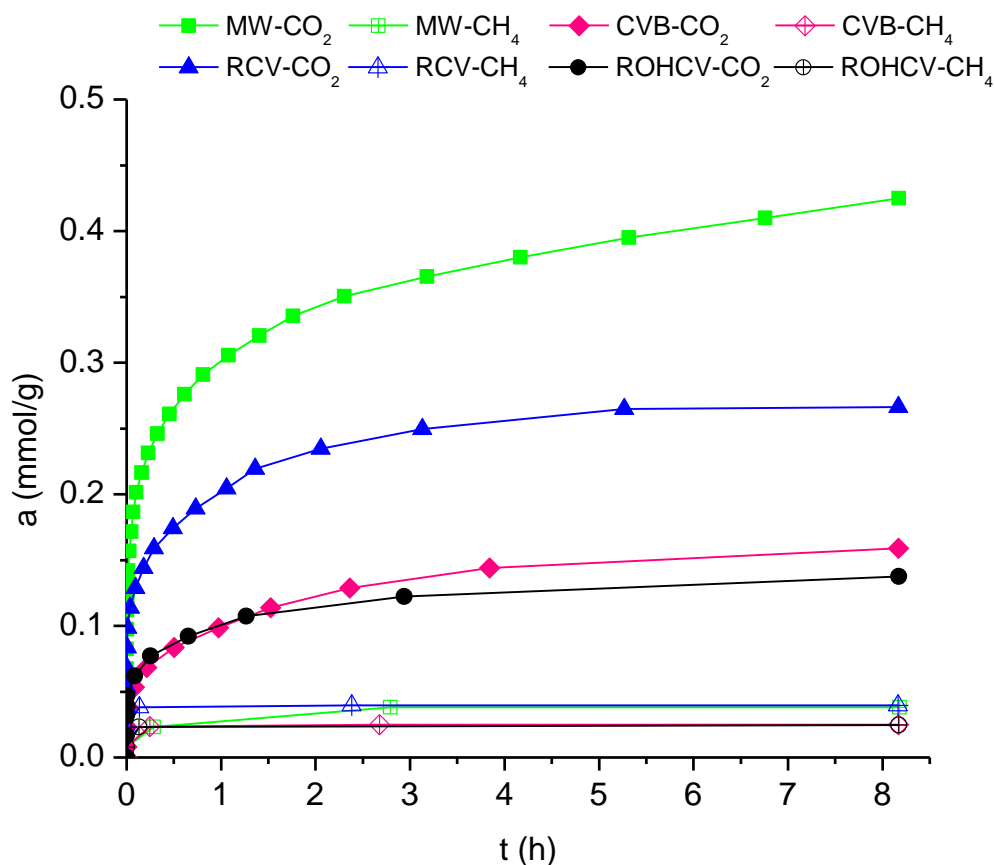


Figura 4.4. Curvas cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 20 °C sobre MW, CV-B, R-CV y ROH-CV

#### 4.2 Adsorción de CO<sub>2</sub> en HT-MO, HTC<sub>a</sub>-MO, HTHbCa-MO, HTHbCa-CV.

En la figura 4.5 Muestra las curvas cinéticas de adsorción correspondientes a las muestras sobre HT-MO, HTC<sub>a</sub>-MO, HTHbCa-MO y HTHbCa-CV a 20 °C, en donde podemos observar que la cantidad de sustancia adsorbida como la velocidad de adsorción disminuye en el siguiente orden HT-MO>HTHbCa-CV>HTHbCa-MO>HTC<sub>a</sub>-MO. Queda claro que la molécula de CO<sub>2</sub> puede entrar libremente en la zona interlaminar de todos los materiales a excepción de la muestra HTC<sub>a</sub>-MO, ya que el diámetro cinético de la molécula de CO<sub>2</sub> es de 3.3 Å mientras que la distancia interlaminar de las hidrotalcitas es de 7.7 Å. Para la muestra de HT-MO que es la muestra base, fue sintetizada por el método de microondas y se obtuvo un material puro, y a pesar de que presenta una superficie específica relativamente baja de 21 m<sup>2</sup>/g, esta es la que presenta la mayor capacidad de adsorción respecto a las otras muestras, pues ésta muestra se encuentra intercalada con carbonatos los cuales son estables y favorecen la adsorción de CO<sub>2</sub> se. Para el caso de la muestra de HTC<sub>a</sub>-MO es la muestra base pero calcinada la cual tiene la mayor superficie (54 m<sup>2</sup>/g) respecto a las otras tres muestras pero es la que presenta la menor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Como es bien sabido las hidrotalcitas cuando se someten a un proceso de calcinación se destruye completamente la estructura laminar de la hidrotalcita y como consecuencia se obtienen los óxidos mixtos los cuales tienen un tamaño de partícula muy pequeño lo que hace que tengan superficies mayores a los precursores (Marta León y colaboradores 2010), la ventaja que tienen estos materiales es que se pueden regenerar al ponerlos en contacto en fase gas o líquido (como H<sub>2</sub>O, NaOH, Etc.) siempre y cuando estos medios tengan los componentes necesarios para su regeneración y con ello se vuelven a formar las láminas y por tanto se recupera el espacio interlaminar que es en donde se retiene el CO<sub>2</sub>. En nuestro caso la muestra se utilizó así en su forma calcinada es decir los óxidos mixtos, esta es la causa de que la muestra presente tan baja capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y lo poco de CO<sub>2</sub> que adsorbió fue debido a la interacción del CO<sub>2</sub> con las cargas libres de los oxígenos que se encuentran en la superficie de los óxidos mixtos. Aprovechando la explicación de estas últimas líneas podemos explicar la capacidad de adsorción de las muestras HTHbCa-MO y HTHbCa-CV. Estas muestras surgen de la regeneración de los óxidos mixtos en un medio acuoso con hemoglobina como se esquematizó en la figura 3.5. los tratamientos de regeneración fue por dos métodos: convencional y por microondas es decir una vez que se



mezclaron los óxidos mixtos y la hemoglobina uno se metió a un reactor para ser irradiado con microondas mientras que el otro se trató por separado en un vaso de precipitados a temperatura ambiente con agitación constante. Y de aquí se derivan los nombres con los que fueron etiquetadas estas muestras.

Las muestras HTHbCa-CV y HTHbCa-CV tienen superficies específicas de 11.3 y 4.1 respectivamente, que comparadas con la muestra base se puede decir que se ve disminuida así como también la capacidad de adsorción, esto puede ser debido a que la hemoglobina puede estar bloqueando los poros de la hidrotalcita resultando áreas específicas muy pequeñas, porque la distancia interlaminar sigue siendo la misma.

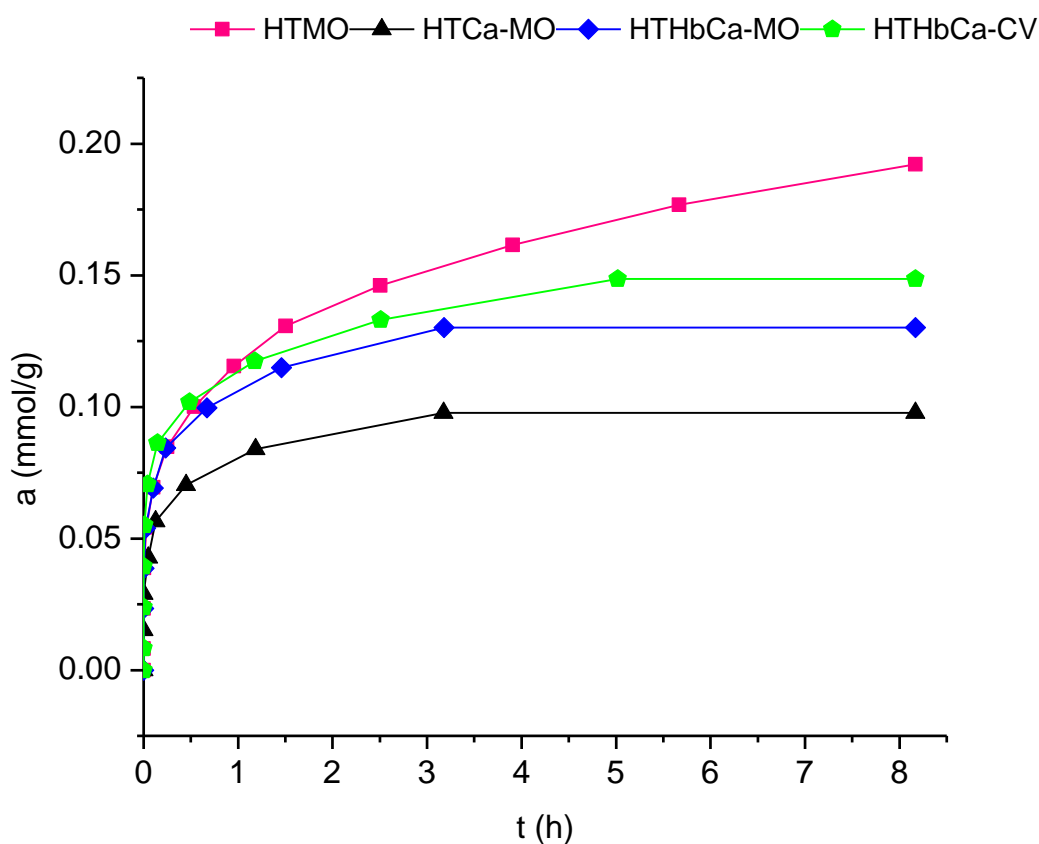


Figura 4.5. Curvas cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub> sobre HT-MO, HTCa-MO, HTHBCa-MO y HTHBCa-CV a 20°C

#### 4.2.1 Adsorción reversible de CO<sub>2</sub>

Como ya se había mencionado anteriormente que la cantidad de sustancia adsorbida irreversiblemente es un dato importante para la etapa de regeneración de los adsorbentes en la separación y purificación de gases, en la figura 4.6 se presentan nuevamente las curvas cinéticas de adsorción total y reversible para cada una de las muestras HT-MO, HTC<sub>a</sub>-MO, HTHbCa-MO y HTHbCa-CV a 20 °C. Se puede observar que para las muestras correspondientes a HTMO y HTHbCa-MO, la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido irreversiblemente es muy grande, estos resultados pueden ser debidos a la interacción que existe entre el enlace  $\pi$  de la molécula del CO<sub>2</sub> con los iones carbonato presentes en la zona interlaminar de la hidrotalcita principalmente en la muestra HT-MO y debido también a que las hidrotalcitas tienen propiedades básicas, mientras que el CO<sub>2</sub> es una molécula ácida se favorece también su adsorción. Se puede decir entonces que, durante la adsorción total tiene lugar en los sitios de adsorción más activos (sitios básicos), por tanto durante la adsorción reversible el número de estos sitios activos ha disminuido como consecuencia de que muchos de ellos se encuentran ocupados por moléculas de CO<sub>2</sub> que no pudieron ser evacuadas durante el proceso de desorción debido precisamente a una interacción muy fuerte adsorbato-adsorbente. Hablando en cantidades se puede decir que la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido irreversiblemente oscila entre el 8 y el 50 % (tabla 4.2).

Tabla 4.2 porcentaje de irreversibilidad de las muestras HT-MO, HTC<sub>a</sub>-MO, HTHbCa-MO y HTHbCa-CV.

Muestra	Porcentaje de irreversibilidad (%)
HT-MO	47.88
HTC <sub>a</sub> -MO	8.05
HTHbCa-MO	46.89
HTHbCa-CV	21

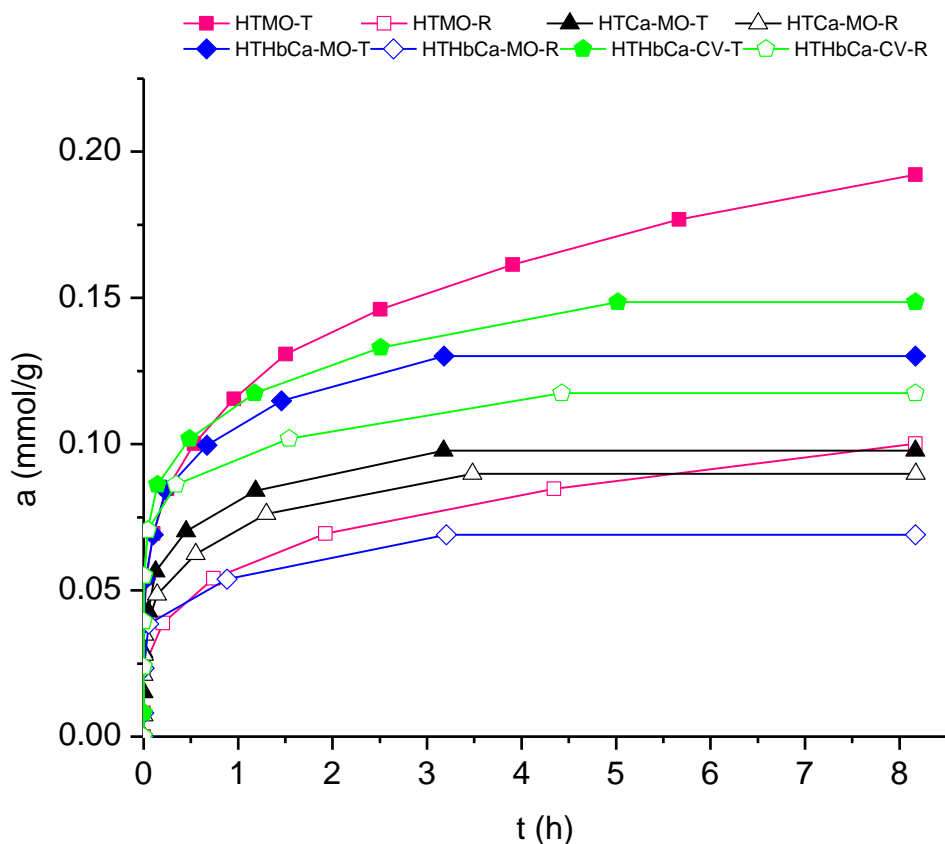


Figura 4.6. Curvas cinéticas de adsorción total y reversible de CO<sub>2</sub> sobre HT-MO, HTCa-MO, HTHbCa-MO y HTHbCa-CV a 20°C

#### 4.2.2 Adsorción de CH<sub>4</sub>

En la figura 4.7 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de CH<sub>4</sub> a 20 °C de las muestras estudiadas. En donde se observa que la velocidad de adsorción es relativamente rápida y la capacidad que presentan todas las muestras para adsorber de CH<sub>4</sub> es muy pobre. Tomando en cuenta que el diámetro cinético de la molécula de CH<sub>4</sub> es de 3.8 Å comparable a la del CO<sub>2</sub>, y que la distancia interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita es de 7.7 Å, queda claro nuevamente al igual que para las muestras anteriores que no hay problemas difusionales para que el CH<sub>4</sub> pueda entrar en la zona interlaminar de los compuestos y como ya fue descrito anteriormente la razón principal es la selectividad. Nuevamente se puede decir que estos resultados son muy satisfactorios para el objetivo de estudio ya que

hasta el momento todas las muestras estudiadas han presentado una mayor selectividad y por tanto una mayor capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  que  $\text{CH}_4$ .

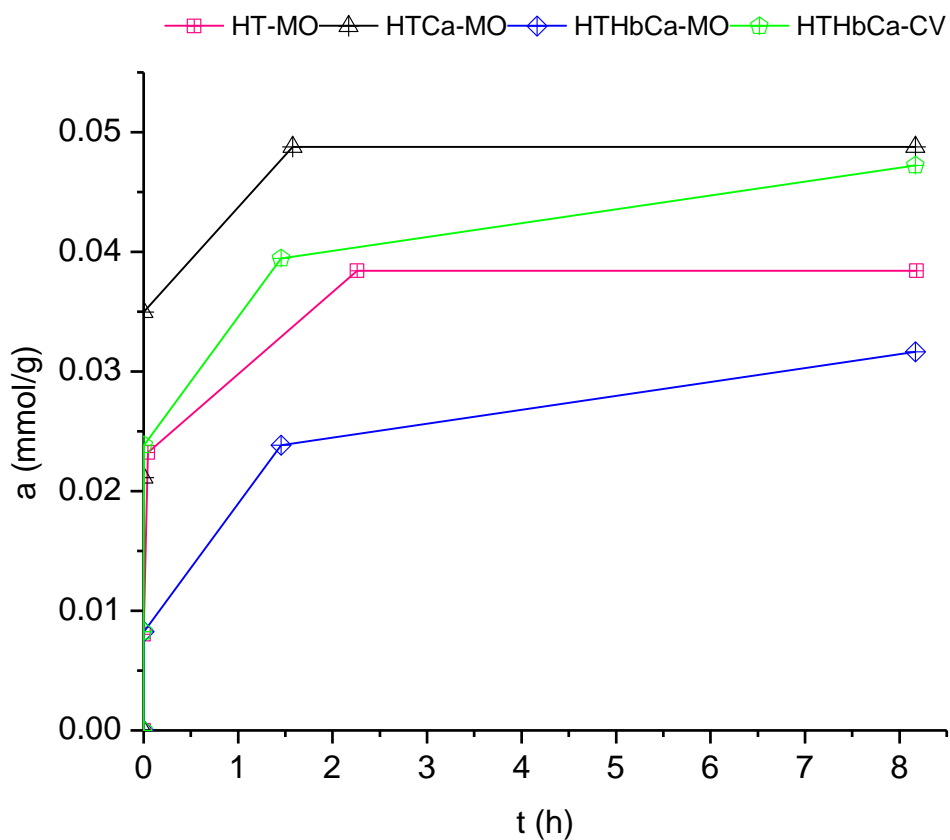


Figura 4.7. Curvas cinéticas de adsorción de  $\text{CH}_4$  sobre HT-MO, HTCa-MO, HTHbCa-MO y HTHbCa-CV a  $20^\circ\text{C}$

#### 4.2.3 Comparación de la adsorción de $\text{CO}_2$ y $\text{CH}_4$

Debido a que en este trabajo se busca un material adecuado para separación de mezclas  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ , en la figura 4.8 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  sobre las muestras HT-MO, HTCa-MO, HTHbCa-MO y HTHbCa-CV estudiadas a  $20^\circ\text{C}$ . En estas curvas se puede observar que la capacidad que presentan estas muestras para

adsorber  $\text{CO}_2$  es mayor con respecto al  $\text{CH}_4$ , es decir hay una mayor selectividad hacia la molécula de  $\text{CO}_2$  debido a lo ya mencionado anteriormente que existe una fuerte interacción entre la molécula de  $\text{CO}_2$  con los iones presentes en la hidrotalcita así como sus propiedades básicas, la presencia del enlace  $\pi$  y su momento cuadrupolar favorecen la adsorción de  $\text{CO}_2$ . A diferencia del  $\text{CO}_2$  el  $\text{CH}_4$  es una molécula neutra y estable, que no tiene de donde pueda interactuar con los compuestos tipo hidrotalcita.

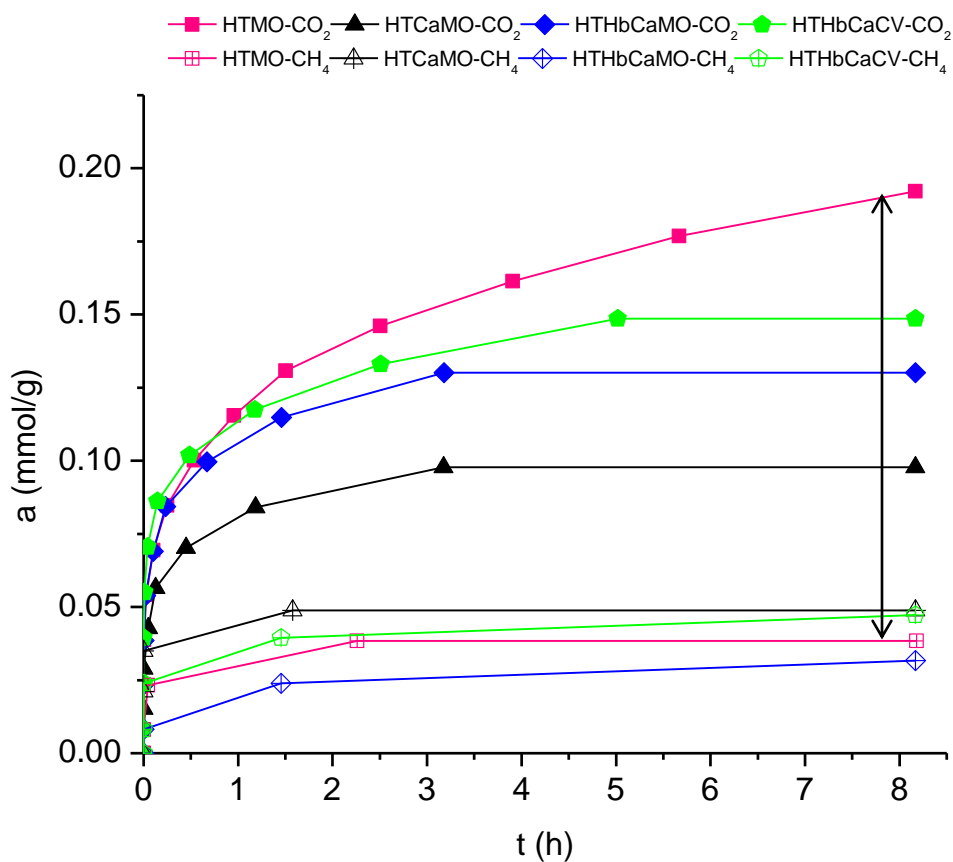


Figura 4.8. Curvas cinéticas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  sobre HT-MO, HTCa-MO, HTHbCa-MO y HTHbCa-CV a  $20^\circ\text{C}$

### 4.3 Adsorción de CO<sub>2</sub> en HTLi-5:1, HT-MO y MW

Debido a que las muestras MW y HT-MO fueron las que presentaron una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 20 °C. A hora se estudió la adsorción a varias temperaturas (0, 20, 30 y 40°C) para observar mejor su comportamiento cinético y por medio de este poder elegir el rango de temperatura en el cual puedan funcionar mejor los adsorbentes, junto con estas se estudió también el compuesto tipo hidrotalcita HTLi-5:1 ya que también se ha reportado que los compuestos con litio son buenos captadores de CO<sub>2</sub> [40].

En las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de MW, HT-MO y HTLi5:1 respectivamente: en donde se observa que tanto la velocidad como la cantidad de sustancia adsorbida disminuye con el incremento de la temperatura, este mismo comportamiento se observa para las tres muestras, con lo que se deduce que el proceso de adsorción no es de tipo activado y probablemente tampoco entren en juego factores de tipo estérico, ya que si consideramos el diámetro cinético de la molécula de CO<sub>2</sub> que es de 3.3 Å, mientras que la distancia interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita es de 7.7 Å, que claro que el CO<sub>2</sub> puede entrar sin ningún problema a la zona interlaminar de las hidrotalcita que es en donde se lleva a cabo la adsorción de CO<sub>2</sub>.

El hecho de que disminuya de cantidad de sustancia adsorbida con el incremento de la temperatura se debe a que como es bien sabido que la adsorción es un proceso exotérmico por lo que se favorece a temperaturas bajas mientras que la desorción se favorece a temperaturas altas.

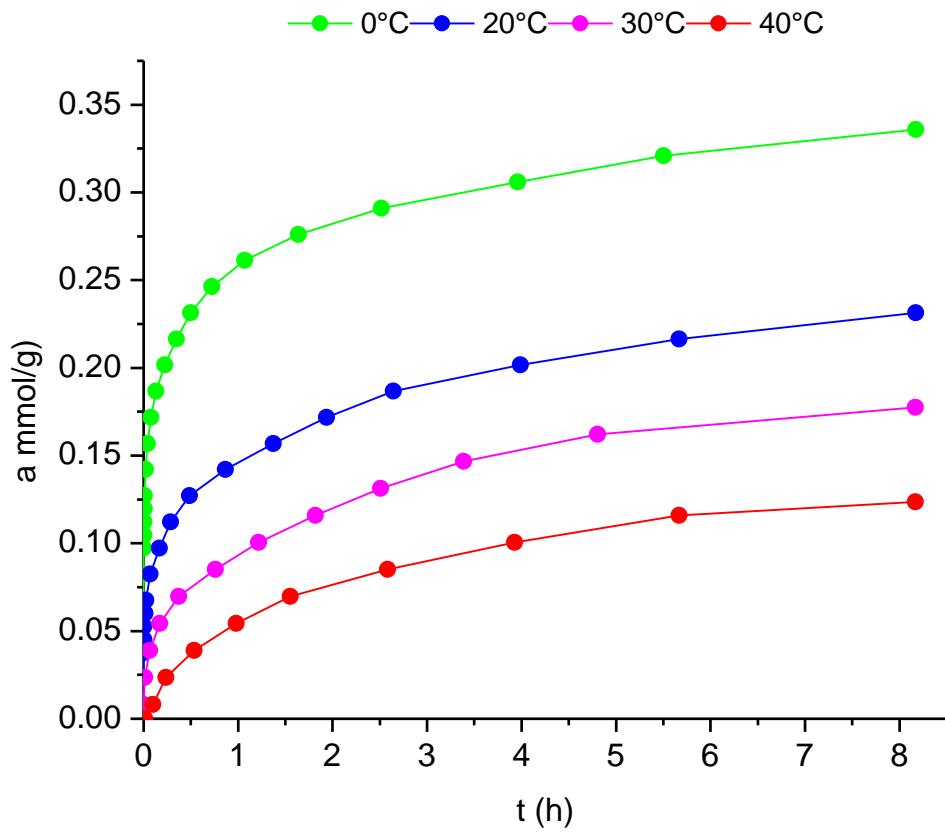


Figura 4.9. Curvas cinéticas de adsorción totales de CO<sub>2</sub> sobre MW a diferentes temperaturas

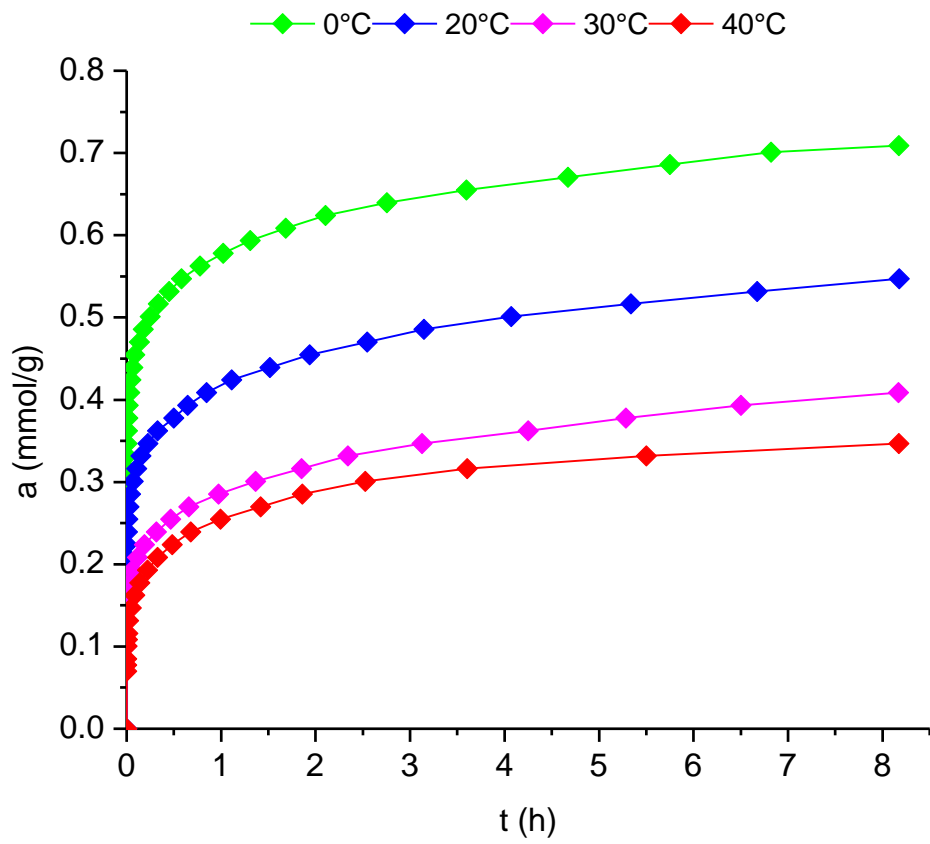


Figura 4.10. Curvas cinéticas de adsorción totales de CO<sub>2</sub> sobre Mg/Fe a diferentes temperaturas



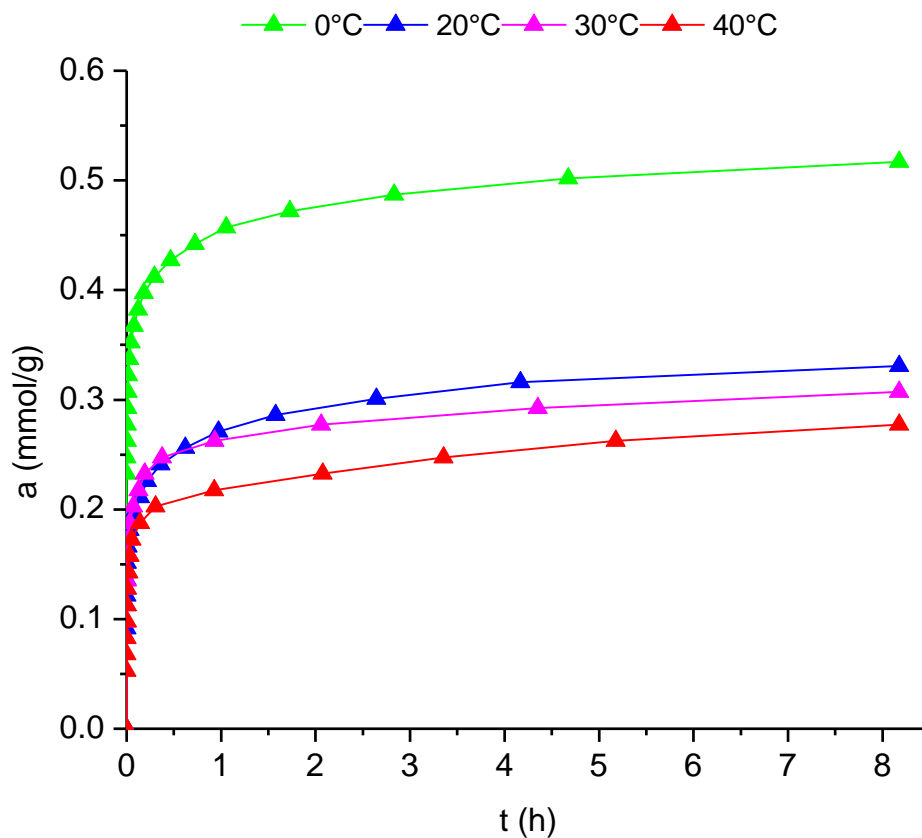


Figura 4.11. Curvas cinéticas de adsorción totales de CO<sub>2</sub> sobre HTLi-5:1 a diferentes temperaturas

#### 4.3.1 Adsorción reversible de CO<sub>2</sub>

En los gráficos 4.12, 4.13 y 4.14 se presentan las curvas cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub> total y reversible de las muestras MW, HT-MO y HTLi-5:1, en donde se puede observar que a todas las temperaturas estudiadas la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido irreversiblemente es muy grande para las tres muestras y disminuye en el siguiente orden MW>HT>MO>HTLi-5:1, los resultados de los porcentajes de irreversibilidad se pueden observar en la tabla 4.3. Estos resultados sugieren que existe una fuerte interacción entre el adsorbato (CO<sub>2</sub>) y el adsorbente (hidrotalcita). Debido al gran porcentaje de irreversibilidad que presentaron los

materiales, se realizó el proceso de regeneración de las muestras MW y HTMO a 20 °C ya que es la temperatura más óptima para trabajar sin tener que suministrar energía. El proceso consistió en activar el adsorbente a una temperatura de 150°C, una vez activado se midió por primera vez la curva cinética de adsorción, cuando el proceso de adsorción había terminado, nuevamente se volvió a activar el adsorbente para que posteriormente se midiera por segunda vez la curva cinética de adsorción. Si las curvas cinéticas de adsorción 1 y 2 son iguales se dice que el adsorbente se regeneró al 100 %. En la figura 4.15 se presentan las curvas cinéticas de adsorción que fueron obtenidas del proceso de regeneración de las muestras MW y HTMO en donde se puede observar que las curvas cinéticas de adsorción 1 y 2 son muy parecidas pero no iguales, lo que quiere decir que su regeneración fue de aproximadamente en un 85-90 % para las dos muestras lo cual es muy bueno ya que hay adsorbentes que se regeneran en un porcentaje menor que el obtenido. Cabe mencionar que para la muestra HT-5:1 no se realizó el proceso de regeneración ya que se regeneró muy bien a la temperatura de trabajo (20 °C), y se ve reflejado en la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbido irreversiblemente que solo fue del 7 % (tabla 4.3). Con los resultados obtenidos se puede decir que podríamos emplear cualquiera de estas tres muestras para la separación de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ya que presentan muy buena selectividad hacia el CO<sub>2</sub> y no adsorben prácticamente nada de CH<sub>4</sub> lo que confiere un alto grado de pureza en la recuperación de CH<sub>4</sub> por ejemplo a partir del biogás, o para la purificación del gas natural.

Tabla 4.3 porcentaje de irreversibilidad de las muestras MW, HT-MO y HTLi-5:1

<b>Porcentaje de irreversibilidad (%) a diferentes temperaturas</b>				
<b>Muestra</b>	0 °C	20 °C	30 °C	40 °C
MW	60.88	63.20	60.72	43.59
HT-MO	42.36	45.03	41.33	57.70
HTLi-5:1	40.54	7.11	29.23	27

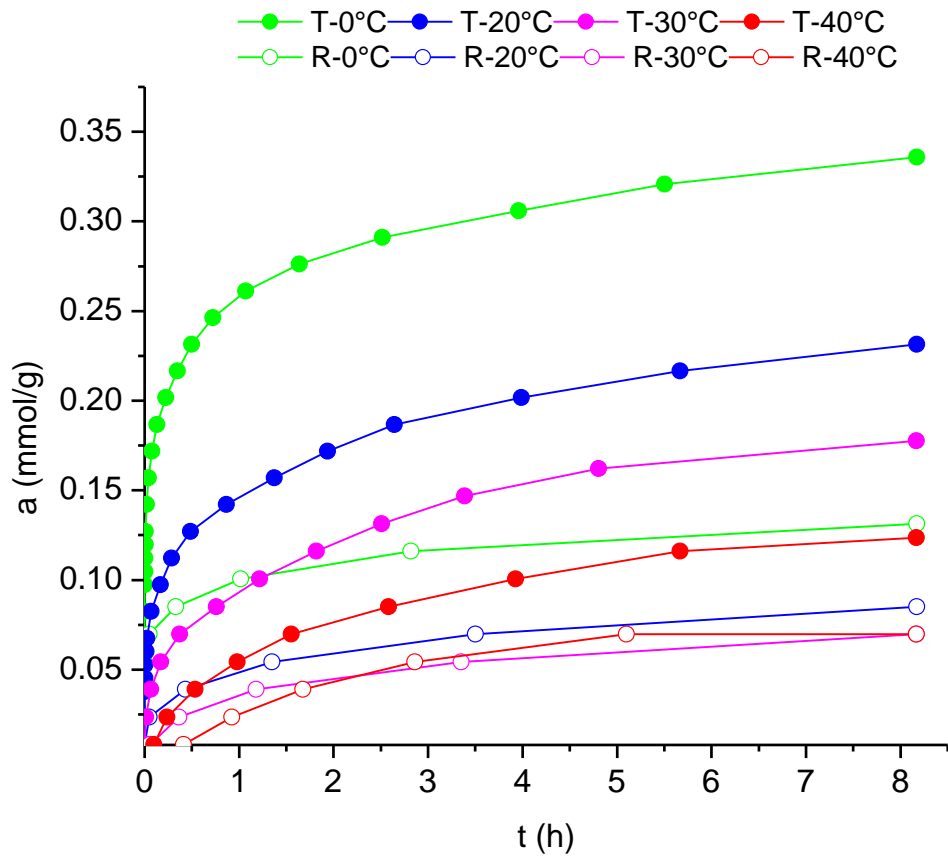


Figura 4.12 Curvas cinéticas de adsorción total y reversible de CO<sub>2</sub> sobre MW a diferentes temperaturas

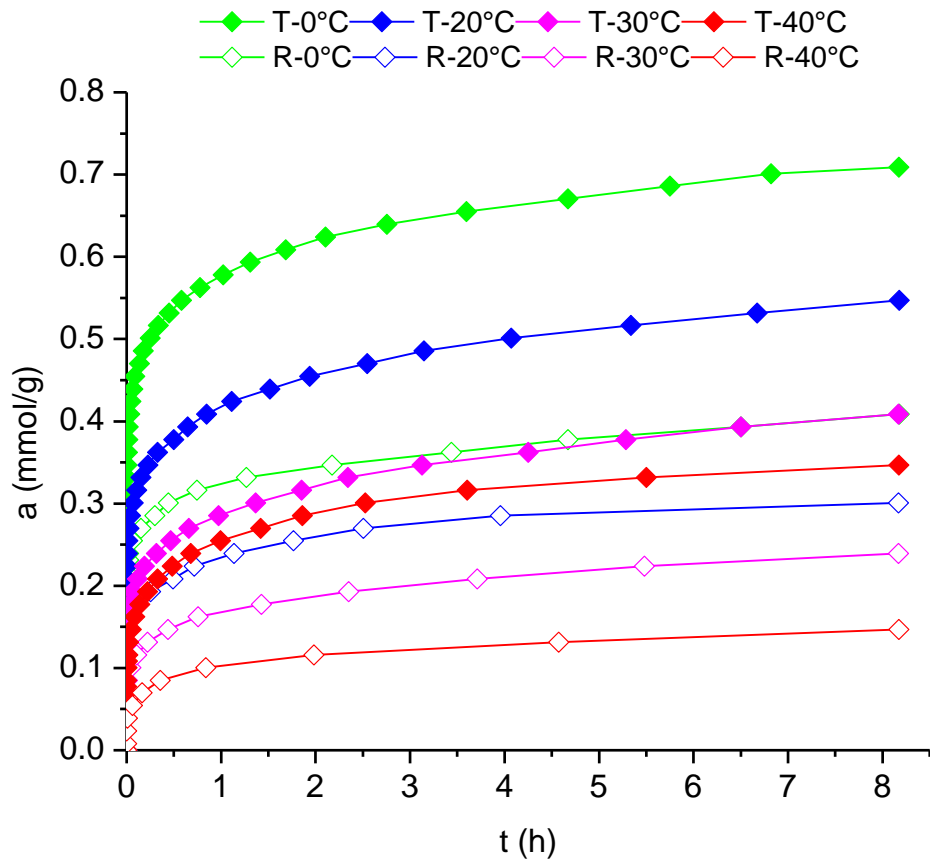


Figura 4.13 Curvas cinéticas de adsorción total y reversible de CO<sub>2</sub> sobre HT-MO a diferentes temperaturas

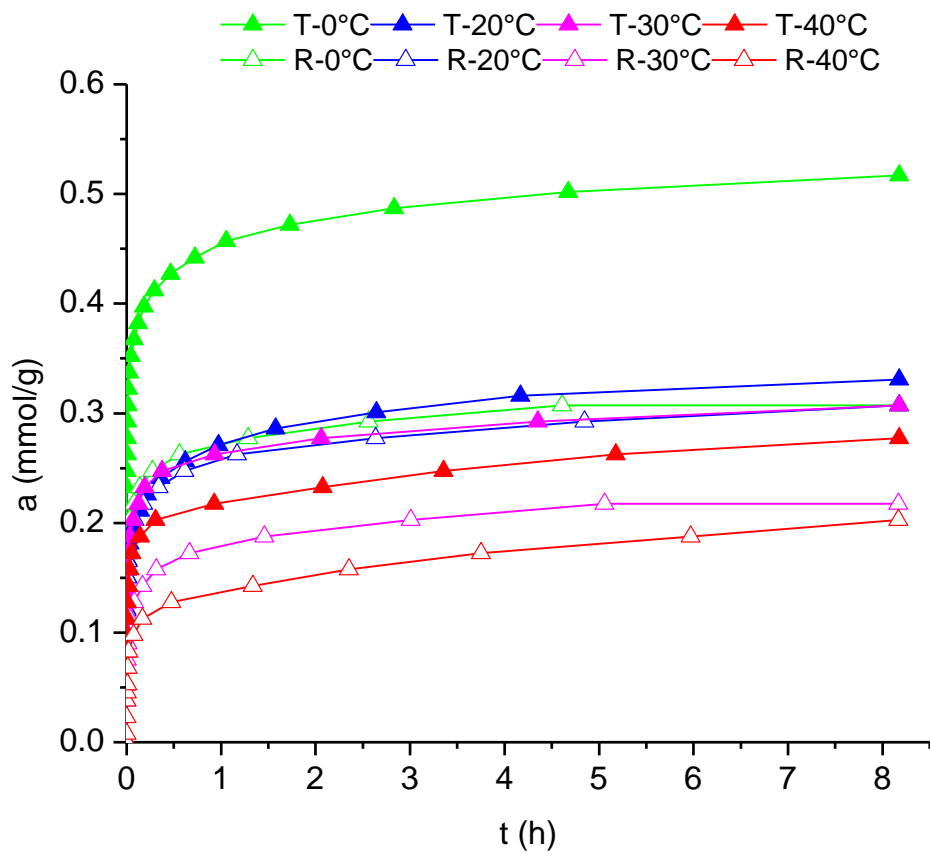
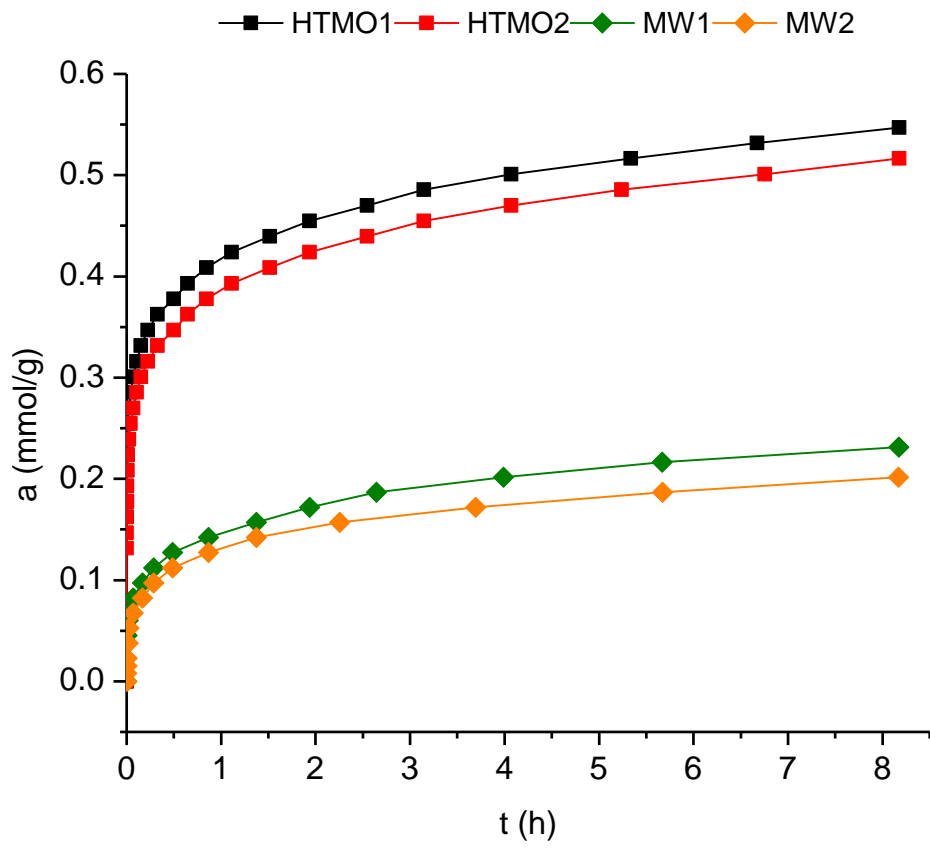


Figura 4.14 Curvas cinéticas de adsorción total y reversible de CO<sub>2</sub> sobre HTLi-5:1 a diferentes temperaturas.



4.15 Curvas cinéticas de adsorción y regeneración de CO<sub>2</sub> en HTMO y MW a 20 °C

### 4.3.2 Adsorción de CH<sub>4</sub>.

Así como se midieron las curvas cinéticas de adsorción de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas para poder observar mejor su comportamiento en las muestras MW, HT-MO y HTLi-5:1, también fue necesario medir las curvas cinéticas de adsorción de CH<sub>4</sub> a 0, 20,30 y 40 °C para ver si no variaba la adsorción con respecto a la temperatura. Estas curvas se presentan en las figuras 4.16, 4.17 y 4.18, en donde se puede observar que la cantidad de CH<sub>4</sub> adsorbido disminuye aún más al incrementar la temperatura, de tal manera que a la temperatura de 40°C la curva se encuentra prácticamente en el eje x, y es muy favorable para nuestro objetivo de estudio.

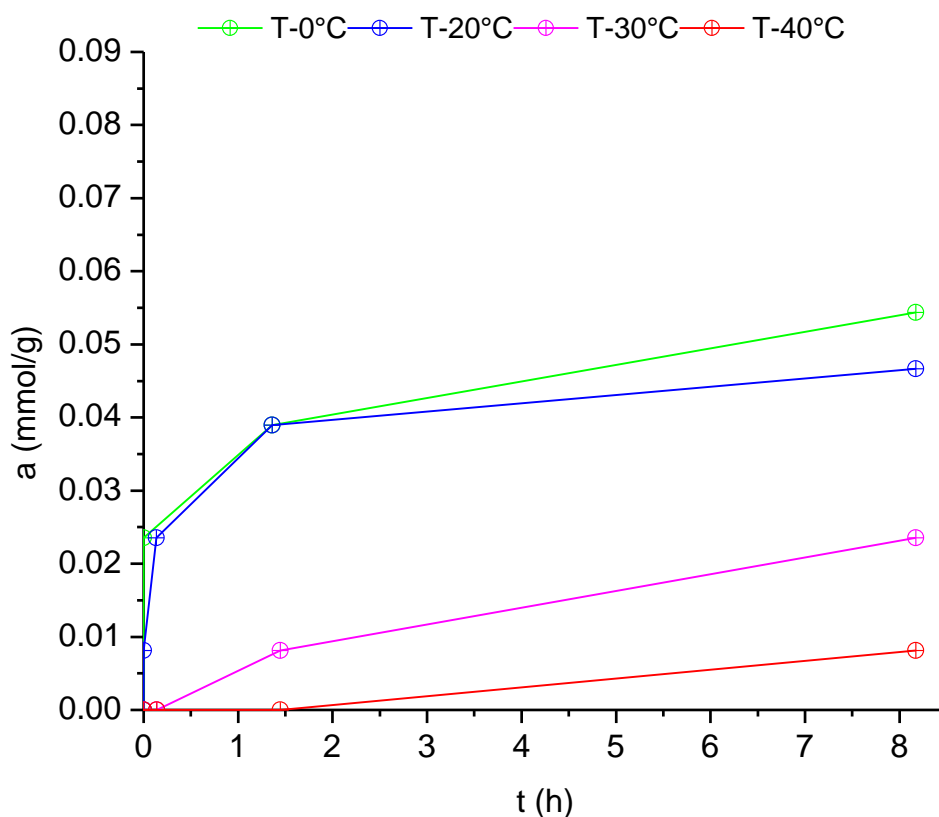


Figura 4.16 Curvas cinéticas de adsorción de CH<sub>4</sub> en MW a diferentes temperaturas

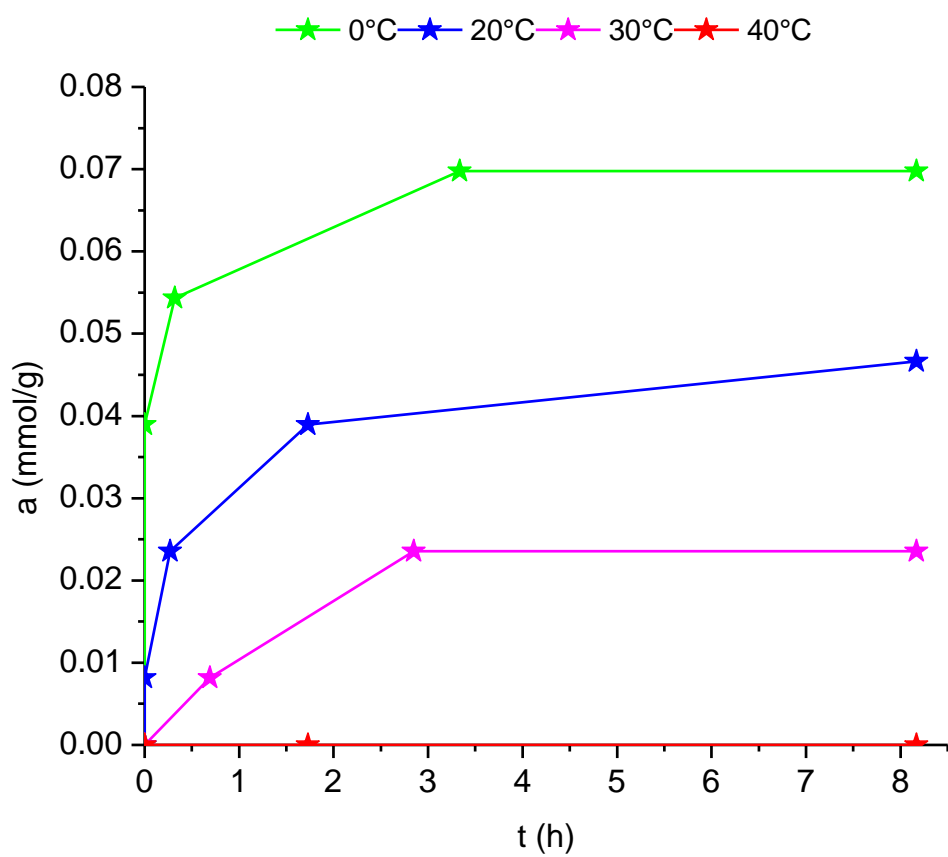


Figura 4.17. Curvas cinéticas de adsorción totales de CH<sub>4</sub> en HT-MO a diferentes temperaturas



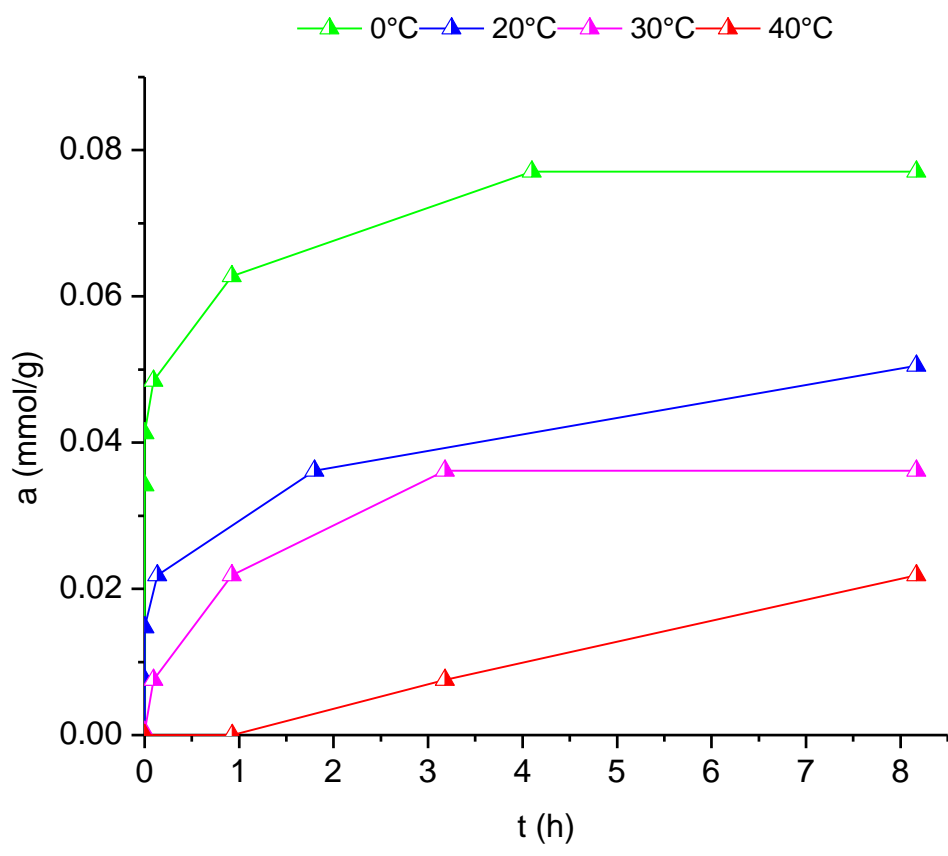


Figura 4.18. Curvas cinéticas de adsorción totales de CH<sub>4</sub> sobre HTLi-5:1 a diferentes temperaturas

#### 4.4 Estudio cromatográfico de la mezcla CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>

Debido a que las curvas cinéticas de adsorción anteriormente descritas de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> fueron medidas cada una por separado es decir en estado puro, y como el objetivo del trabajo era encontrar la muestra adecuada para el empleo de la separación de mezclas CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> era de vital importancia estudiar la mezcla en los diferentes materiales ya que no es lo mismo estudiar la adsorción de estos gases por separado que en mezcla, aunque los resultados arrojados por las curvas cinéticas de adsorción mostraron una mayor selectividad y por tanto una mayor capacidad de adsorción hacia el CO<sub>2</sub> y no para CH<sub>4</sub>, es necesario corroborar estos resultados. Es por ello que se estudió la mezcla de estos gases para las muestras que presentaron una mejor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, que son MW, HT-MO y HTLi-5:1 por cromatografía de gases. En las figuras 4.19, 4.20 y 4.21 se pueden observar los cromatogramas de la adsorción de estos gases en las muestras.

Los resultados correspondientes a las muestra HTLi-5:1 son presentados en la figura 4.19, en donde se pueden observar tres cromatogramas; a) correspondiente a CH<sub>4</sub> a 30°C, b) mezcla (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) a 30°C y c) que corresponde a la desorción termoprogramada (DTP) de la mezcla. En el cromatograma se observó claramente un pico el cual presenta un tiempo de retención muy corto de (0.62 min) que corresponde al CH<sub>4</sub>, debido a que el tiempo de retención fue muy pequeño se puede decir que este no interacciona fuertemente con la fase estacionaria, lo cual corrobora los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de adsorción, ya que presentó una capacidad muy baja para adsorber CH<sub>4</sub>. En el cromatograma b) correspondiente a la mezcla se observó también un único pico correspondiente al CH<sub>4</sub> y con el mismo tiempo de retención anteriormente mencionado, pero nunca se pudo observar el pico correspondiente al CO<sub>2</sub>, lo que quiere decir que la interacción del CO<sub>2</sub> con la fase estacionaria es tan fuerte que no pudo ser desorbida bajo estas condiciones (30 °C), esto nos confirman nuevamente los resultados obtenidos en la cinética de adsorción de CO<sub>2</sub> en la muestra ya que esta presenta muy buena capacidad para adsorber CO<sub>2</sub> pero no para CH<sub>4</sub>. Por estos motivos fue necesario hacer un estudio de desorción termoprogramada (DTP) ya que se necesita una temperatura mayor a 30°C para lograr la desorción del CO<sub>2</sub>. Estos resultados son presentados en el cromatograma c) en donde se pudieron observar 2 picos el primero que corresponde al CH<sub>4</sub> el cual es desorbido inmediatamente después del momento de la inyección de la mezcla (30 °C), a continuación se observa un segundo pico ancho que

corresponde al  $\text{CO}_2$ , el cual comenzó da desorberse a partir de los  $40\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente, presentando su máximo en un tiempo de retención de  $70.35$  minutos que corresponde a una temperatura de  $72.35\text{ }^\circ\text{C}$ .

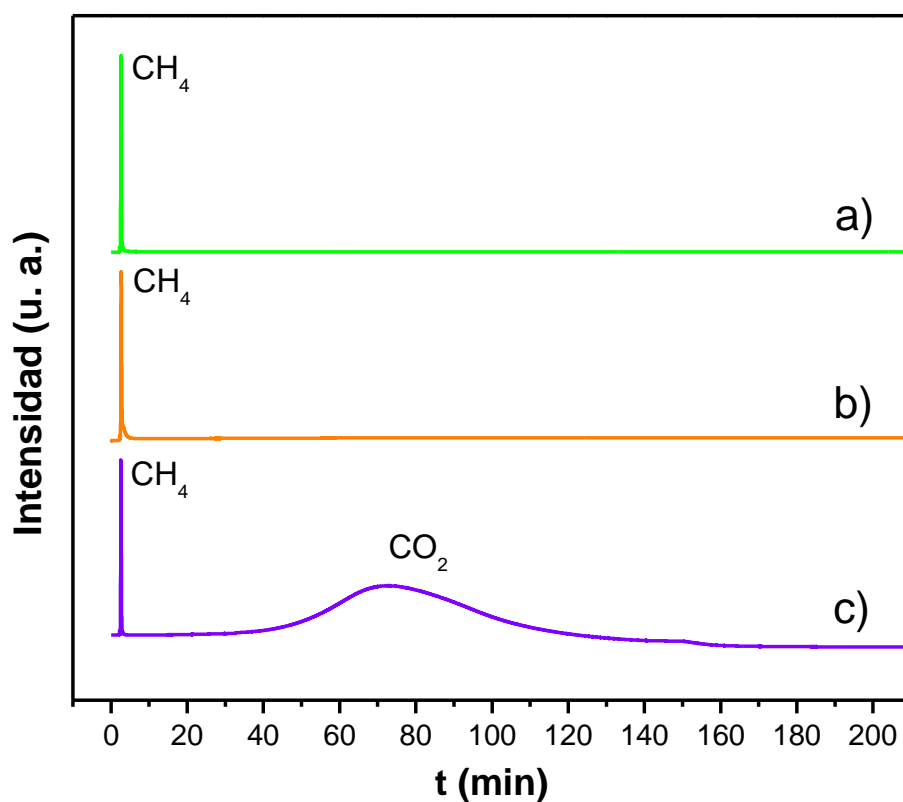


Figura 4.19. Cromatogramas de adsorción de; a)  $\text{CH}_4$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , b) mezcla ( $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ) a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y c) DTP de la mezcla ( $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ), sobre HTLi-5:1

En la figura 4.20 se presentan los resultados obtenidos para la muestra HT-MO, en donde de igual forma se observan 3 cromatogramas como ya se había mencionado anteriormente en donde para el cromatograma a) lo único que cambia es el tiempo de retención correspondiente a CH<sub>4</sub> que es (0.42 min) lo que indica que no se queda retenido mucho tiempo la fase estacionaria. En el cromatograma b) correspondiente a la mezcla al igual que para la muestra anterior no se pudo observar el pico correspondiente al CO<sub>2</sub> solo se observó un solo pico correspondiente al CH<sub>4</sub> con el mismo tiempo de retención de 0.42 minutos, lo que quiere decir que la interacción entre el CO<sub>2</sub> y la fase estacionaria es tan fuerte que a 30 °C no es capaz de desorberse por lo tanto, se empleó nuevamente un estudio de desorción termoprogramada. Los resultados corresponden al cromatograma c) en donde ahora si se pueden apreciar dos picos uno que corresponde a CH<sub>4</sub> y otro que corresponde al CO<sub>2</sub>. La desorción del dióxido de carbono comienza aproximadamente a partir de los 118 °C, presentando su máximo en un tiempo de retención de 121 minutos que corresponde a una temperatura de 123 °C, lo que quiere decir que la interacción del CO<sub>2</sub> con la fase estacionaria es más fuerte comparada con la muestra HTLi-5:1, ya que requiere una temperatura y un tiempo mayor para que pueda desorberse, se observa también que el pico es más intenso y estrecho lo que quiere decir que adsorbe una mayor cantidad de CO<sub>2</sub>, que coincide con los resultados obtenidos de la cinética de adsorción ya que es la muestra que adsorbe más CO<sub>2</sub> comparado con HTLi-5:1 y MW.

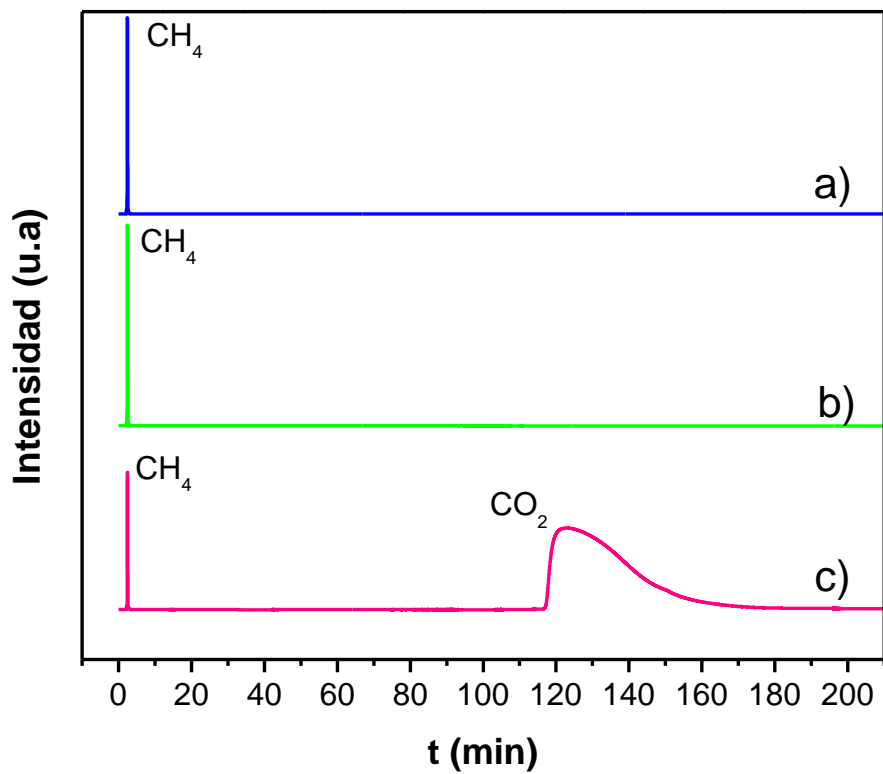


Figura 4.20. Cromatogramas de adsorción de; a) CH<sub>4</sub> a 30 °C, b) mezcla (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) a 30 °C y c) DTP de la mezcla (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>), sobre HT-MO

Por ultimo en la figura 4.21 se presentan los resultados obtenidos para la muestra MW, y se puede observar en el cromatograma a) correspondiente al CH<sub>4</sub> que el tiempo de retención es 0.35 minutos. Mientras que en el cromatograma b) correspondiente a la mezcla, nuevamente solo se observa la señal del CH<sub>4</sub> pero no la de CO<sub>2</sub>. Los resultados de la desorción termoprogramada se presentan en el cromatograma c) en donde se puede ver que el pico del metano aparece al mismo tiempo de retención ya mencionado anteriormente, mientras que el pico del CO<sub>2</sub> comienza a desorberse aproximadamente a 150°C, presentando su máximo en un tiempo de retención de 155 minutos que corresponde a una temperatura de 157 °C, esto quiere decir que existe una fuerte interacción entre el CO<sub>2</sub> y la fase estacionaria. Si comparamos estos resultados con los obtenidos de las muestras de HTLI-5:1 y HT-MO podemos decir que esta muestra es la que presenta la mayor

interacción con la fase estacionaria y los resultados nuevamente concuerdan perfectamente con los obtenidos en la cinética de adsorción ya que esta muestra es la que presentó el mayor porcentaje de irreversibilidad.

Con los resultados obtenidos del estudio cromatográfico de la mezcla en las tres muestras se puede decir que si es posible llevar a cabo la separación de la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  ya que el  $\text{CH}_4$  no tiene una interacción fuerte con la fase estacionaria, y sale a temperatura ambiente ( $30^\circ\text{C}$ ), mientras que el  $\text{CO}_2$  necesita un incremento de la temperatura para que pueda ser desorbido por el material.

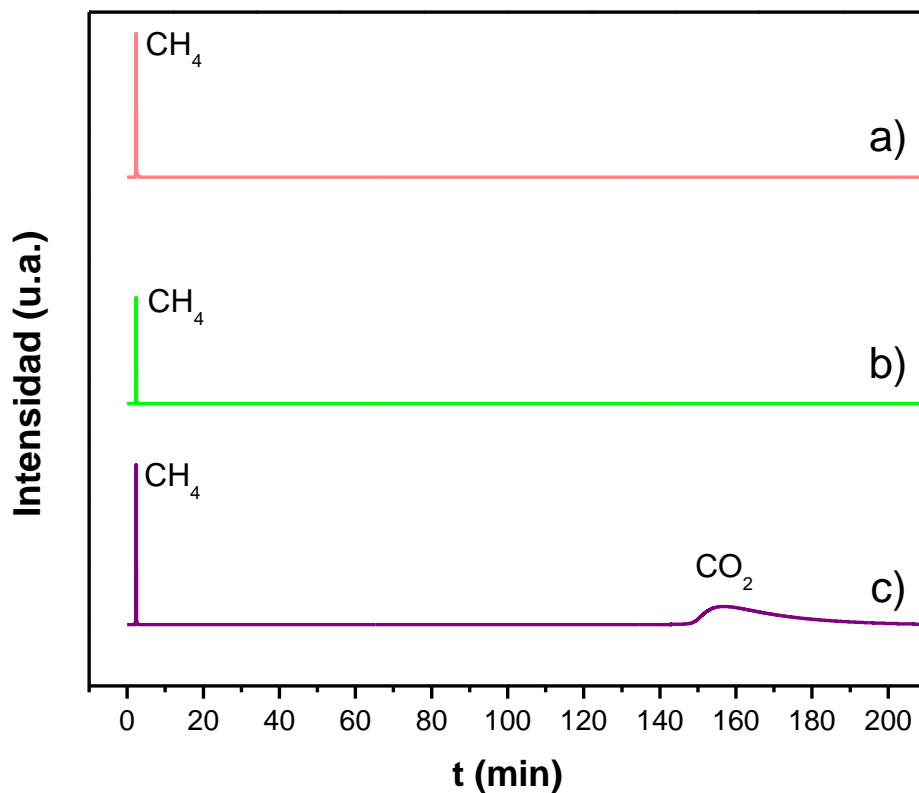


Figura 4.21. Cromatogramas de adsorción de; a)  $\text{CH}_4$  a  $30^\circ\text{C}$ , b) mezcla ( $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ) a  $30^\circ\text{C}$  y c) DTP de la mezcla ( $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ ), sobre MW

## 5 CONCLUSIONES

- ❖ Para el primer grupo de hidrotalcitas estudiadas, la capacidad de adsorción incrementa en el siguiente orden: ROH-CV $\approx$ CV-B < R-CV < MW.
- ❖ Los iones interlaminares compensadores de carga en las hidrotalcitas juegan un papel sumamente importante para la adsorción de CO<sub>2</sub>.
- ❖ En segundo grupo de hidrotalcitas estudiado, tanto la velocidad como la capacidad de adsorción disminuye en el siguiente orden HT-MO > HTHbCa-CV > HTHbCa-MO > HTCa-MO.
- ❖ Las muestras MW y HTMO presentaron un elevado porcentaje de irreversibilidad lo que quiere decir que existe una fuerte interacción adsorbato adsorbente, pero se pueden regenerar a una temperatura de 150 °C hasta en un 85-90%, lo que quiere decir que podrían ser candidatas para la separación de mezclas CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>
- ❖ En las muestras HT-MO, HTLi-5: y MW no se observa un incremento de la velocidad de adsorción de CO<sub>2</sub> con el incremento de la temperatura debido a que no hay efectos difusionales, es decir no se trata de una adsorción de tipo activada.
- ❖ Se puede proponer la utilización del compuesto tipo hidrotalcita HTLi-5:1 para la separación de mezclas CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ya que adsorbe muy bien al CO<sub>2</sub> no adsorbe CH<sub>4</sub> y se regenera a temperatura ambiente (20°C)
- ❖ Los resultados obtenidos por cromatografía para las muestras HTLi-5:1, HT-MO y MW muestran que estos materiales si son capaces de separar la mezcla CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, ya que el CH<sub>4</sub> sale inmediatamente después de la inyección de la mezcla, mientras que el CO<sub>2</sub> se queda retenido y se necesita incrementar la temperatura para lograr la desorción.

## 6 REFERENCIAS

- [1] S. Oddy, J. Poupore and F. Handan Tezel, *Can. J. Chem. Eng.* 2013, 9, 1031–1039,
- [2] B. Geerts, E. Linacre, Changes in Concentration of Atmospheric Carbon Dioxide, other Greenhouse Gases, and Aerosols. Available at: [www-das.uwyo.edu/~geerts/cwx/notes/chap01/co2 change.html](http://www-das.uwyo.edu/~geerts/cwx/notes/chap01/co2_change.html) 2002.
- [3] R. A. J. Bogan, S. Ohde, T. Arakaki, I. Mori, C. W. McLeod, *Water Air Soil Pollut.* 2009, 196, 263.
- [4] Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), *OECD Environmental Outlook to 2030*, Organization for Economic Cooperation and Development, 2008.
- [5] G. Tchobanoglous, H. Theisen, S. Vigil, “Integrated Solid Waste Management—Engineering Principles and Management Issues”, McGraw-Hill International Editions, New York, NY, USA 1993, p. 382.
- [6] V. Ishler, Agriculture’s Contribution to Greenhouse Gas Emissions: “In Perspective” Penn State University. Available at: [blogs.das.psu.edu/tetherton/2007/10/17/agricultures-contribution-to-greenhouse-gas-emissions-in-perspective](http://blogs.das.psu.edu/tetherton/2007/10/17/agricultures-contribution-to-greenhouse-gas-emissions-in-perspective) 2007.
- [7] J. Bogner, E. Matthews, *Global Biogeochem Cycles* 2003, 17, 1065.
- [8] José Ma. De Juana S. *Energías renovables para el desarrollo*, Editorial Thomson Paraninfo España 2003.
- [9] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, A.G. Chmielewski, *Journal of Hazardous Materials* 2007, 144, 698-702
- [10] Z. Yong, V. Mata, Alírio E. Rodrigues, *Separation and Purification Technology*, 2002, 26, 195–205.
- [11] José A., Delgado, María A. Uguina, José L. Sotelo, Beatriz R., M. Rosário, *Adsorption*, 2007, 13, 373–383.



- [12] M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schoten, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 4516-4525.
- [13] Ye Lwin, Firdaus Abdullah, *J Therm Anal Calorim*, 2009, 97, 885–889.
- [14] Promoted Hydrotalcite as Adsorbent for CO<sub>2</sub>, june 2007
- [15] National Non-Food Crops Centre. “NNFCC Renewable Fuels and Energy Factsheet: Anaerobic Digestion”, 2011.
- [16] L. A. Kristensen, *BIOGAS IN SOCIETY, A Success Story from IEA BIOENERGY TASK 37 “Energy from Biogas”*, 2013.
- [17] K. S. Knaebel and H. E. Reinhold, *Adsorption*, 2003, 9, 87–97.
- [18] M. Hagen, E. Polman, J. K. Jensen, A. Myken, O. Jo nsson, A. Dahl, Adding gas from biomass to the gas grid. Report SGC 118, Swedish Gas Centre, 2001.
- [19] Y. S. Bae, K. L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L. J. Broadbelt, J. T. Hupp and R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2008, 24, 8592–8598.
- [20] S. K. Ritter, *Chem. Eng. News*, 2007, 85, 7.
- [21] B. Kumar, J. M. Smieja and C. P. Kubiak, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 14220–14223
- [22] A. Petersson, A. Wellinger, *Biogas upgrading technologies- developments and innovations, IEA Bioenergy, Task37- Energy from biogas and landfill gas*, 2009.
- [23] S. Chaemchuen, N. Alam Kabir, K. Zhouab and F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 9304-9332
- [24] K. Raab, M. Lamprecht, K. Brechtel and G. Scheffknecht, *Eng. Life Sci.* 2012, 12, 3, 327–335.
- [25] J. Pires, V. K. Saini, and Moisés L. Pinto, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 8727–8732
- [26] G. T. Rochelle, *Science* 2009, 325, 1652.

- [27] Petersson, A., Wellinger, A., Biogas upgrading technologies– developments and innovations, in IEA Bioenergy, task 37, IEA Bioenergy, 2009, [http://www.iea-biogas.net/download/publi-task37/upgrading\\_rz\\_low\\_final.pdf](http://www.iea-biogas.net/download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf) (last accessed on 8 December 2011).
- [28] A. Bellp, and R. Idem, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45, 2569-2579.
- [29] B. Moreno, E. Gropelli y Enrique A. Campanella, *Ciencia y Tecnología* 10. ISEU 2010.
- [30] S. Sridhar, B. Smitha, T. M. Aminabhavi, *Separation & Purification Reviews*, 36: 113–174, 2007
- [31] L. Shiguang, John L. Falconer, and Richard D. Noble, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2601–2603
- [32] R. Swaidan, X. Ma, E. Litwiller, I. Pinnau, *Journal of membrane Science* 447, 2013,387-394.
- [33] X. Zou, F. Zhang, S. Thomas, G. Zhu, V. Valtchev and S. Mintova, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 12076–12083
- [34] L. Lu, S. Wang, Erich A. Muller, W. Cao, Y. Zhu, X. Lu and G. Jackson, *Fluid Phase Equilibria* 2014, 227, 234.
- [35] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1477
- [36] Deanna M. D'Alessandro, Berend Smit, and Jeffrey R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6058–6082.
- [37] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* 2009, 2, 796.
- [38] B. Feng, H. An, E. Tan, *Energy Fuels* 2007, 21, 426.
- [39] T. Yamaguchi, T. Niitsuma, B. N. Nair, K. Nakagawa, *J. Membr. Sci.* 2007, 294, 16.
- [40] Mayra Y. Veliz-Enrique, G. Gonzalez and H. Pfeiffer, *Journal of Solid State Chemistry* 2007, 180, 2485-2492.

- [41] E. Ochoa-Fernandez, H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Ronning, A. Holmen, D. Chen, *Catal. Today* 2005, 106, 41.
- [42] Armin D. Ebner, Steven P. Reynolds, and James A. Ritter, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 1737-1744
- [43] Y. Ding and E. Alpay, *Trans IChemE*, 2001,79, 45-51.
- [44] Eduardo L.G. Oliveira, Carlos A. Grande and Alirio E. Rodrigues, *Separation and Purification Technology*, 2008, 62, 137–147.
- [45] K.B. Lee, A. Verdooren, H.S. Caram and S. Sircar, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308, 30–39.
- [46] W. Runjuan, Y. Zhanhong, C. Hongyan, H. Youwang and D. Ji'an, *Journal Of Rare Earths*, 2012, 30, 895
- [47] I. Reyeró, I. Velasco, O. Sanz, M. Montes, G. Arzamendi and L.M. Gandia, *Catalysis Today*, 2013, 4, 22.
- [48] R. Espinal, E. Taboada, E. Molins, Ricardo J. Chimentao, F. Medinac and J. Llorca, *RSC Advances*, 2012, 2, 2946–2956
- [49] Y. Liu, K. Suzukib, S. Hamakawab, T. Hayakawa, K. Muratab, T. Ishiia and M. Kumagaia, *Catalysis Letters* 2000, 66, 205–213
- [50] C. T. Yavuz, B. D. Shinall, A. V. Iretskii, M. G. White, T. Golden, M. Atilhan, P. C. Ford, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 2009, 21, 3473.
- [51] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 1991, 11, 173-301
- [52] J. A. Rivera, *Compositos de hidroxiapatita e hidrotalcita*, Tesis de Maestria, BUAP, México, 2007.
- [53] H. F. W. Taylor, *Miner. Mag.*, 1973, 39, 377.
- [54] B. Prado, L. Mora, L. millán y A. Sampieri.
- [55] S. Miyata and T. Hirose, *Clays and Clay Minerals*, 1978, 26, 6, 441-447.

- [56] G. Mao, M. Tsuji and Y. Tamaura, *Clays and Clay Minerals*, 1993, 41, 6, 731-737.
- [57] M. Tsuji, G. Mao, T. Yoshida and Yutaka Tamaura, *J. Mater. Res.*, 1993, 8, 5.
- [58] Z. Yong, V. Mata, Alírio E. Rodrigues, *Ind. Eng. Res.*, 2001, 40, 204–209.
- [59] Nick D. Huston, Brian C. Attwood, *Adsorption*, 2008, 14, 781-789.
- [60] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordoñez and A. Auroux, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 3663-3671.
- [61] Q. Wang, Z. Wu, H. Huang Taya, L. Chena, Y. Liu J. Chan, Z. Zhonga, J. Luo and A. Borgna. *Catalysis Today* 2011, 164, 198–203
- [62] Q. Wang, H. Huang Tay, Z. Guo, L. Chen, Y. Liu, J. Chang, Z. Zhong, J. Luo and Armando Borgna, *Applied Clay Science*, 2012, 55, 18–26.
- [63] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Solids*. Academic Press. London 1999.
- [64] M. Jaroniec, R. Madey *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier Science Publishers, (1988).
- [65] G.D. Parfitt and K.S.W. Sing, *Characterization of Powder Surface*, Academic Press. London 1976.
- [66] Douglas M. Ruthven, *Principles of adsorption and Adsorption Processes*. Wiley Interscience, 1984.
- [67] R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London.
- [68] Ralph. T. Yang, *Adsorbents fundamentals and applications*. Wiley Interscience. New
- [69] George E. Keller, II, *Gas-Adsorption Processes: State of the Art*, in *Industrial Gas Separations* (T.E. Whyte, Jr., Yon C. M. and Wagener E.H., Eds.), ACS Symp. Ser. 223 (Washington D. C.: American Chemical Society, 1983).

- [70] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity. 2<sup>a</sup> Ed. Academic Press, Inc. 1982.
- [71] J. Oscik, Adsorption. PWN Polish Scientific Publisher. Warsaw, Poland 1982.
- [72] D.P. Timotiev, Eroshko I.T.;Izv. AN SSSR, OJN, No. 7, p1192-1197 (1961).
- [73] D.P. Timotiev, O. N. Kabanova;Izv. AN SSSR, OJN, No. 9, p 1539-1543 (1961).
- [74] G. Aguilar A. and Maria E. Patiño I., Soc.Quim. Mex., 2006, 46, 4.
- [75] A. Romero, “ Sintesis de Hidrotalcitas Clorofiladas”, Tesis de Licenciatura, BUAP, México, 2009.
- [76] I. Netzahualcoyotzi, “ Sintesis de Materiales Hemoglobina-Hidrotalcita” Tesis de Licenciatura, BUAP, México, 2013.
- [77] D. López, “Sintesis y caracterización de hidrotalcitas de Litio” Tesis de Licenciatura, BUAP, México, 2010.