



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE HIDALGO

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

Separación de los gases O_2 /aire con zeolitas tipo X: un estudio experimental y dinámico-molecular combinado

Autor: Nelly Karina Pérez González

Director: Dra. Marissa Vargas Ramírez

Co-Director: Dr. Felipe Legorreta García

TESIS

Para obtener el grado de
Doctora en Ciencias

Octubre de 2025



Mineral de la Reforma, Hgo., a 17 de septiembre de 2025

Número de control: ICBI-D/1650/2025

Asunto: Autorización de impresión.

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

El Comité Tutorial de la tesis titulada **"Separación de los gases O_2 /aire con zeolitas tipo X: un estudio experimental y dinámico-molecular combinado"** realizado por la sustentante **Nelly Karina Pérez González** con número de cuenta **219945** perteneciente al programa del **Doctorado en Ciencias de los Materiales (tradicional)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

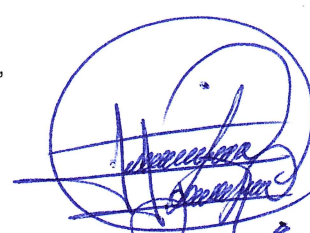
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

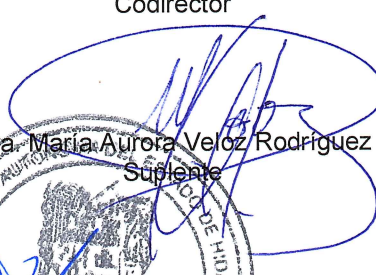
Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial

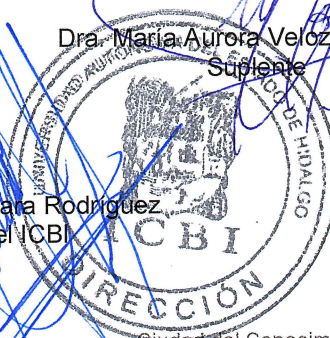

Dra. Marissa Vargas Ramírez
Directora de tesis


Dr. Felipe Legorreta García
Codirector


Dr. Edgar Arturo Chávez Urbola
Titular


Dra. Maria Aurora Veloz Rodríguez
Suplente


Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI



GVR/IBO

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx, vergara@uaeh.edu.mx

"Amor, Orden y Progreso"



2025



uaeh.edu.mx



Abstract

This work addresses the adsorption of N_2 and O_2 gases in FAU-type zeolites exchanged with monovalent (Na^+ , K^+ , Li^+) and divalent (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) cations, using a multiscale approach that integrates experimental characterization and computational simulations. Structural and porosimetric analyses of the exchanged samples were conducted, complemented by Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations to predict single- and multicomponent (N_2 – O_2 mixture) adsorption isotherms at different temperatures. In addition, Molecular Dynamics (MD) simulations were performed to investigate the self-diffusion of the gas species in selected structures, and Fick’s diffusion equation was solved to describe macroscopic mass transport, using both analytical and finite element numerical methods.

The results allow evaluation of the influence of the cation type on adsorption capacity, gas mobility, and separation efficiency, providing key criteria for the design of high-performance adsorbent materials for industrial gas separation and purification applications.



Resumen

El presente trabajo aborda el estudio de la adsorción de gases N_2 y O_2 en zeolitas FAU intercambiadas con cationes monovalentes (Na^+ , K^+ , Li^+) y divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), mediante un enfoque multiescala que integra caracterización experimental y simulaciones computacionales. Se realizaron análisis estructurales y porosimétricos de las muestras intercambiadas, complementados con simulaciones con el método Monte Carlo Gran Canónico para predecir isothermas de adsorción mono- y multicomponente (mezcla N_2 - O_2) a distintas temperaturas.

Asimismo, se aplicaron simulaciones de Dinámica Molecular para estudiar la autodifusión de las especies gaseosas en estructuras seleccionadas, y se resolvió la ecuación de difusión de Fick para describir el transporte de masa a escala macroscópica, utilizando métodos analíticos y numéricos por elementos finitos.

Los resultados obtenidos permiten evaluar el impacto de la naturaleza del catión en la capacidad de adsorción, movilidad de los gases y eficiencia de separación, proporcionando criterios fundamentales para el diseño de materiales adsorbentes con alto desempeño en aplicaciones industriales de separación y purificación de gases.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Objetivo del estudio	1
1.2. Metodología general	2
1.3. Justificación	3
2. Antecedentes	4
2.1. Separación de gases	4
2.1.1. Mecanismos de separación de gases	5
2.2. Materiales adsorbentes	6
2.2.1. Zeolitas como materiales adsorbentes	7
2.3. Estructura de la Zeolita FAU	8
2.4. Mecánica molecular	10
2.4.1. Campo de fuerzas	10
2.4.2. Modelo de adsorción en zeolitas	11
2.4.3. Interacciones no enlazantes	13
2.5. Simulación de adsorción	15
2.5.1. Método Monte Carlo	16
2.6. Dinámica Molecular	17
2.6.1. Movimiento browniano y autodifusión	18
2.7. Difusión en medios porosos	20
2.8. Cinética de adsorción en sistemas batch	22
2.8.1. Difusión microporosa en un cristal	22
2.8.2. Difusión macroporosa en un pellet	23
3. Metodología	25
3.1. Funcionalización de la zeolita tipo X	25
3.2. Caracterización de la zeolita tipo X	26
3.3. Estudio computacional	27
3.3.1. Método Monte Carlo Gran Canónico	27
3.4. Simulaciones de Dinámica Molecular	28

4. Resultados	32
4.1. Zeolita tipo X: caracterización	32
4.1.1. Análisis de fases con DRX	32
4.1.2. Análisis morfológico y microanálisis con MEB-EDX	33
4.1.3. Análisis de tamaño de grano	34
4.2. Intercambio con otros iones metálicos	36
4.2.1. Análisis por DRX	36
4.2.2. Análisis por MEB-EDX	36
4.2.3. Análisis por adsorción de N_2	39
4.2.4. Análisis por FT-IR	42
4.3. Simulación de la isoterma de adsorción por el método MCGC	44
4.3.1. Adsorción monocomponente de N_2 y O_2	44
4.3.2. Adsorción de N_2 a 77 K	59
4.3.3. Mezcla binaria N_2 - O_2	61
4.4. Propiedades estructurales	65
4.4.1. Volumen de poro	65
4.4.2. Tamaño de poro	65
4.4.3. Área superficial	66
4.5. Autodifusión	70
4.6. Ley de Fick y difusión en un cristal	72
4.6.1. Curvas de concentración de N_2 en estructura FAU	74
5. Conclusiones	78
A. Estructuras cristalinas	88
A1. NaX, FAU y LiX*	88
A2. Estructura LiX	89
A3. Estructura KX	90
A4. Estructura CaX	90
A5. Estructura BaX	91
A6. Estructura MgX	92
B. Dinámica molecular	94
C. Difusión: ley de Fick en geometría esférica	95

Capítulo 1

Introducción

La adsorción en zeolitas ha sido objeto de amplio estudio debido a su relevancia en procesos de separación, purificación y almacenamiento de gases, con aplicaciones directas en las industrias química, energética y ambiental. En particular, la zeolita FAU (faujasita) destaca por su alta porosidad, gran capacidad de intercambio iónico y estabilidad estructural, lo que la convierte en un material versátil para aplicaciones adsorbentes. Estas características permiten modificar selectivamente sus propiedades de adsorción mediante el intercambio de cationes en su estructura cristalina.

Diversos estudios han evidenciado que la afinidad de adsorción de gases en zeolitas depende no solo de la estructura del material, sino también de la naturaleza, carga y tamaño de los cationes presentes. No obstante, la influencia específica de distintos cationes sobre la adsorción de nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2) en estructuras FAU continúa siendo un aspecto poco caracterizado, especialmente bajo condiciones de adsorción mono- y multi-componente.

1.1. Objetivo del estudio

El presente trabajo tiene como objetivo principal investigar, desde un enfoque multiescala que combina caracterización experimental avanzada y simulaciones en la escala molecular, los mecanismos que gobiernan la adsorción y transporte de N_2 y O_2 en zeolitas FAU intercambiadas con cationes monovalentes (Na^+ , K^+ , Li^+) y divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}).

En particular, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Analizar las zeolitas tipo FAU dopadas mediante diferentes técnicas de caracterización (DRX, MEB, FT-IR, adsorción de N_2), con el fin de evaluar el impacto de la

naturaleza del catión en sus propiedades adsorbentes y estructurales.

- Proponer un modelo atómico, en el marco de la Mecánica Molecular, que describa la adsorción de los gases N_2 y O_2 en zeolitas tipo FAU dopadas, tomando como base modelos previamente implementados para, posteriormente, integrarlo en simulaciones moleculares.
- Realizar simulaciones del sistema gas-zeolita mediante el método Monte Carlo Gran Canónico, con el fin de predecir isothermas de adsorción mono- y multicomponente a diferentes temperaturas y en un amplio rango de presiones.
- Calcular computacionalmente propiedades adsorptivas como el área superficial y la distribución del tamaño de poros, y compararlas con los valores experimentales obtenidos para verificar la congruencia de ambos resultados.
- Realizar simulaciones de autodifusividad de la mezcla binaria (N_2 - O_2) en las zeolitas NaX y LiX mediante el método de Dinámica Molecular, con el propósito de obtener las constantes de autodifusión de las especies gaseosas y compararlas con los valores reportados en la literatura.
- Modelar el transporte macroscópico de los gases en cristales de zeolita mediante la segunda ley de Fick, con el fin de comparar las curvas de concentración espacio-temporales obtenidas computacionalmente con aquellas derivadas de métodos analíticos.

1.2. Metodología general

En primera instancia, se realizó una caracterización experimental de las estructuras intercambiadas, incluyendo determinación de propiedades estructurales y texturales. Posteriormente, se llevaron a cabo simulaciones con el método Monte Carlo Gran Canónico a temperaturas de 298, 300 y 303 K para predecir las isothermas de adsorción de N_2 y O_2 , cuyos resultados fueron contrastados con datos experimentales disponibles en la literatura.

Complementariamente, se simuló la adsorción multicomponente (mezcla N_2 - O_2) para las estructuras NaX y LiX, con el fin de evaluar su eficiencia en procesos de separación. Asimismo, se determinaron propiedades estructurales como el área superficial y la distribución del tamaño de poro mediante simulaciones adicionales, incluyendo también la predicción de isothermas de N_2 a 77 K, típicamente empleadas en caracterización experimental.

Además, se efectuaron simulaciones de Dinámica Molecular para estudiar el comporta-

miento autodifusivo de las mezclas N_2 – O_2 en las estructuras NaX y LiX, proporcionando información sobre la movilidad intracristalina en equilibrio.

Finalmente, se abordó el transporte macroscópico de masa en cristales de zeolita FAU mediante la resolución de la segunda ley de Fick. Se utilizaron tanto soluciones analíticas como métodos numéricos por elementos finitos para comparar las curvas de concentración resultantes y verificar su consistencia.

1.3. Justificación

El estudio de la adsorción de N_2 y O_2 en zeolitas FAU intercambiadas con diversos cationes es fundamental para optimizar procesos industriales de separación de gases, como los empleados en la purificación de aire, la producción de oxígeno y la captura de gases industriales. A pesar del uso extendido de zeolitas en estas aplicaciones, la comprensión detallada del efecto que tienen distintos cationes sobre las propiedades adsorbentes sigue siendo limitada.

Cabe señalar que, hasta la fecha, el sistema de adsorción de gases N_2 y O_2 en zeolitas FAU intercambiadas con cationes ha sido escasamente estudiado. En la literatura predominan los modelos moleculares centrados en zeolitas de sílice pura, es decir, estructuras que carecen de cationes compensadores de carga. Sin embargo, la presencia de cationes desempeña un papel crucial, ya que puede modificar o potenciar significativamente las propiedades adsorbentes dependiendo de su naturaleza. Por esta razón, resulta necesario desentrañar la influencia específica de cada catión en los mecanismos de adsorción de gases, en particular de oxígeno y nitrógeno.

Es importante destacar que la integración de técnicas de simulación, como Monte Carlo y Dinámica Molecular, con datos experimentales, proporciona un marco robusto para evaluar las interacciones gas-sólido y predecir el desempeño de nuevos materiales. Los resultados de este trabajo permitirán no solo mejorar el diseño de adsorbentes más selectivos y eficientes, sino también refinar modelos teóricos que sustenten estrategias de separación más sostenibles desde el punto de vista energético.

En conjunto, esta investigación contribuye al desarrollo de materiales adsorbentes avanzados y al fortalecimiento del conocimiento fundamental sobre la interacción de gases con materiales microporosos, con impacto potencial en áreas críticas de la ingeniería de procesos, la química ambiental y la ciencia de materiales.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Separación de gases

La separación puede definirse como un proceso termodinámico que transforma una mezcla de sustancias en fracciones con distinta composición. Este proceso presenta inherentes dificultades técnicas por contravenir el principio de mezcla espontánea favorecido por la segunda ley de la termodinámica, lo que explica que las etapas de separación representen frecuentemente los costes operativos más significativos en procesos industriales. En el ámbito específico de mezclas gaseosas, numerosas tecnologías de separación se basan en el fenómeno de adsorción preferencial de componentes específicos [1].

La adsorción, fenómeno físico-químico que ocurre cuando moléculas de un fluido (gas o líquido) se adhieren a la superficie de un sólido mediante interacciones intermoleculares [2], encontró sus primeras aplicaciones industriales limitadas a procesos de purificación de aire y tratamiento de gases residuales hasta la década de 1960. Este panorama cambió radicalmente con el desarrollo pionero de las zeolitas sintéticas o tamices moleculares por Milton en Union Carbide Corporation [3]. Estos materiales demostraron una capacidad singular para adsorber selectivamente nitrógeno frente a oxígeno en proporciones aproximadas de 3:1, propiedad que revolucionaría las tecnologías de separación de aire.

El advenimiento de estos adsorbentes cristalinos impulsó la búsqueda de procesos alternativos a la destilación criogénica tradicional, requiriéndose sistemas regenerativos que permitieran la recuperación tanto del gas adsorbido como de la capacidad adsorbente del material a través de múltiples ciclos operativos. Esta necesidad tecnológica condujo al desarrollo casi simultáneo del proceso de Adsorción por Oscilación de Presión (PSA, por sus siglas en inglés) (Figura 2.1¹), atribuido de forma independiente a los trabajos de

¹Todas las imágenes y el material audiovisual incluidos en este trabajo fueron generados por el autor; algunas representaciones fueron desarrolladas a partir de información contenida en las referencias

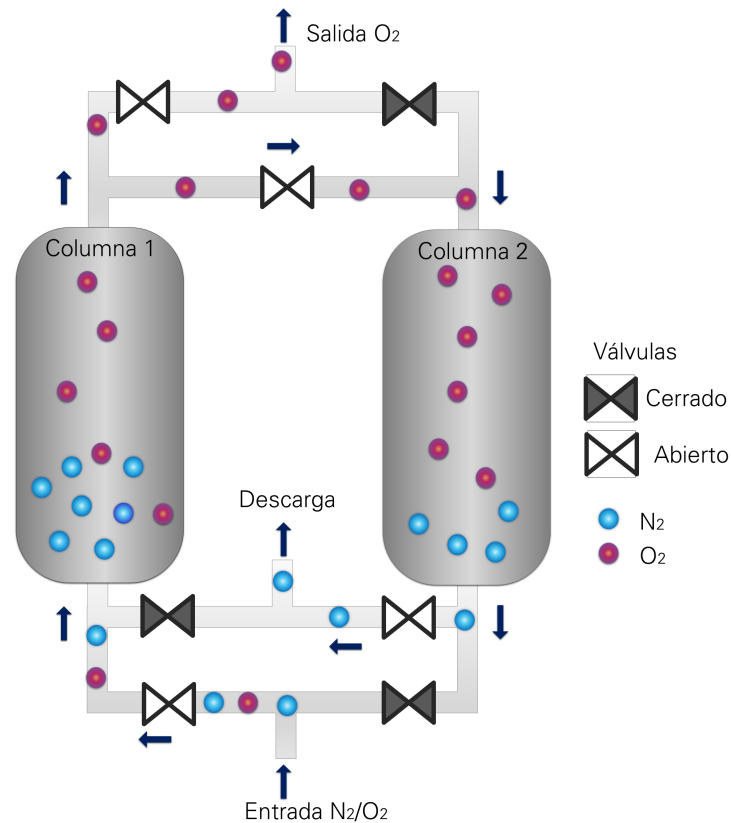


Figura 2.1: Ciclo básico de PSA [4]: (1) Presurización, (2) Adsorción y producción de gas purificado, (3) Despresurización, (4) Desorción a baja presión, mediante evacuación, purgado o equilibración lenta, (5) Equalización de presión, (6) Lavado (purga con producto y regeneración del lecho adsorbente). Las flechas indican flujos gaseosos.

Skarstrom y al equipo de Guerin de Montgareuil y Domine [4], estableciendo las bases de los modernos sistemas de separación de gases por adsorción.

2.1.1. Mecanismos de separación de gases

El proceso de separación de gases puede fundamentarse en uno o más de los siguientes principios físicos [5, 6, 7]:

Separación por equilibrio de adsorción

Este mecanismo, empleado en la mayoría de los procesos industriales actuales, ocurre cuando un componente de la mezcla gaseosa presenta una afinidad de adsorción significativamente mayor que los demás. Un ejemplo es la producción de oxígeno a partir de aire

indicadas en los respectivos pies de figura.

utilizando zeolitas, donde el nitrógeno (N_2) se adsorbe preferencialmente sobre el oxígeno (O_2) debido a su mayor momento cuadrupolar.

La selección del adsorbente óptimo depende de las propiedades moleculares del componente objetivo:

- Para moléculas apolares con alta *polarizabilidad* y *susceptibilidad magnética*, los carbones activados de alta área superficial representan la elección idónea.
- Cuando el objetivo presenta *momento dipolar* elevado (junto con alta polarizabilidad), materiales polares como alúmina activada, gel de sílice o zeolitas ofrecen mejor desempeño.
- En el caso de moléculas con *alto momento cuadrupolar* (como N_2), se requieren adsorbentes que generen intensos gradientes de campo eléctrico. Las zeolitas destacan en esta aplicación, ya que sus cationes dispersos sobre superficies de óxido cargadas negativamente crean estos gradientes. Particularmente, cationes con alta valencia y pequeño radio iónico (ej. Li^+ , Ca^{2+}) producen las interacciones más fuertes [8].

Separación por diferencias cinéticas

Este fenómeno se aprovecha cuando los componentes presentan marcadas diferencias en sus velocidades de difusión dentro del material adsorbente. Un caso notable ocurre en tamices moleculares de carbono, donde el O_2 difunde aproximadamente 30 veces más rápido que el N_2 , permitiendo su separación selectiva.

Separación por tamizado molecular

Característico de zeolitas y tamices moleculares con poros de tamaño uniforme, este mecanismo excluye físicamente moléculas cuyo tamaño o geometría superan las dimensiones porales, mientras permite el acceso a especies más pequeñas. La selectividad aquí depende críticamente de la relación entre el diámetro cinético molecular y el tamaño de poro del material.

2.2. Materiales adsorbentes

La adsorción, proceso fundamental en la separación de gases, consiste en la transferencia exotérmica de moléculas desde la fase fluida (gaseosa o líquida) hacia la superficie de un sólido. Su contraparte, la desorción, corresponde al proceso endotérmico inverso donde las moléculas retornan a la fase fluida desde la superficie sólida [2], como se ilustra en la

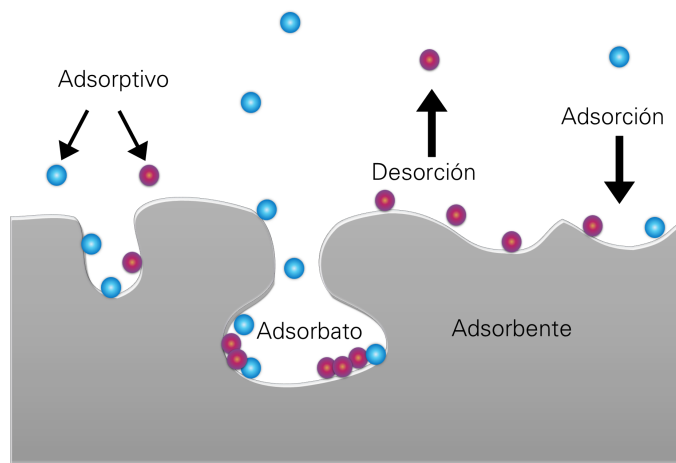


Figura 2.2: Esquema del sistema de adsorción gas-sólido [2]. a) Fase gaseosa con dos componentes (Adsorptivo 1 y 2), b) Fase adsorbida (Adsorbato) donde ambos componentes presentan distinta composición relativa respecto a la fase gaseosa, resultado de sus diferentes afinidades de adsorción con el material adsorbente, c) Fase sólida adsorbente con superficie activa. Las flechas indican los procesos de adsorción (↓) y desorción (↑).

Figura 2.2. Este sistema típicamente involucra: a) una mezcla gaseosa multicomponente, b) una fase adsorbida con composición distinta a la del gas debido a diferencias en las interacciones moleculares con el adsorbente, y c) el material sólido adsorbente propiamente dicho.

Aunque diversos materiales microporosos como carbones minerales, arcillas calcinadas y óxidos metálicos han encontrado aplicaciones comerciales, los adsorbentes más eficientes - zeolitas, carbones activados, geles de sílice y alúminas activadas - destacan por su microporosidad controlada y elevada área superficial. La eficiencia adsorbente depende críticamente de tres parámetros físicos clave: volumen poroso total, distribución de tamaños de poro y área superficial específica [4, 6].

2.2.1. Zeolitas como materiales adsorbentes

Las zeolitas son estructuras cristalinas tridimensional de composición variable. Típicamente están conformadas de alúmina, sílice y cationes alcalinos o alcalinotérreos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Su composición química general puede expresarse como:

$$\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O} \quad (2.1)$$

donde x e y son enteros con $y/x \geq 1$, n representa la valencia del catión M , y z el número de moléculas de agua de hidratación. Su estructura se construye a partir de tetraedros TO_4 (SiO_4 y AlO_4) que se ensamblan en unidades poliédricas secundarias (cubos, prismas

hexagonales, etc.), formando finalmente un marco cristalino tridimensional con porosidad uniforme.

Entre las diversas topologías zeolíticas, los tipos A, X e Y siguen siendo los más utilizados industrialmente para aplicaciones de adsorción e intercambio iónico [2]. Particularmente, las zeolitas tipo X (estructura FAU) presentan una arquitectura característica de jaulas de sodalita interconectadas que pueden albergar moléculas huésped. El diámetro de sus ventanas de 12 miembros (12-ring windows), ajustable entre 3 y 8 Å mediante control de los cationes presentes, determina sus propiedades de tamizado molecular [9].

En el ámbito comercial, las variantes más relevantes son la zeolita 10X (con Ca^{2+} como catión principal) y la 13X (dominada por Na^+), ambas exhibiendo áreas superficiales BET típicas entre 500-800 m^2/g cuando se caracterizan mediante adsorción de N_2 .

2.3. Estructura de la Zeolita FAU

La zeolita X, análogo sintético de la faujasita mineral, presenta una estructura tridimensional formada por jaulas cubooctaédricas de sodalita interconectadas mediante prismas hexagonales, generando cavidades centrales denominadas superjaulas (12.5 Å de diámetro; Figura 2.3). Estas superjaulas se interconectan a través de ventanas circulares de 8 Å (anillos de 12 miembros), permitiendo el acceso molecular [10].

El marco de aluminosilicato, compuesto por tetraedros TO_4 , adquiere carga negativa compensada por cationes intercambiables. La relación Si/Al determina el ordenamiento estructural: para $\text{Si/Al} > 1.18$ (grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) se observa desorden en la distribución de tetraedros, mientras que para $\text{Si/Al} < 1.18$ ($\text{Fd}\bar{3}$) aparece un ordenamiento alternante de Si y Al, modificando la distribución catiónica. Estudios estructurales en el rango $1.11 < \text{Si/Al} < 1.50$ confirman la preferencia de cationes por dos sitios principales [10, 11]: (I') en la jaula de sodalita cerca de los prismas hexagonales y (II) en la superjaula frente a anillos de 6 miembros (Figura 2.4). No obstante, persiste controversia respecto a la ocupación de sitios adicionales (I, III, III', IV). En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de los principales sitios activos en la zeolita FAU.

Las zeolitas faujasita intercambiadas con cationes (Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Cu^{2+} , etc.) son materiales clave en catálisis y separación industrial. Se clasifican en:

- Tipo X ($1.0 \leq \text{Si/Al} \leq 1.5$), incluyendo la LSX ($\text{Si/Al} = 1.0$)
- Tipo Y ($\text{Si/Al} > 1.5$)

La distribución catiónica, crucial para entender sus propiedades adsorptivas, ha sido estudiada mediante técnicas experimentales y computacionales en diversos estados (hidratado,

deshidratado o con moléculas orgánicas adsorbidas). Esta revisión se enfoca exclusivamente en la distribución de cationes extra-marco, considerando que varía significativamente según el tratamiento térmico y químico del material, incluso en muestras con idéntica composición.

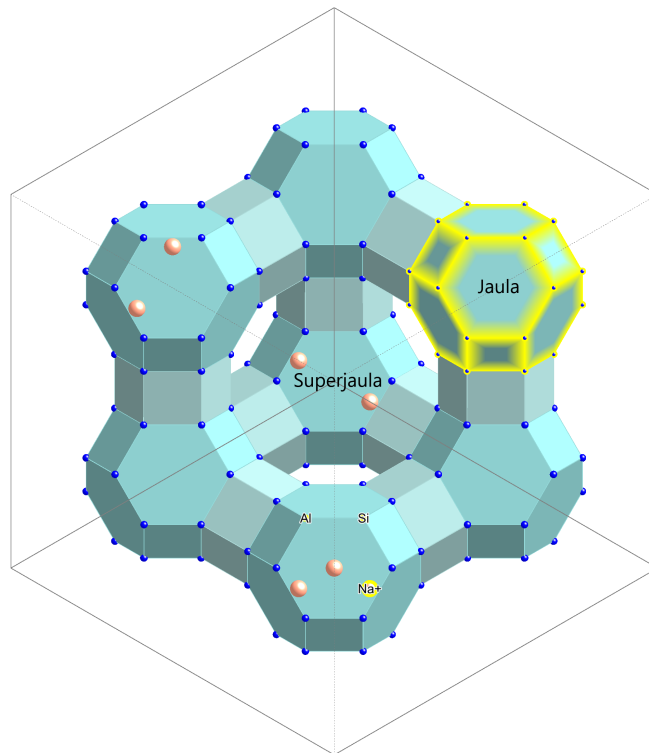


Figura 2.3: Esquema de la estructura de la zeolita FAU.

Tabla 2.1: Principales sitios catiónicos en la estructura de faujasita [11].

Sitio	Cationes/cu.	Ubicación	Características
Sitio I	16	Prisma hexagonal	Más estable energéticamente. Preferido por Na^+ , Li^+
Sitio I'	32	Jaula sodalita, cerca 6-MR	Alta accesibilidad para cationes pequeños.
Sitio II	32	Superjaula, frente 6-MR	Clave para catálisis y adsorción
Sitio III	48	Superjaula, cerca 4-MR	Poco definido, depende de adsorbatos. Importante en zeolitas hidratadas.
Sitio IV	8	Centro superjaula	Solo relevante con moléculas grandes.
Sitio V	16	Ventana 12-MR	Importante para captura de gases.

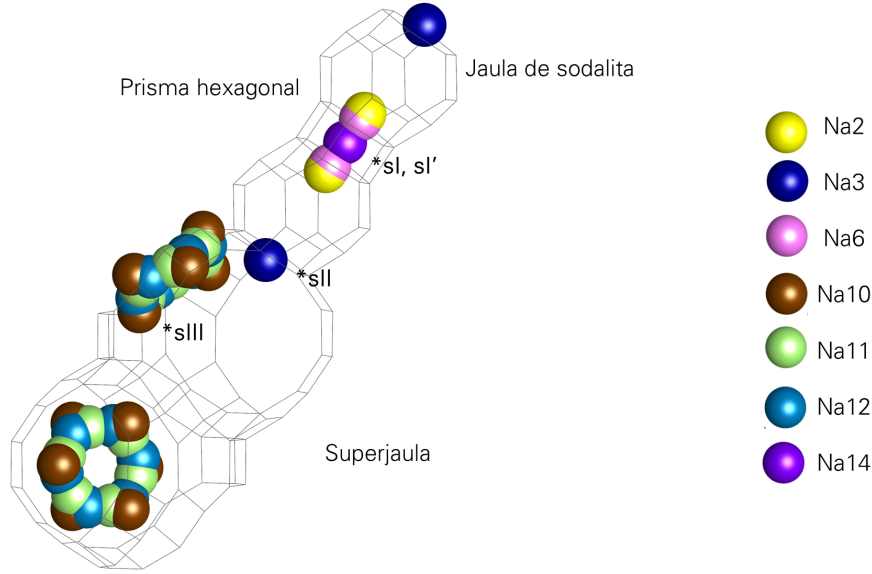


Figura 2.4: Conectividad de las jaulas de faujasita y representación de los sitios sI, sII y sIII en el modelo NaX de Olson [12, 11].

2.4. Mecánica molecular

2.4.1. Campo de fuerzas

En el marco de la mecánica molecular, la materia se conceptualiza como un conjunto de átomos cuyas posiciones relativas determinan la energía potencial del sistema. Un *campo de fuerza* representa una aproximación matemática que describe esta energía en función de las coordenadas atómicas, sustituyendo los potenciales complejos por modelos simplificados válidos para la región de interés.

De manera general, un *campo de fuerzas* molecular se compone principalmente de dos tipos de contribuciones energéticas: las *intramoleculares*, que corresponden a las fuerzas que mantienen unidos los átomos dentro de una molécula, y las *intermoleculares*, que describen las interacciones entre diferentes moléculas en el sistema. La energía total se representa mediante la siguiente expresión [13]:

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{\text{enlaces}} U_r(r) + \sum_{\text{ángulos}} U_\theta(\theta) + \sum_{\text{torsiones}} U_\phi(\phi) + \sum_{\text{torsiones impropias}} U_\chi(\chi) + \sum_{\text{no enlazadas}} U_{nb}(r) \\
 & + \sum_{\text{enlace-enlace}} U_{bb'}(r, r') + \sum_{\text{enlace-ángulo}} U_{b\theta'}(r, \theta') + \sum_{\text{ángulo-ángulo}} U_{\theta\theta'}(\theta, \theta') \\
 & + \sum_{\text{enlace-torsión}} U_{r\phi}(r, \phi, r') + \sum_{\text{ángulo-torsión}} U_{\theta\phi}(\theta, \phi, \theta') + \dots
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Los primeros cuatro términos representan contribuciones *intramoleculares* a la energía

total: estiramiento de enlaces U_r , deformación angular U_θ , torsiones U_ϕ y torsiones impropias U_χ .

El siguiente término, U_{nb} , agrupa las *interacciones intermoleculares no enlazantes*, que incluyen tanto fuerzas de Van der Waals (repulsivas y atractivas) como interacciones electrostáticas de tipo Coulombiano.

Finalmente, los *términos cruzados* $U_{bb'}$, $U_{b\theta'}$, $U_{\theta\theta'}$, $U_{r\phi}$, $U_{\theta\phi}$ se incluyen comúnmente para mejorar la precisión del campo de fuerzas, ya que permiten capturar acoplamientos entre diferentes tipos de deformaciones estructurales.

Existen numerosos campos de fuerza disponibles en la literatura, todos ellos basados en los tipos de interacciones descritos. Estos modelos varían en su nivel de complejidad y han sido desarrollados para adaptarse a diferentes tipos de sistemas. La elección del campo de fuerza adecuado depende del objetivo del estudio, el tipo de sistema a simular y el equilibrio deseado entre precisión y eficiencia computacional.

2.4.2. Modelo de adsorción en zeolitas

Los campos de fuerza son fundamentales para describir de manera realista los procesos de adsorción en zeolitas, ya que permiten modelar con detalle las complejas interacciones entre moléculas huésped y estructuras porosas.

La energía potencial total de un sistema de adsorción en zeolitas puede descomponerse en tres contribuciones principales:

$$U = U_{z-z} + U_{z-a} + U_{a-a} \quad (2.2)$$

donde U_{z-z} representa las interacciones entre átomos de la zeolita (zeolita-zeolita), U_{z-a} corresponde a las interacciones entre la zeolita y las moléculas adsorbidas (zeolita-adsorbato), y U_{a-a} describe las interacciones entre moléculas adsorbidas (adsorbato-adsorbato).

Interacciones zeolita-zeolita

En la mayoría de los estudios, la red cristalina de la zeolita se modela como un marco rígido, sin contribución dinámica a la energía potencial. No obstante, algunos trabajos han incorporado la flexibilidad del marco, aunque se considera que la contribución al proceso de adsorción puede despreciarse [14, 15].

Asimismo, en ciertos modelos se permite la movilidad de los cationes extramarco (por ejemplo, sodio), los cuales pueden ajustar su posición en función de sus interacciones con los átomos del marco, otros cationes y moléculas adsorbidas [14, 16]. Estas interacciones

se describen mediante potenciales de Lennard-Jones y términos de tipo Coulomb para las fuerzas electrostáticas.

Debido a la naturaleza rígida de la red zeolítica, comúnmente se omiten los términos torsionales en el campo de fuerza, lo cual simplifica el modelo y reduce el costo computacional.

Interacciones zeolita-adsorbato

Las interacciones entre la zeolita y las moléculas huésped (gases u otras especies adsorbidas, incluyendo en algunos casos a los cationes extramarco) son fundamentales en la descripción de procesos de adsorción. Estas interacciones se modelan principalmente mediante a) potenciales de Lennard-Jones para capturar fuerzas dispersivas, b) interacciones electrostáticas de tipo Coulomb evaluadas mediante la técnica de suma de Ewald para una descripción precisa de los efectos de largo alcance [17]. También se consideran los efectos de polarización promedio, incorporados implícitamente a través de la parametrización de cargas parciales y potenciales efectivos.

En sistemas que involucran moléculas polares como el agua, también se consideran explícitamente interacciones del tipo puente de hidrógeno entre el adsorbato y la superficie de la zeolita, dada su relevancia en la afinidad y la capacidad de adsorción [18].

Interacciones adsorbato-adsorbato

Las interacciones entre moléculas adsorbidas pueden clasificarse en intramoleculares e intermoleculares. Las fuerzas intramoleculares determinan la flexibilidad o rigidez de las moléculas y pueden modelarse según el nivel de detalle requerido en la simulación. Por ejemplo, las moléculas diatómicas como N_2 y O_2 se representan comúnmente como sistemas rígidos [19], mientras que moléculas triatómicas como el CO_2 pueden modelarse tanto de forma rígida como flexible [14]. En el caso de especies más complejas, como los alcanos, es habitual tratarlas como moléculas flexibles, incorporando explícitamente los términos de estiramiento de enlaces, flexión angular y torsión [15].

Por otro lado, las fuerzas intermoleculares, responsables de las interacciones entre moléculas adsorbidas, se modelan generalmente mediante potenciales de Lennard-Jones y de Coulomb.

2.4.3. Interacciones no enlazantes

Lennard-Jones

La forma funcional más común para la repulsión/dispersión en la interacción de van der Waals es el potencial de Lennard-Jones:

$$U_{\text{VDW}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

donde r_{ij} es la distancia entre las partículas i y j , ϵ es la profundidad del pozo de potencial (parámetro de energía), σ es la distancia a la que el potencial se hace cero (parámetro de tamaño). El término $(\sigma/r_{ij})^{12}$ representa la repulsión a corta distancia. El término $(\sigma/r_{ij})^6$ representa la atracción a media distancia. Véase la figura 2.5.

Los parámetros para campos de fuerza genéricos son usualmente parámetros individuales, y se necesita una ‘regla de mezcla’ para calcular la interacción entre diferentes tipos de átomos. La regla de mezcla más común es la de Lorentz-Berthelot:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.4)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.5)$$

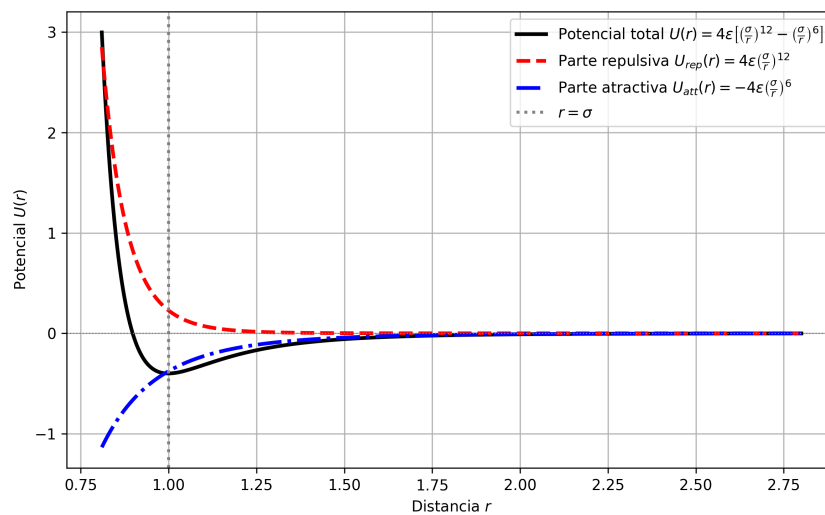


Figura 2.5: Potencial de Lennard-Jones y sus componentes.

Interacciones coulombianas

Las interacciones coulombianas describen las fuerzas electrostáticas entre partículas cargadas y son esenciales en la modelización de sistemas donde intervienen iones o moléculas polares. Su forma general está dada por:

$$U_{\text{Coul}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

donde q_i y q_j son las cargas de las partículas i y j , r_{ij} es la distancia entre ellas, y ϵ_0 es la permitividad del vacío. Véase la figura 2.6. Dado que estas interacciones decrecen lentamente con la distancia ($\propto 1/r$), su cálculo directo en sistemas periódicos requiere un tratamiento especial para evitar errores por truncamiento y asegurar una convergencia adecuada.

Una de las metodologías más utilizadas para abordar este problema es la *transformación de Ewald*, la cual permite calcular con precisión las interacciones de largo alcance en sistemas con condiciones periódicas de frontera. Este método consiste en dividir la energía electrostática total en tres contribuciones [20]:

$$U_{\text{Coulomb}} = U_{\text{real}} + U_{\text{reciproca}} + U_{\text{auto}} \quad (2.7)$$

donde U_{real} es la componente de corto alcance, evaluada en el espacio real mediante una función complementaria de error que asegura una rápida convergencia. $U_{\text{reciproca}}$ es la componente de largo alcance, evaluada en el espacio recíproco utilizando una transformada de Fourier y U_{auto} es la corrección de energía debida a la auto-interacción de cada partícula con su propia imagen.

La expresión total de la energía electrostática usando el método de Ewald puede escribirse como:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \left\| \sum_i q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right\|^2 - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 \quad (2.8)$$

donde q_i y q_j son las cargas de las partículas i y j , respectivamente, $\mathbf{r}_i$ es la posición del átomo i , V es el volumen de la celda, α es un factor de amortiguamiento, $\mathbf{k}$ la longitud de onda (vector de onda), y erfc representa la función complementaria del error. Esta formulación permite controlar el equilibrio entre precisión y costo computacional, haciendo de la transformación de Ewald una técnica ampliamente adoptada en simulaciones

moleculares de materiales porosos como las zeolitas, donde los efectos de largo alcance tienen un impacto significativo sobre la estructura y dinámica del sistema.

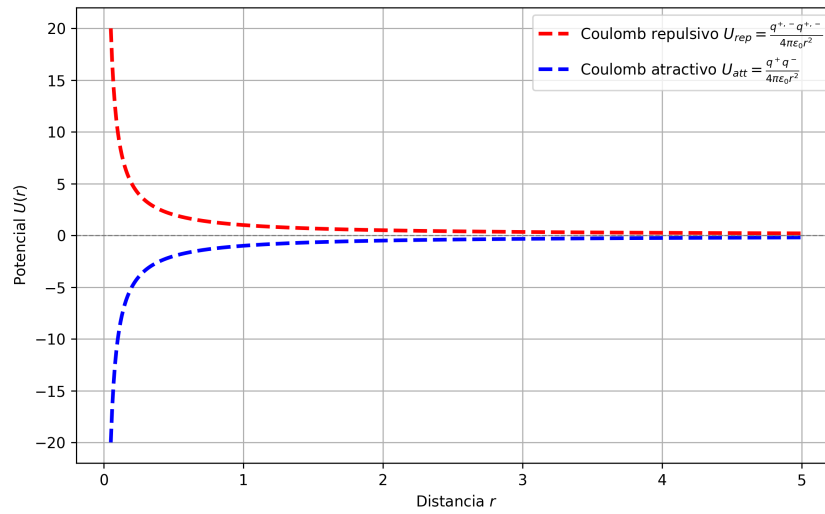


Figura 2.6: Potencial de Coulomb.

2.5. Simulación de adsorción

En estudios de adsorción es importante conocer la cantidad de gas adsorbido en función de la presión a una temperatura dada del reservorio en el cuál el adsorbente está en contacto. Las simulaciones de adsorción comúnmente son realizadas en el ensamble gran canónico (ensamble μVT). En el ensamble gran canónico, el número de partículas N no es constante, sino que puede fluctuar. Este ensamble es muy útil cuando el sistema puede intercambiar partículas con un reservorio.

En este ensamble, el potencial químico μ , el volumen V y la temperatura T están fijas. La función de partición, de la cuál las propiedades termodinámicas son obtenidas, es expresada por medio de la energía potencial de interacción $U_N(\mathbf{r}^N)$ entre las partículas gas-gas y gas-zeolita, donde el vector $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ es un vector de dimensión $3N$ que describe el estado espacial del sistema en ese momento. N es la cantidad de partículas y cada partícula tiene una posición $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. Asumiendo que el movimiento de las partículas puede ser tratado clásicamente, la función de partición para N partículas adsorbidas será: [21, 22]

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{\Lambda^{3N} N!} \int e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} d^N \mathbf{r} \quad (2.9)$$

con μ el potencial químico del gas y $\beta = 1/kT$. La longitud de onda de una partícula de

gas Λ , relacionada con la energía traslacional de la molécula adsorbida, se define como

$$\Lambda \equiv \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}}, \quad (2.10)$$

donde m es la masa de la molécula, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y h es la constante de Planck.

La probabilidad de encontrar una configuración con N partículas ubicadas en las posiciones $\mathbf{r}^N$ es:

$$P(N, \mathbf{r}^N) = \frac{1}{\Xi} \cdot \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \cdot e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N) - \mu N]}. \quad (2.11)$$

El valor *promedio* de una variable u observable $A(N, \mathbf{r}^N)$, como la energía, densidad o número de partículas, es:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int A(\mathbf{r}^N, N) \cdot e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N) - \mu N]} d\mathbf{r}^N. \quad (2.12)$$

La función de partición gran canónica $\Xi(V, T, \mu)$ nos da el número de distintos microestados accesibles al sistema. Mientras que el macroestado del sistema está representado por los parámetros μ , V y T , un microestado representa una posible forma de distribuir la energía del sistema de tal manera que sea compatible con el macroestado (μ, V, T) . El microestado de un sistema clásico en el momento t se define especificando las posiciones instantáneas de todas las partículas $\mathbf{r}^N$ y sus momentos $\mathbf{p}^N$.

2.5.1. Método Monte Carlo

El método Monte Carlo es un método de simulación basado en la Mecánica Estadística [21]. Según el principio ergódico, en un sistema en equilibrio térmico existe equivalencia entre el promedio temporal y el promedio de una colectividad o ensamble. El método Monte Carlo se encarga de hacer un muestreo de las posibles configuraciones y el cálculo de la distribución de la probabilidad en el equilibrio. Así, el conjunto de posibles estados $\{e_i\}$ es generado mediante este algoritmo a partir de un proceso estocástico en el que los estados e_i son seleccionados a partir de la probabilidad y los nuevos estados e_j son generados sin que haya una dependencia con los estados anteriores. Esto quiere decir que, en un instante dado, se aplica un método para ir de una configuración e_i a e_j con una probabilidad de transición $P(e_i \rightarrow e_j)$. Un criterio para llevar a cabo un cambio de estado, como el cambio de posición de una partícula, es usando el criterio de Metrópolis,

en el que la probabilidad de aceptar un cambio $P^{acceptar}(e_i \rightarrow e_j)$ es [21, 23]:

$$P^{acceptar}(e_i \rightarrow e_j) = \min \left[1, \frac{P(e_j)}{P(e_i)} \right]. \quad (2.13)$$

Así, para realizar el movimiento de una partícula (sin cambiar N), solo se cambia la posición y la probabilidad de aceptación depende únicamente de la diferencia de energía entre el estado nuevo y el viejo, lo que se representa con:

$$P^{acceptar}(e_i \rightarrow e_j) = \min [1, \exp\{-\beta(U(e_j) - U(e_i))\}]. \quad (2.14)$$

La inserción de una partícula ($N \rightarrow N + 1$) se refiere a introducir una nueva partícula aleatoriamente en el sistema. La probabilidad del nuevo estado incluye el nuevo número de partículas $N + 1$, así como la energía del sistema con esa partícula extra:

$$P^{acceptar}(e_i \rightarrow e_j) = \min \left[1, \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3(N+1)} \exp\{-\beta(U(e_j) - U(e_i))\} \right]. \quad (2.15)$$

La eliminación de una partícula ($N \rightarrow N - 1$) se efectúa cuando se remueve una partícula al azar, esto es:

$$P^{acceptar}(e_i \rightarrow e_j) = \min \left[1, \frac{\Lambda^3 N}{e^{\beta\mu}} \exp\{-\beta(U(e_j) - U(e_i))\} \right]. \quad (2.16)$$

2.6. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular (DM) es un método computacional que permite estudiar las propiedades estructurales y dinámicas de la materia. Esencialmente se basa en el seguimiento de la evolución temporal de las posiciones, velocidades y orientaciones de las partículas interactuantes mediante la resolución de las ecuaciones de movimiento de Newton, donde $\mathbf{r}_i(t)$ es el vector de posición de la partícula i en el tiempo t , $\mathbf{F}_i$ es la fuerza que actúa sobre la partícula i en ese instante, y m_i es la masa de dicha partícula [24, 23].

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \quad (2.17)$$

El primer paso consiste en calcular la fuerza que actúa sobre cada partícula, la cual resulta de las interacciones entre todas las partículas del sistema. Luego, se resuelven numéricamente las ecuaciones de movimiento de segundo orden, para obtener las posiciones y velocidades futuras. Para ello, es necesario definir condiciones iniciales, es decir,

posiciones y velocidades al tiempo $t = 0$.

La evolución temporal del sistema se describe en el espacio de fases y se lleva a cabo mediante integradores numéricos con pasos de tiempo finitos, como el algoritmo de Verlet o esquemas de prediccción-corrección. Las trayectorias generadas en DM están definidas por los vectores de posición $\mathbf{r}_i(t)$ y velocidad $\mathbf{v}_i(t)$ de cada partícula, los cuales también determinan propiedades macroscópicas como la temperatura y la energía cinética.

La simulación comienza con una configuración inicial en una celda finita, donde a cada partícula se le asigna una velocidad de acuerdo con una distribución de Maxwell-Boltzmann, correspondiente a la temperatura deseada. El algoritmo de Verlet, derivado de la expansión en serie de Taylor, se emplea frecuentemente por su simplicidad y estabilidad numérica para actualizar las posiciones en función del tiempo [25].

En este algoritmo, la posición r_i se expande utilizando incrementos $+\Delta$ y $-\Delta$, y las ecuaciones resultantes se suman, obteniéndose:

$$r_i(t + \Delta) = r_i(t) - r_i(t - \Delta) + a_i(t)\Delta^2 + \dots \quad (2.18)$$

Las velocidades se determinan posteriormente mediante derivadas temporales numéricas de las coordenadas de posición:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta) - r_i(t - \Delta)}{2\Delta} \quad (2.19)$$

Una vez conocidas las trayectorias de las partículas de nuestro sistema y usando las leyes de la mecánica clásica, podemos calcular propiedades macroscópicas.

2.6.1. Movimiento browniano y autodifusión

Albert Einstein [26] fue el primero en demostrar usando la teoría cinético-molecular del calor, que las partículas microscópicas pero visibles que se encuentran suspendidas en líquidos realizan movimientos aleatorios debido a colisiones moleculares impulsadas por el calor de tal forma que estos movimientos pueden ser observados en el microscopio. Este fenómeno es conocido como *movimiento browniano*. Véase la figura 2.7. Fue de especial importancia este trabajo ya que sienta las bases de la Mecánica Estadística y el cálculo de propiedades termodinámicas a partir de la dinámica del sistema microscópico.

Einstein abordó el problema del movimiento browniano considerando el efecto acumulativo de las colisiones sucesivas entre la partícula y las moléculas del fluido, las cuales inducen saltos pequeños y aleatorios que obedecen la distribución de velocidades de Maxwell-

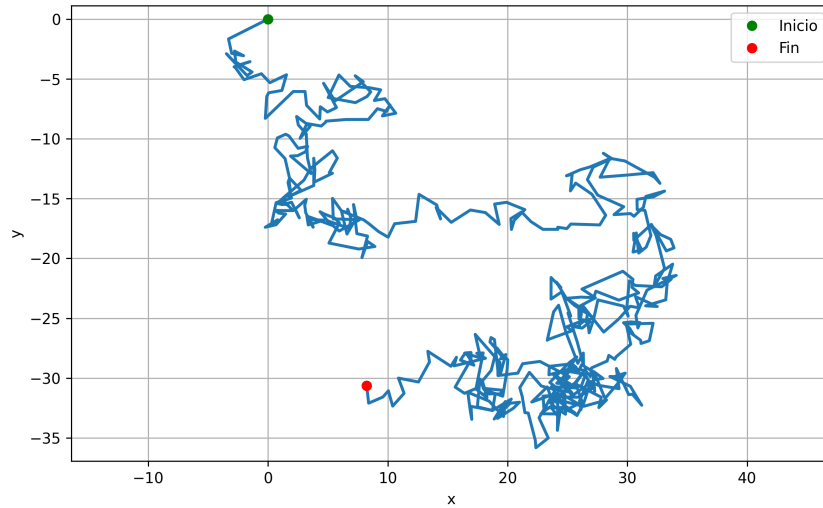


Figura 2.7: Trayectoria de una partícula browniana. El movimiento browniano es macroscópicamente insignificante en segundos, pero acumulativamente observable en escalas de minutos u horas.

Boltzmann. A partir de este modelo estocástico, formuló una ecuación diferencial para describir la evolución temporal de la distribución de probabilidad del desplazamiento en una dimensión [27]. La solución de esta ecuación de difusión revela que el desplazamiento cuadrático medio (DCM) de una partícula browniana crece linealmente con el tiempo de acuerdo a

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{N} \frac{t}{3\pi\kappa P}. \quad (2.20)$$

Es a partir de la ecuación de distribución de equilibrio que se obtiene la expresión para el *coeficiente de difusión*

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\kappa P} \quad (2.21)$$

donde R es la constante de los gases ideales, T la temperatura absoluta, N el número de Avogadro, κ el coeficiente de viscosidad del fluido y P el radio de las partículas esféricas.

Aunque la teoría del movimiento browniano desarrollada por Einstein y Smoluchowski concordaba con los resultados experimentales, su enfoque estadístico, basado en la difusión, parecía alejarse del tratamiento dinámico clásico de tipo newtoniano. En 1908, Langevin introdujo una perspectiva complementaria al formular una ecuación de movimiento para la partícula browniana que incorpora explícitamente fuerzas aleatorias, estableciendo así las bases de una descripción estocástica del movimiento.

La ecuación de Langevin, expresada como [28]

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\zeta\mathbf{v} + \mathbf{F}_r, \quad (2.22)$$

modela el movimiento de las partículas brownianas suspendidas en un fluido como debido

a la adición de dos fuerzas: una fuerza disipativa viscosa ($-\zeta \mathbf{v}$) que es débil y variante; y una fuerza aleatoria ($\mathbf{F}_r$) que varía rápidamente debido a las fluctuaciones térmicas de las moléculas solventes.

La integral de la *función de autocorrelación de velocidades*² está relacionada con el crecimiento del desplazamiento cuadrático medio, lo que proporciona otra expresión para el coeficiente de fricción:

$$\zeta = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' \frac{d}{dt'} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle, \quad (2.23)$$

donde el vector de desplazamiento $\Delta \mathbf{r}(t)$ se define como:

$$\Delta \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t dt' \mathbf{v}(t'). \quad (2.24)$$

Suponiendo que el desplazamiento cuadrático medio crece linealmente con el tiempo, en el límite de tiempos largos, el coeficiente de difusión puede calcularse como [29, 30]:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \mathbf{r}(t)^2 \rangle}{t}. \quad (2.25)$$

Cabe destacar que estas expresiones sobre la difusividad definen propiedades de transporte para sistemas en equilibrio. La ecuación de Langevin describe el movimiento browniano irregular de partículas en un sistema en equilibrio y el *coeficiente de autodifusión* D caracteriza el paseo aleatorio que ejecuta una partícula en este sistema.

2.7. Difusión en medios porosos

La cinética de adsorción y desorción en los adsorbentes porosos depende de que tan rápido llega el fluido al sitio de adsorción. Esto ocurre gracias a la difusión, que es el transporte aleatorio de las moléculas a través de los poros debido a gradientes de potencial químico. Así, es posible modelar el transporte de las partículas con la ley de Fick:

$$J = -D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.26)$$

²Para $\mathbf{v}(t)$ la velocidad de una partícula en el tiempo t , la función de autocorrelación de la velocidad en equilibrio, $Z(t)$, se define como

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$$

En equilibrio térmico, el coeficiente de fricción ζ está relacionado con $Z(t)$ mediante:

$$\zeta = \frac{m}{k_B T} \int_0^\infty Z(t) dt$$

donde c es la concentración, x la distancia en una dimensión y $D(c)$ es la constante de difusividad que en general puede ser dependiente de la concentración.

La difusión en medios porosos puede estar gobernada por diversos mecanismos, cuya predominancia depende de factores como el tamaño de los poros, la concentración del adsorbato, las interacciones molécula-superficie y las condiciones termodinámicas (temperatura y presión). Un mismo material puede presentar múltiples regímenes de difusión. Entre los principales mecanismos reportados [31, 32] se encuentran:

- **Difusión molecular.** Ocurre cuando la resistencia al flujo surge de las colisiones entre las moléculas en difusión. Es el mecanismo de transporte predominante en macroporos si la trayectoria libre media del gas (distancia media recorrida entre colisiones moleculares) es pequeña comparada con el diámetro del poro. Entonces la difusividad en el macroporo será:

$$D_p = \frac{D_{AB}}{\tau} \quad (2.27)$$

donde τ es la 'tortuosidad del poro' y D_{AB} es la difusividad molecular³, que para gases binarios se calcula con la ecuación de Chapman-Enskog⁴.

- **Difusión de Knudsen.** Cuando el tamaño de las moléculas que se difunden y el diámetro de poro son del mismo orden de magnitud, las moléculas colisionan con las paredes de los poros con más frecuencia de lo que colisionan con otras moléculas. Este tipo de transporte será dominante si la trayectoria libre media del gas es mayor que el diámetro del poro⁵. El coeficiente de difusión de Knudsen está dado por

$$D_K = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

donde T es la temperatura, R la constante de los gases ideales, M la masa molar de la molécula en difusión y r el radio medio del poro.

- **Difusión superficial.** Ocurre cuando las moléculas de gas se adsorben en las pa-

³La difusividad experimental a 293.2 y 1 atm de los gases N₂-O₂ es $D = 0,220 \text{ cm}^2/\text{s}$.

⁴La ecuación de Chapman-Enskog define la difusividad del gas A en el gas B como:

$$D_{AB} = \frac{0,001587 T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

donde M_A y M_B son los pesos moleculares, P es la presión total en atmósferas, $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$ es el diámetro de colisión según el potencial de Lennard-Jones, expresado en Ångströms, y Ω_D (la integral de colisión) es una función de ε/kT , donde $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$ es la constante de fuerza de Lennard-Jones y k es la constante de Boltzmann.

⁵Esta relación de distancias se define como un número adimensional, el número de Knudsen $K_n = \frac{l}{d}$ en el cual l es la trayectoria libre media y d el diámetro del poro.

redes de los poros sólidos. En los procesos de fisisorción, los solutos adsorbidos son altamente móviles. Aunque la movilidad de la fase adsorbida será mucho menor que la de la fase gaseosa, cuando el espesor de la capa adsorbida es apreciable, será una contribución significativa al flujo total.

- **Difusión por condensación capilar.** Mientras que la difusión de Knudsen y la difusión en superficie normalmente solo involucran gases, la condensación capilar implica la conversión de un gas en un líquido. Una vez que ocurre la condensación, el transporte se realiza mediante una combinación de difusión y convección a través del poro.
- **Difusión por efecto de tamizado molecular.** Ocurre cuando tanto el soluto como el disolvente son de un tamaño comparable al del poro. Las moléculas pequeñas pasan a través de los poros, pero las moléculas grandes son retenidas. Este fenómeno suele presentarse en, por ejemplo, los alcanos lineales y ramificados en zeolitas.

Ya que las moléculas de N_2 y O_2 son pequeñas pero ambas entran perfectamente a través de los microporos de la zeolita FAU, la difusión de estas especies, a temperaturas y presiones cercanas a la atmosférica, ocurre en la forma de 'difusión de Knudsen' y como 'difusión superficial'. El efecto de difusión por condensación capilar suele ocurrir y ser importante a bajas temperaturas con presiones moderadas a altas. Tal es el caso del nitrógeno a 77 K y presión próxima a 1 bar.

2.8. Cinética de adsorción en sistemas batch

Ya que la velocidad de fisisorción en una superficie suele ser elevada, en adsorbentes porosos la velocidad de adsorción siempre está controlada por las *resistencia a la transferencia de masa o calor*.

Muchos adsorbentes comerciales están formados por pequeños cristales microporosos aglomerados en gránulos macroporosos. Presentan dos resistencias difusionales: la *resistencia difusional microporosa* de los cristales y la *resistencia difusional macroporosa* del gránulo.

2.8.1. Difusión microporosa en un cristal

El caso más sencillo de analizar es el de una única partícula adsorbente microporosa, como un cristal de zeolita, expuesta a un cambio escalonado en la concentración del adsorbato en su superficie externa en el tiempo inicial. Se asume que la transferencia de calor es lo

suficientemente rápida en relación con la velocidad de sorción, de modo que los gradientes de temperatura dentro de la partícula pueden considerarse despreciables.

Para la mayoría de geometrías de partículas, la representación como esfera equivalente constituye una aproximación válida, permitiendo describir el transporte mediante la ecuación de difusión en coordenadas esféricas [1, 32]:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right). \quad (2.28)$$

Cuando la difusividad (D_c) es constante, esta ecuación se simplifica a:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right), \quad (2.29)$$

donde r representa la distancia radial, r_c es el diámetro de la partícula y $q(r, t)$ es la *concentración en la fase adsorbida* dependiente de la coordenada radial y el tiempo t .

Cuando la captación de adsorbato es pequeña comparada con la cantidad total introducida al sistema, la concentración ambiental permanece constante tras el cambio escalonado inicial. Las condiciones iniciales y de contorno son:

$$q(r, 0) = q_{inicial}, \quad q(r_c, t) = q_{exterior}, \quad \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0. \quad (2.30)$$

2.8.2. Difusión macroporosa en un pellet

En un pellet adsorbente, la velocidad de adsorción puede estar controlada por difusión microporosa, difusión macroporosa o por una combinación de ambas resistencias. Si predomina la resistencia microporosa, la concentración a través del pellet es esencialmente uniforme y la velocidad de sorción debería ser independiente del tamaño total de la partícula. Bajo estas condiciones, el sistema puede considerarse simplemente como un conjunto de micropartículas idénticas, y las curvas de adsorción pueden analizarse de la misma manera que para un microcristal aislado. Por otro lado, si predomina la resistencia macroporosa, la concentración dentro de una micropartícula individual será uniforme, pero existirá un perfil de concentración a través de la macropartícula, y por lo tanto la velocidad de adsorción dependerá del tamaño total de la partícula. Para derivar una expresión de la curva de adsorción en tal sistema, asumimos equilibrio local entre la fase adsorbida y la fase fluida dentro del macroporo en cualquier posición radial específica.

La ecuación de difusión para un sistema controlado por macroporos puede obtenerse mediante un balance de masa diferencial en un elemento esférico [32]:

$$(1 - \epsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \epsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} = \epsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right), \quad (2.31)$$

con R la distancia radial del pellet, ϵ_p la porosidad, $q(t)$ es la cantidad adsorbida de gas y $c(R, t)$ la concentración de gas en el pellet. Hemos considerado la difusividad macroporosa D_p como independiente de la concentración c , lo que generalmente es una buena aproximación. Si para la misma temperatura T la cantidad de gas adsorbido (q) es proporcional a la concentración de la fase gaseosa ($q = Kc$), esta ecuación puede expresarse como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\epsilon_p D_p}{\epsilon_p + (1 - \epsilon_p)K} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right). \quad (2.32)$$

Esta expresión es idéntica a la ecuación 2.29, con la diferencia de que D_c se reemplaza por la difusividad macroporosa efectiva $\epsilon_p D_p / [1 + (1 - \epsilon_p)K]$. Las condiciones iniciales y de contorno para un cambio escalonado en la concentración superficial del gas en el tiempo inicial son similares a la ecuación 2.30):

$$\begin{aligned} c(R, 0) &= c_{inicial}, & q(R, 0) &= q_{inicial}; \\ c(R_p, t) &= c_{ext}, & q(R_p, t) &= q_{ext}; \\ \left(\frac{\partial c}{\partial R} \right)_{R=0} &= \left(\frac{\partial q}{\partial R} \right)_{R=0} = 0. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Por lo tanto, las soluciones serán idénticas, con D_c/r_c^2 reemplazado por $(D_p/R_p^2)/[1 + (1 - \epsilon_p)K/\epsilon_p]$, la constante de tiempo difusional efectiva.

Capítulo 3

Metodología

En esta sección se detallan los aspectos correspondientes a la metodología experimental empleada en este trabajo. Primero, se realizó la modificación del material adsorbente mediante intercambio con diferentes iones metálicos. Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización del material utilizando diversas técnicas para determinar sus propiedades. Finalmente, se efectuó un estudio computacional comparativo para evaluar la capacidad de adsorción de los gases oxígeno y nitrógeno. A continuación, se detalla el procedimiento seguido en cada etapa del estudio.

3.1. Funcionalización de la zeolita tipo X

La zeolita tipo X, originalmente constituida por iones Na^+ , se modificó mediante intercambio iónico con Mg^{2+} , Li^+ , Ba^{2+} , K^+ y Ca^{2+} . Para ello, se prepararon cinco soluciones iónicas utilizando los reactivos especificados en la Tabla 3.1. Las cantidades indicadas de cada reactivo se disolvieron en agua desionizada para obtener una concentración iónica de 1.5 M y 3 M para los iones monovalentes y divalentes, respectivamente. Luego se agregó 36.8 g de zeolita X a cada solución. El proceso de intercambio se llevó a cabo sin agitación durante 24 horas a temperatura de 60 °C. Finalizado este tiempo, la solución iónica se decanta y se renueva. Este proceso se repite tres veces para asegurar que el intercambio iónico sea efectivo. Finalmente, la zeolita se filtra y lava con agua desionizada y se seca en horno por 30 minutos a 200°C.

Tabla 3.1: Cantidad de reactivos empleados en el proceso de intercambio de la zeolita X sódica con diferentes cationes.

Ion	Con-cent.(M)	Reactivo	Cantidad	Vol de aforo (mL H ₂ O)
Mg ²⁺	1.5	Nitrato de magnesio	192.3 g	500
Li ⁺	3	Carbonato de litio HCl 37 %	55.46 g 125 mL	500
Ba ²⁺	1.5	Carbonato de bario HCl 37 %	148.01 g 125 mL	500
K ⁺	3	Carbonato de potasio	103.65 g	500
Ca ²⁺	1.5	Nitrato de calcio	177.11 g	500

3.2. Caracterización de la zeolita tipo X

La caracterización exhaustiva de las zeolitas tipo X (modificadas y sin modificar) se realizó mediante un conjunto de técnicas analíticas para determinar sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y vibracionales.

La identificación de fases cristalinas se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro INEL Equinox 2000 con radiación CoK α (30 kV, 20 mA), donde los patrones obtenidos se analizaron con el software ICDD PDF-4+ 2019 (v4.19.0.1) para la identificación de las fases presentes. Complementariamente, la morfología y composición elemental se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL IT-300 acoplado a un detector EDX Oxford Instruments X-MAX, permitiendo cuantificar la relación Si/Al y la distribución elemental a escala micrométrica.

Las propiedades texturales se evaluaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un analizador Quantachrome Nova Series. Las muestras (100-170 mg) se desgasificaron previamente a 150°C durante 6 horas, siguiendo los protocolos establecidos por Lowell [33]. Las mediciones se realizaron en el rango de 7 a 79 kPa con tiempos de equilibrio de 60 segundos para ambos procesos. Los datos obtenidos se analizaron mediante los métodos BET (área superficial), t-plot (área mesoporosa) y BJH (distribución de tamaño de poros), determinándose adicionalmente el volumen poroso total a $P/P_0 = 0.99$.

Para las muestras específicas de NaX y MgX, se realizaron estudios detallados de adsorción a bajas presiones (0.00014-101 kPa) utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 (V3.04, Serie #1029). Previo al análisis, las muestras (80 mg) se sometieron a un protocolo de desgasificación: 8 horas a 150°C en estación externa seguido de 3 horas adicionales

in situ. Estos datos experimentales se contrastaron con simulaciones computacionales mediante métodos Monte Carlo en el ensamble gran canónico.

La caracterización vibracional se completó mediante espectroscopía FT-IR en un espectrómetro PerkinElmer Spectrum GX (4000-400 cm^{-1}), utilizando pastillas de KBr con una relación másica 1:100 (zeolita:KBr). Este análisis permitió identificar los modos vibracionales característicos de los tetraedros SiO_4 y AlO_4 , así como las bandas asociadas a grupos hidroxilos y agua adsorbida.

3.3. Estudio computacional

3.3.1. Método Monte Carlo Gran Canónico

Se obtuvieron las isothermas de adsorción monocomponente (N_2 y O_2) y de la mezcla binaria N_2/O_2 ; además se calcularon la distribución de tamaño de poro y el área superficial de las zeolitas tipo FAU funcionalizadas con diferentes iones.

Las simulaciones se realizaron con RASPA [20] (versión 2.048), que es un paquete de software especializado en la modelación de procesos de adsorción y difusión de gases en materiales nanoporosos.

La simulación se realizó en base a la estructura tipo FAU reportada previamente en la literatura (véase el Apéndice A). Los cationes extra-framework (Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Ba^{2+} , K^+ y Ca^{2+}) se añadieron de manera que compensen la carga negativa de la estructura, tanto de manera fija como permitiendo su libre movimiento.

La descripción y cálculo de las propiedades macroscópica del sistema gas-zeolita se realizó en base a los principios de la Mecánica Estadística dentro del ensamble gran canónico, en el que se considera que el sistema está en equilibrio térmico y que puede intercambiar partículas con el ambiente. Las propiedades macroscópicas temperatura (T), volumen (V), y el potencial químico de las partículas (μ) del sistema se mantienen constantes. Los cálculos computacionales para la obtención de las isothermas de adsorción se llevaron a cabo mediante el método Monte Carlo Gran Canónico (MCGC).

Las interacciones intermoleculares *adsorbato-adsorbato* y *zeolita-adsorbato* se modelaron con los potenciales de Lennard-Jones y Coulomb. Las contribuciones de largo alcance a la energía potencial electrostática se calcularon con el método de Ewald (sección 2.4.3).

En el caso de los átomos de zeolita (Si , Al , O y O_a) y los gases N_2 y O_2 se empleó el campo de fuerzas de Vujic *et al.* [14] (Tabla 3.2). Se eligió este campo de fuerzas ya que ha mostrado alta predictibilidad de las isothermas en zeolitas puras de sílice para gases

como CO₂, N₂, O₂ y Ar en un amplio rango de temperaturas (algunas entre 308-393 K), aunque en un rango limitado de presiones (0-1 bar).

Para los cationes Na, Li, K, Ca, Mg y Ba se ajustaron nuevos parámetros de Lennard-Jones. Se determinaron de manera empírica a partir de la comparación entre las isothermas simuladas y experimentales. Este campo se considera altamente transferible por su simplicidad y por el uso de las reglas de mezcla de Lorentz-Berthelot (sección 2.4.3). Los parámetros ajustados se muestran en la Tabla 3.2.

La zeolita se modeló como una red rígida, mientras que los cationes se trataron como fijos y móviles, dado que diversas investigaciones indican que su desplazamiento ocurre durante la adsorción. Los enlaces de las moléculas de N₂ y O₂ se trataron como rígidos, ya que pruebas preliminares mostraron que su flexibilidad ejerce un efecto mínimo sobre la adsorción. El sistema simulado comprendió de $1 \times 1 \times 1$ celdas unitarias.

El potencial químico μ es calculado por el software a partir de las presiones y la ecuación de estado de Peng-Robinson¹. La presión de las isothermas se estableció en el intervalo de 1-30 bar a temperaturas cuasi-ambientales (288, 298, 303 K).

Es importante mencionar que la evaluación de energía y fuerza solo ocurre dentro de la distancia de corte (*cut-off distance*) [21]. La distancia de corte para las interacciones de Lennard-Jones y Coulomb fue de 12.0 Å; el potencial fue truncado sin desplazamiento (*unshifted*). Es posible estimar la energía que se omite (llamada 'corrección de cola', o *tail correction*). La corrección de cola se aplicó en ambos potenciales. A diferencia de otros estudios, se consideran las interacciones zeolita-adsorbato a través de todos los átomos de la zeolita, sin omitir el aluminio y silicio. Las simulaciones se realizaron durante 10^3 ciclos de iniciación y 3×10^3 ciclos de producción.

3.4. Simulaciones de Dinámica Molecular

Para evaluar la difusividad de N₂ y O₂ en las zeolitas FAU se analizaron las trayectorias obtenidas por dinámica molecular (DM) con RASPA. Cada simulación incluyó una mezcla en equilibrio de ambos gases dentro de una supercelda $2 \times 2 \times 2$ de la estructura FAU que contenía iones Na⁺ y Li⁺. Se realizaron 10^5 ciclos de producción precedidos por

¹La fugacidad $f = \phi(P, T)P$ representa la presión efectiva de un gas se desvía del comportamiento ideal. Se calcula a partir de la presión externa P y la ecuación de estado de Peng-Robinson ϕ . Luego, el potencial químico de un gas real es calculado con

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right),$$

donde $P^\circ = 1$ bar.

Tabla 3.2: Parámetros del campo de fuerzas empleado en la simulación.

Molécula	Especie	Descripción	ϵ/κ_b (K)	σ (Å)	q (e)
Zeolita	Si_z	Silicio en zeolitas	31.98	2.97	+1.413
	Al_z	Aluminio en zeolitas	24.0	3.14	+1.072
	O_z	Oxígeno en zeolitas (-Si-O-Si-)	52.0	3.011	-0.7065
	Oa_z	Oxígeno en zeolitas (-Al-O-Si-)	55.04	3.011	-0.87125
	Na	Na ⁺	60.0	2.575	+1.0
	Li	Li ⁺	83.0	1.62	+1.0
	K	K ⁺	55.0	2.95	+1.0
	Ca	Ca ²⁺	91.0	2.60	+2.0
	Ba	Ba ²⁺	138.0	3.10	+2.0
	Mg	Mg ²⁺	75.0	2.50	+2.0
N ₂	N_n2	Átomo de nitrógeno en N ₂	36.4	3.32	-0.482
	N_cent	Carga central sin masa	-	-	+0.964
O ₂	O_o2	Átomo de oxígeno en O ₂	50.7273	3.05	-0.112
	O_cent	Carga central sin masa	-	-	+0.224

2×10^3 ciclos de inicialización y 4×10^3 de equilibración, con un paso de integración de 0.002 ps.

La temperatura se mantuvo fija en 303 K empleando condiciones de contorno periódicas. Se usaron radios de corte de 12.0 Å y 9.0 Å para los potenciales de Lennard–Jones y Coulomb, respectivamente. Se aplicó el campo de fuerza utilizado previamente en el estudio Monte Carlo.

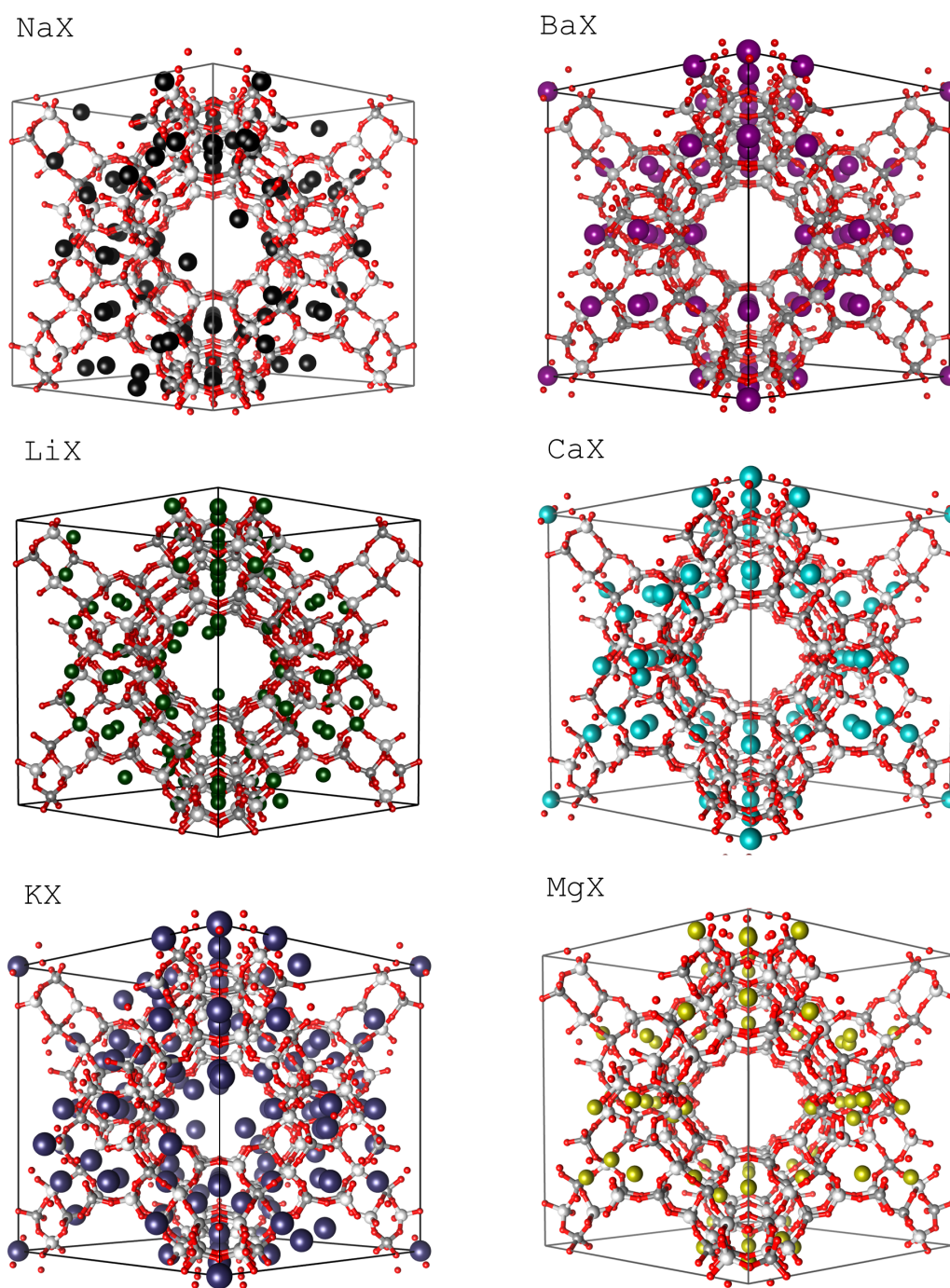


Figura 3.1: Estructuras de zeolita FAU del tipo X (relación Si/Al=1) con diferentes cationes de compensación. Las posiciones atómicas se generaron en base a los archivos CIF del Apéndice A.

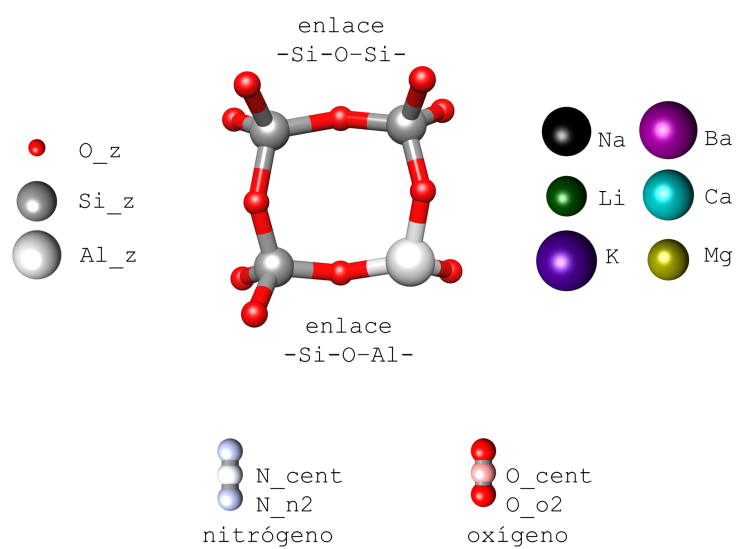


Figura 3.2: Descripción atómica de la zeolita, sus cationes y los gases nitrógeno y oxígeno.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Zeolita tipo X: caracterización

Se presenta la caracterización de la zeolita comercial tipo X (NaX) adquirida, un material adsorbente de aluminosilicato. Se identificó el tipo de zeolita presente mediante DRX; la exploración morfológica y microanálisis de granos con MEB-EDS; identificación de bandas vibracionales mediante FT-IR y estimación de propiedades porosimétricas mediante adsorción de N_2 a 77 K.

4.1.1. Análisis de fases con DRX

De acuerdo al análisis del patrón de difracción, la fase identificada corresponde con una zeolita tipo FAU. La zeolita denominada Na-X con composición $Na_{88}Al_{88}Si_{104}O_{384}$ reportada por Olson [12] se ha tomado como referencia (Figura 4.1). Como puede observarse, la zeolita comercial adquirida muestra un alto grado de cristalinidad.

La ecuación de Scherrer es ampliamente usada para estimar el tamaño de los cristalitos a partir del patrón de difracción experimental. Proporciona el tamaño del dominio cristalino (D) a partir de la anchura del pico a la mitad de su altura (β) en un ángulo (θ). La constante de Scherrer, κ , se considera normalmente 0.91. La longitud de onda (λ) es una constante que depende de la fuente de rayos X utilizada.

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4.1)$$

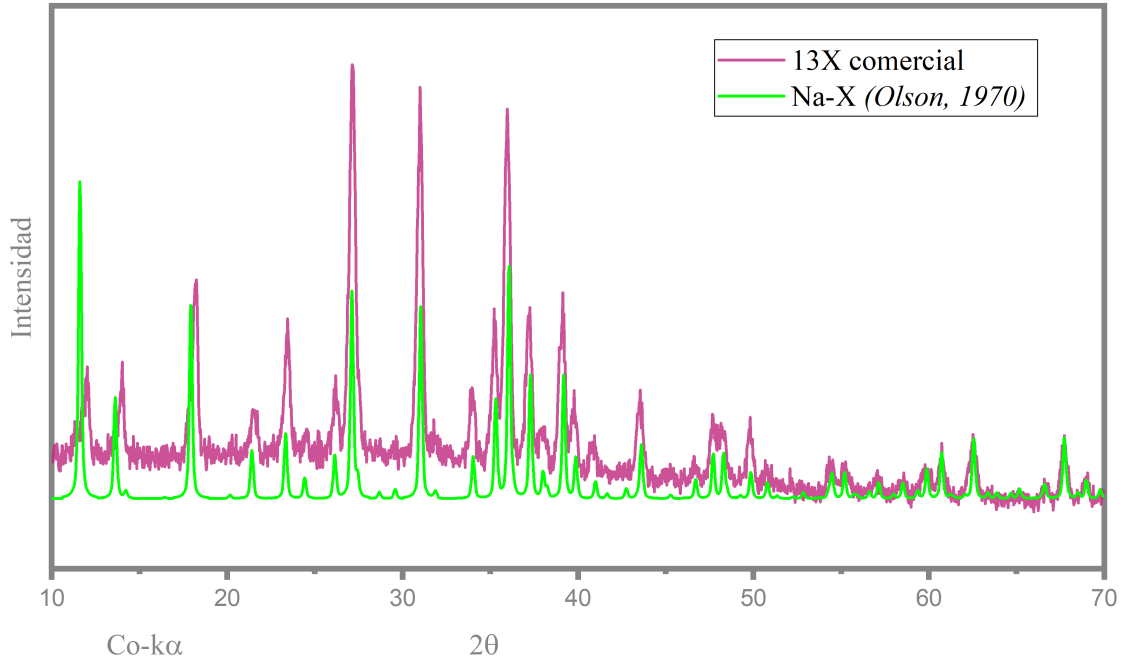


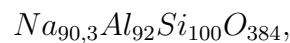
Figura 4.1: Difractogramas de zeolita 13X comercial y zeolita Na-X (FAU).

Los 20 picos más intensos del patrón experimental se evaluaron de manera independiente para obtener el tamaño promedio de dominio cristalino:

$$D = 26.1 \pm 4.3 \quad (nm)$$

4.1.2. Análisis morfológico y microanálisis con MEB-EDX

El estudio por MEB muestra que la morfología de grano es semi-esférica con diámetros de partícula uniformes (Figura 4.2). La composición elemental de los puntos de análisis (átomos por celda unitaria) se presenta en la Tabla 4.1. En base a estos datos, la composición química promedio de la zeolita X comercial (NaX), basada en la celda unitaria de 384 oxígenos de la FAU [12], es:



con una relación Si/Al de 1.09, que es propia de las zeolitas de baja sílice típicamente utilizadas en proceso de separación y adsorción de gases.

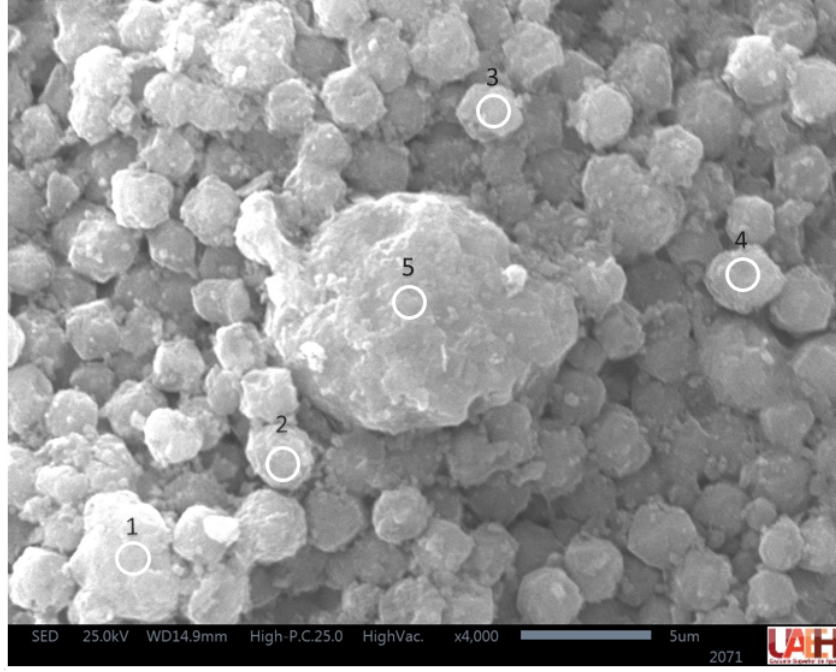


Figura 4.2: Imágen por MEB de zeolita X comercial y puntos de microanálisis elemental EDX.

4.1.3. Análisis de tamaño de grano

Se eligió la distribución logarítmica-normal para representar los datos del tamaño de grano observado por MEB (Figura 4.3). La frecuencia (f) del tamaño de grano es:

$$f = f_{max} \frac{\exp\left\{-\frac{(\ln X - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\}}{X}, \quad (4.2)$$

donde μ y σ son la media y desviación estándar de $\ln X$; f_{max} es la frecuencia máxima. La media y desviación estándar de X están dados por:

$$\mu_X = \exp\{\mu + \sigma^2\}, \quad (4.3)$$

$$\sigma_X = \sqrt{(\exp\{\sigma^2 - 1\})(\exp(2\mu + \sigma^2))} \quad (4.4)$$

Del análisis del tamaño de los granos seleccionados se obtuvo $\mu = 0.8579$ y $\sigma = 0.2769$, que se utilizaron para graficar la función logarítmica-normal (Log-Normal) de la Figura 4.3. Así que, la media y desviación estándar -en micrómetros- del tamaño de grano, X , son: $\mu_X = 2.450$, $\sigma_X = \pm 0.864$.

Tabla 4.1: Microanálisis composicional de zeolita X.

Elemento	Sitio de Análisis				
	1	2	3	4	5
O	384.0	384.0	384.0	384.0	384.0
Na	83.0	90.2	101.8	92.8	83.6
Al	96.2	87.1	89.9	99.3	87.6
Si	95.8	104.9	102.1	92.7	104.4

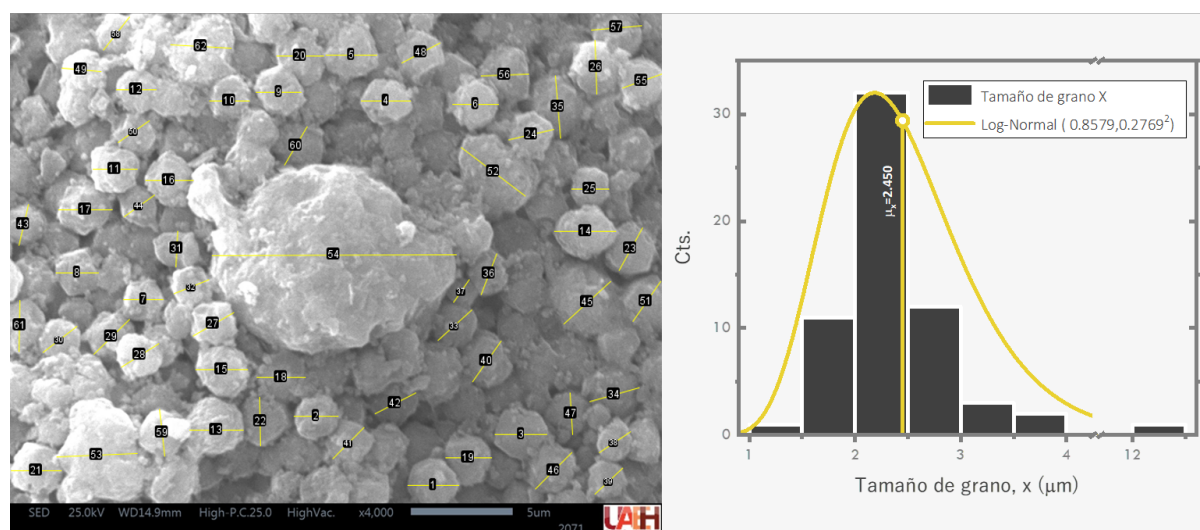


Figura 4.3: Obtención del tamaño de grano, histograma de tamaños de grano (X) (el eje vertical del gráfico corresponde a la cantidad de partículas observadas, *Cts*) y distribución de frecuencias Log-Normal.

4.2. Intercambio con otros iones metálicos

Similar a lo efectuado con la zeolita X comercial (de ahora en adelante referida como NaX), se presenta un análisis comparativo de esta estructura y aquellas obtenidas mediante el método de intercambio iónico expuesto previamente en la metodología.

4.2.1. Análisis por DRX

En la Figura 4.4 se presentan los patrones de difracción experimentales obtenidos para las zeolitas tipo X intercambiadas con Ba^{+2} , Ca^{+2} , K^+ , Li^+ y Mg^{+2} , que denominaremos como BaX, CaX, KX, LiX y MgX, respectivamente. Adicionalmente, se presenta un comparativo con estructuras de zeolitas tipo FAU con composición iónica pura reportadas previamente en la literatura [12, 34, 35, 36, 37, 38].

Como puede observarse, existen cambios en la posición e intensidad experimental de los picos de algunas muestras intercambiadas comparadas contra la zeolita tipo NaX. Tal es el caso de BaX y CaX que, a pesar de presentar varios de los picos distintivos de NaX, existen otros más que desaparecieron o disminuyeron en intensidad, pudiendo deberse a la pérdida de cristalinidad por dealuminización [39] durante el proceso de intercambio, o bien, tan solo a la redistribución de los iones, la cuál ocurre en sitios específicos atendiendo a la naturaleza del catión [11]. Es preciso recordar que ambos elementos presentan masas atómicas y radios grandes comparados con el sodio. Por otra parte, los patrones de difracción de las estructuras MgX, LiX y CaX mantienen un mayor grado de similitud con NaX. En general, la estructura tipo FAU se conserva, aunque presenta modificaciones atribuibles a los cambios en el tamaño de celda provocados por la incorporación de diferentes iones [39].

Es importante señalar que existen diferencias entre el patrón experimental y los patrones de referencia, ya que estos últimos corresponden a compuestos con una única especie iónica. En cambio, en los patrones experimentales no se completó el intercambio iónico, por lo que la estructura resultante está conformada por una mezcla de iones sodio y K, Ca, Mg, Li o Ba en distintas proporciones, como se detallará más adelante en la Sección 4.2.2.

4.2.2. Análisis por MEB-EDX

Con objeto de conocer el grado de intercambio de cada nueva estructura con su respectivo catión, se efectuó el análisis composicional de las muestras usando la técnica MEB-EDX. Los resultados se presentan en la Tabla 4.2.

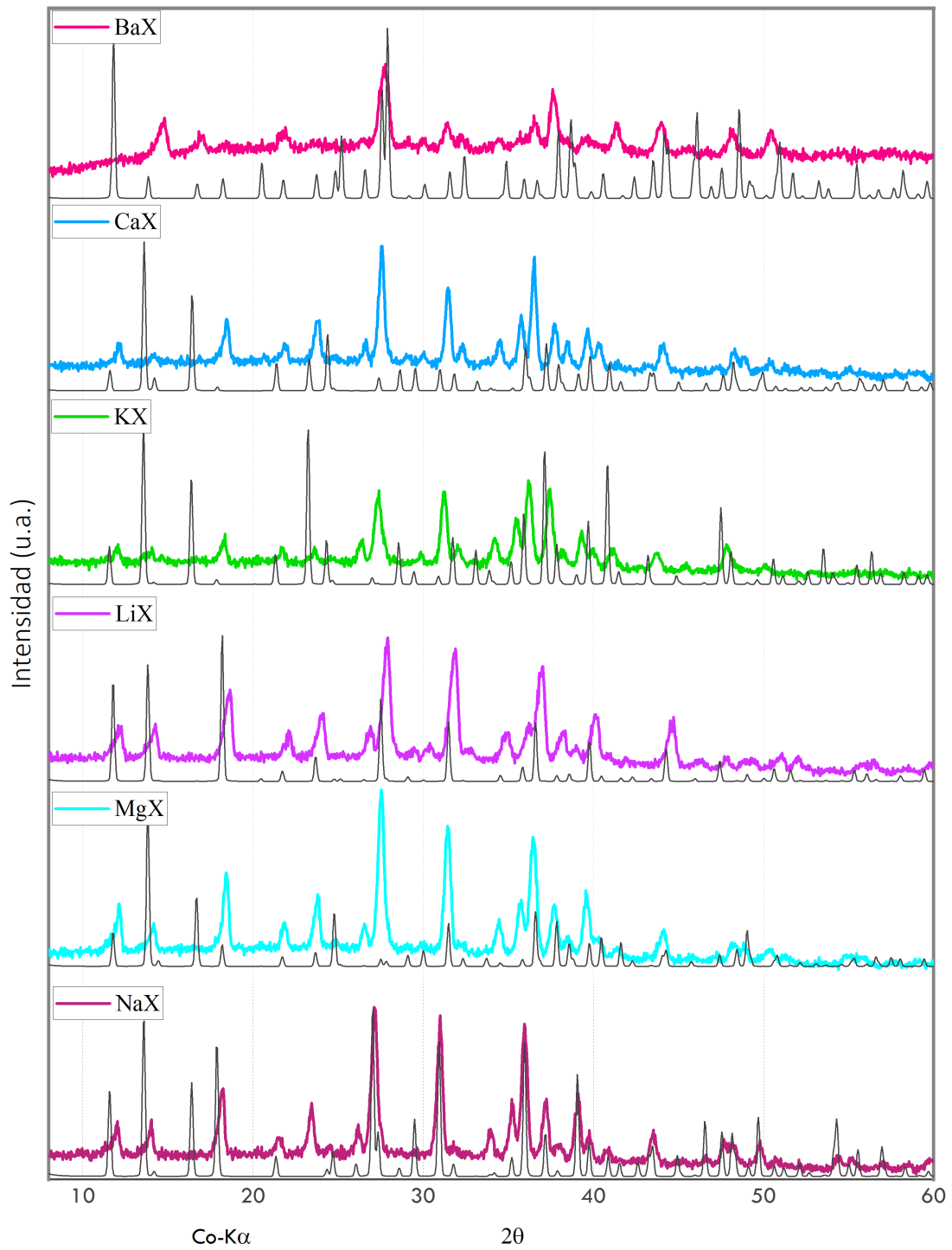


Figura 4.4: Patrón de difracción experimental de la zeolita X intercambiada con diferentes cationes metálicos y su comparativo con las estructuras monoiónicas BaX [34], CaX [35], KX [36], LiX [37] y MgX [38] previamente publicadas.

Contrario a lo esperado, todas las zeolitas modificadas presentaron una disminución en la cantidad de aluminio estructural, el cual se produjo durante la etapa de intercambio iónico. Como ejemplo tenemos la zeolita LiX que muestra el mayor grado de dealuminización con una razón Si/Al de 1.50. Este efecto de pérdida de aluminio estructural ha sido observado durante el tratamiento de NaY con soluciones concentradas de nitrato de magnesio [40] o con ácido clorhídrico [41].

Adicional a esto, se observa que el *grado de intercambio* de cada zeolita, medido como el porcentaje de miliequivalentes (meq) intercambiados llegó, como máximo, al 89 % esto en el caso de CaX. La estructura con menor grado de intercambio fue MgX, con tan solo el 64 %. La composición de cada zeolita se presenta en la misma tabla.

Tabla 4.2: Composición de la zeolita X analizada por EDX.

Zeolita	Razón Si/Al	Composición (celda unitaria)	Cationes intercambiados (% meq)					
			Li	Na	Mg	Ca	Ba	K
NaX	1.1	Na _{90,9} [Al _{92,4} Si _{99,6} O ₃₈₄]	-	100	-	-	-	-
LiX	1.5	Li ₆₀ Na _{7,0} Mg _{4,6} K _{1,5} [Al _{77,8} Si _{114,2} O ₃₈₄]	77	9	12	-	-	2
MgX	1.3	Mg _{26,1} Na _{29,2} K _{0,7} [Al ₈₅ Si ₁₀₇ O ₃₈₄]	-	36	64	-	-	1
CaX	1.2	Ca _{34,5} Na _{8,3} K _{0,6} [Al _{86,8} Si _{105,2} O ₃₈₄]	-	11	-	89	-	1
BaX	1.2	Ba _{32,8} Na _{12,9} [Al _{85,8} Si _{106,2} O ₃₈₄]	-	16	-	-	84	-
Prot. LiX	1.0	Li ₉₁ Na _{2,8} Ca _{0,2} Ag ₁ [Al _{95,2} Si _{96,8} O ₃₈₄]	96	3	-	-	-	1 % Ag

4.2.3. Análisis por adsorción de N₂

El método mas común para cuantificar de manera experimental las propiedades relativas el área y volumen de poros es mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K. En la Figura 4.5 se presentan las isotermas de adsorción de N₂ correspondientes a las estructuras BaX, CaX, KX, LiX y NaX.

Como puede observarse, existen diferencias notables respecto a la cantidad de nitrógeno adsorbido (cm³/g) en cada estructura. Una propiedad importante es el *volumen total de poros*, el cual se determina en función del volumen equivalente de nitrógeno líquido adsorbido a la presión máxima alcanzada. Evidentemente, las muestras que presentan el mayor y menor volumen total son NaX y LiX, respectivamente, con aproximadamente 39.27 y 26.32×10^{-2} cm³/g.

Otra propiedad importante es el *área superficial* de poros, la cuál típicamente se calcula mediante la ecuación de BET. Se considera que el área de BET (A_{BET}) incluye tanto el *área de microporos* (A_{micro}) como el *área de mesoporos* (A_{meso}). Las gráficas resultantes del análisis con este método se presentan en la Figura 4.6.

Para el cálculo del *área de mesoporos* (A_{meso}) se empleó el método t. De esta manera, el *área de microporos* (A_{micro}) se obtiene mediante la relación $A_{micro} = A_{BET} - A_{meso}$. En la Figura 4.7 se observan los gráficos de volumen contra espesor de multicapa, t.

Por último, el modelo BJH se utilizó para calcular el *volumen de mesoporos*. En la Figura 4.8 se muestran las curvas de distribución del volumen de poros en un rango de 2 a 100 nm, así como el volumen acumulativo. Los resultados se presentan en la Tabla 4.3.

Aunque diversos estudios han reportado resultados sobre la adsorción de nitrógeno a 77 K en zeolitas tipo X intercambiadas con distintos cationes, las conclusiones suelen ser poco consistentes, ya que las capacidades de adsorción relativas y los volúmenes de microporo reportados varían significativamente entre trabajos. No obstante, en varios estudios comparativos entre LiX, NaX y KX, se observa de manera recurrente que la capacidad de adsorción sigue el orden: LiX > NaX > KX [42, 43, 44]. En el caso de CaX y MgX comparado con NaX los resultados difieren aún más. Existen trabajos donde se reporta una menor capacidad para MgX y CaX [44] o donde NaX se ve superada por MgX [66] o CaX [42], respectivamente. En cuanto al BaX, su capacidad suele ser menor comparado con NaX [65, 60]

Las isotermas de adsorción experimentales de la Figura 4.5 muestran la siguiente tendencia en cuanto al volumen adsorbido: NaX > MgX > CaX > LiX > BaX. Sería esperable una mayor capacidad de adsorción para LiX, según lo reportado en otros estudios; sin embargo, no fue así. Este comportamiento podría atribuirse a un control deficiente de

las condiciones de pretratamiento previo al análisis de adsorción de nitrógeno, ya que es probable la presencia de agua adsorbida, la cual impediría determinar correctamente la capacidad volumétrica de adsorción de cada muestra.

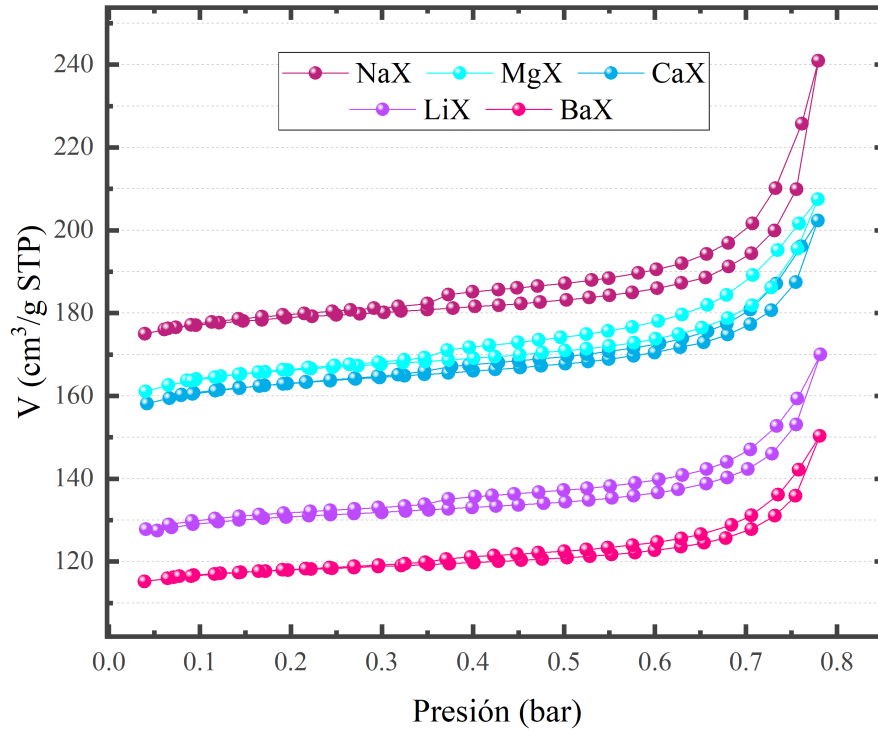


Figura 4.5: Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77 K de la zeolita 13X intercambiada con Ba^{+2} , Ca^{+2} , K^{+} , Li^{+} y Mg^{+2} .

Tabla 4.3: Área superficial y volumen de poro de la zeolita X por adsorción de N_2 .

Muestra	Área Superficial (m^2g^{-1})			Volumen ($\text{cm}^3\text{g}^{-1}\times 10^{-2}$)	
	S(BET)	S(meso)	S(micro)	V(BJH)	V(total)
NaX	517.08	23.85	493.23	11.92	37.29
BaX	338.29	15.67	322.62	6.29	23.27
CaX	469.17	24.74	444.43	8.50	31.31
MgX	470.68	25.18	445.50	8.99	32.11
LiX	382.59	20.03	362.56	7.64	26.32

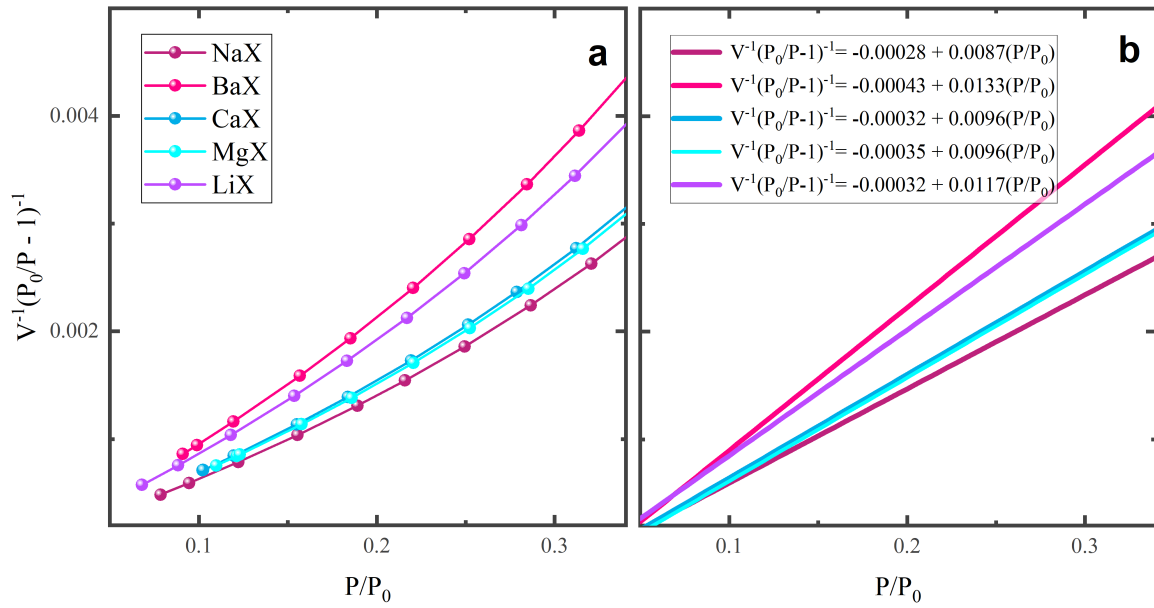


Figura 4.6: a) Análisis de isothermas usando la ecuación de BET y b) ajuste lineal de los puntos.

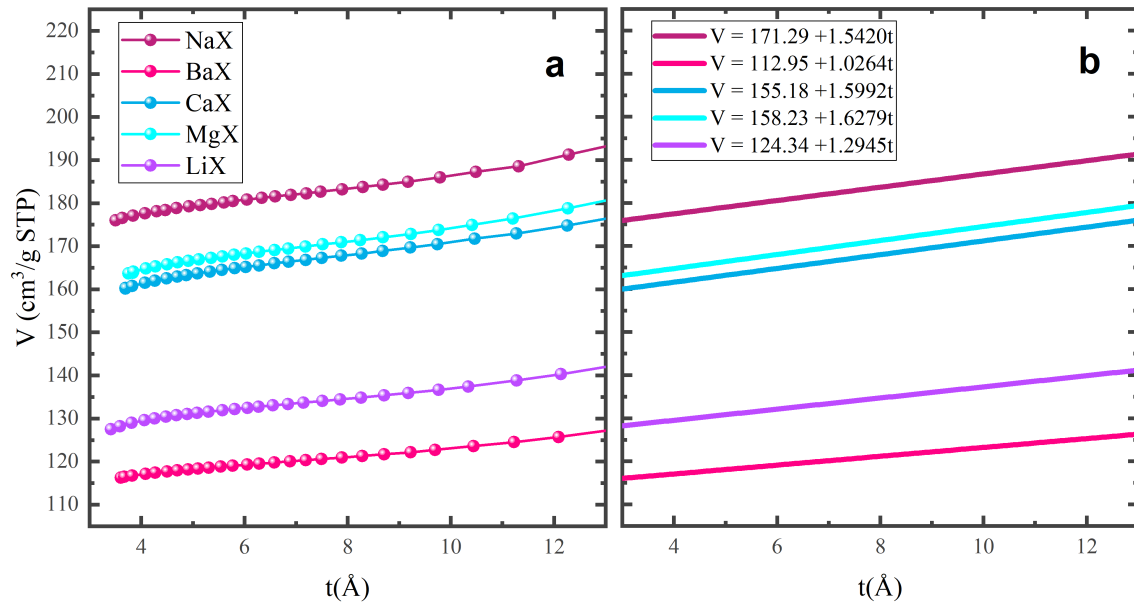


Figura 4.7: a) Análisis de isothermas usando el método- t y b) ajuste lineal de los puntos.

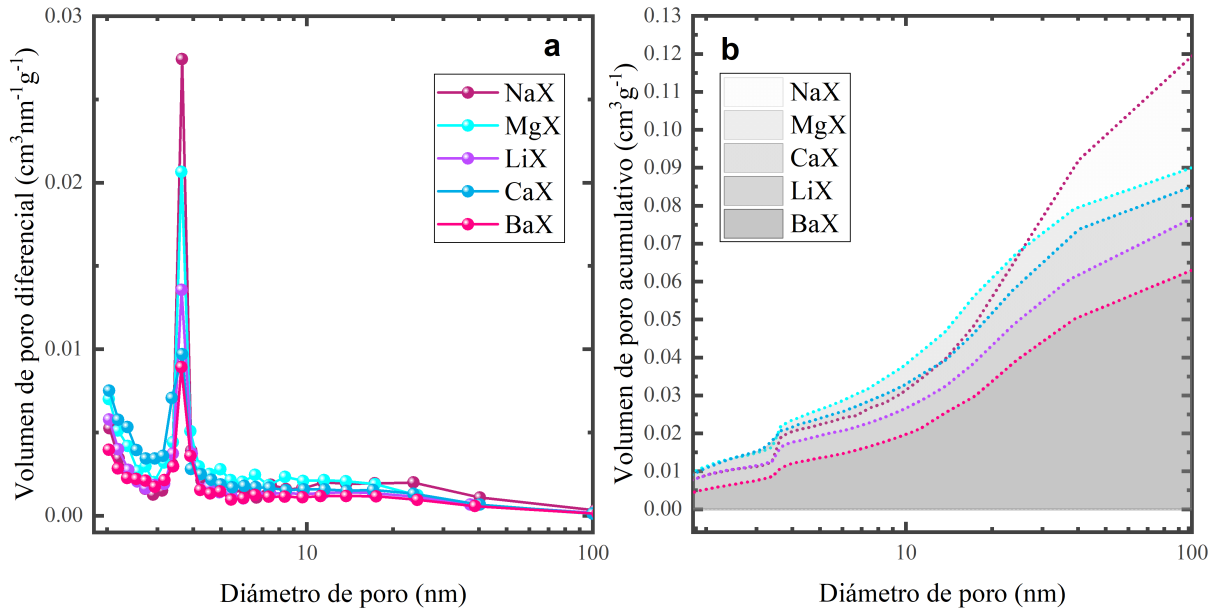


Figura 4.8: a) Análisis de distribución de tamaño de poro diferencial a) y acumulativo b) usando el método BJH.

4.2.4. Análisis por FT-IR

Los espectros FT-IR de las zeolitas se muestran en la Figura 4.9, donde la posición de los picos vibracionales (cm^{-1}) de la zeolita NaX se han señalado con línea punteada. Los espectros vibracionales infrarrojos localizados en la región $3800\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ corresponden al agua adsorbida en la zeolita y a la vibración de estiramiento de grupos hidroxilo (OH) ligados a la superficie [45, 46] mientras que la banda alrededor de $1630\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ se asocia a las vibraciones de deformación de las moléculas de agua [45]. En las muestras de zeolitas intercambiadas con cationes, la amplitud de estas bandas es mayor con respecto a NaX, lo que sugiere un aumento en la cantidad de agua adsorbida.

En la región $1300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, los espectros infrarrojos de las zeolitas se dividen generalmente en dos categorías distintas de vibraciones [47]. La primera está relacionada con las vibraciones internas del tetraedro TO_4 , presente en todas las estructuras de zeolita. Las bandas infrarrojas asignadas incluyen el estiramiento asimétrico ($1250\text{-}920 \text{ cm}^{-1}$), el estiramiento simétrico ($720\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$) y la flexión del enlace T-O ($500\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$). La segunda categoría corresponde a las vibraciones externas de los enlaces entre tetraedros, que son sensibles al tipo de armazón, la presencia de poliedros estructurales y los anillos dobles. Las bandas asignadas incluyen el estiramiento asimétrico ($1150\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$), el estiramiento simétrico ($820\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$) y las vibraciones de doble anillo ($650\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$).

La posición de las bandas vibracionales propias de la zeolita NaX corresponde con lo

reportado previamente por Flanigen y col. [47]. El patrón infrarrojo de las zeolitas intercambiadas con cationes presenta ligeros cambios con respecto a NaX, lo que sugiere que hay pocas modificaciones estructurales a partir del proceso de intercambio.

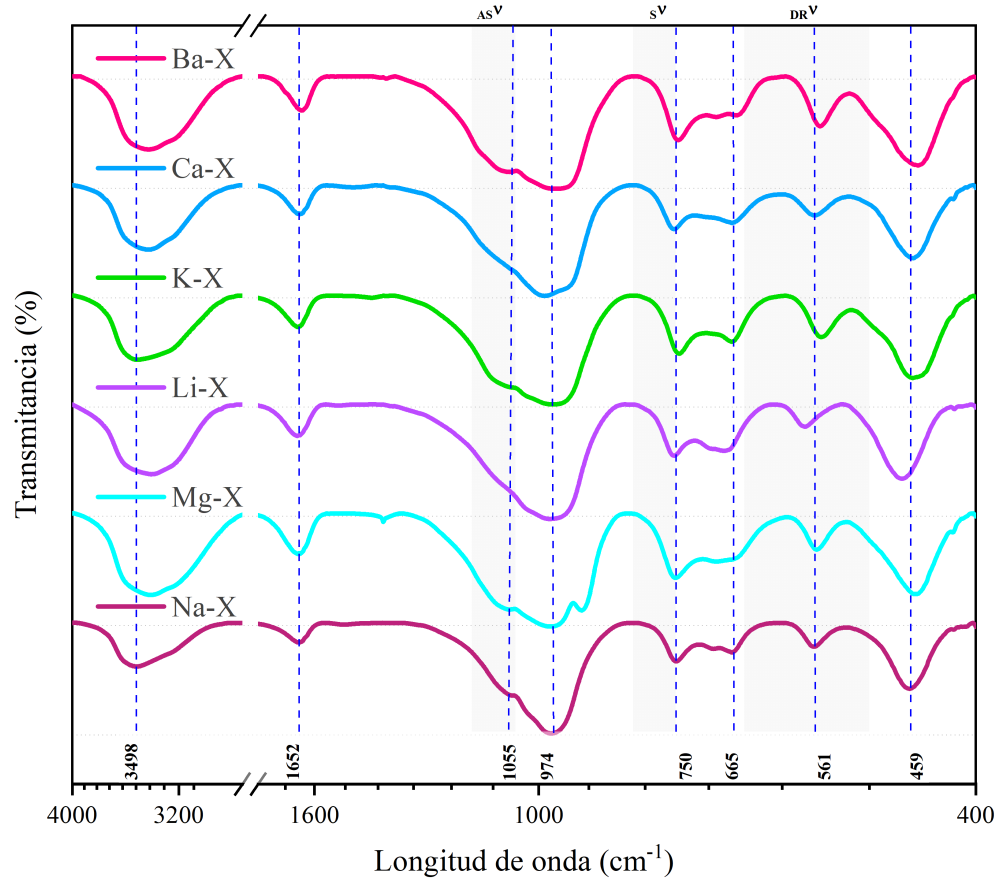


Figura 4.9: Bandas vibracionales por FT-IR de la zeolita 13X y la intercambiada con Ba^{+2} , Ca^{+2} , Li^{+} y Mg^{+2} . La línea punteada señala la posición de los picos vibracionales de NaX.

4.3. Simulación de la isothermas de adsorción por el método MCGC

La zeolita FAU es ampliamente utilizada en la separación de gases por adsorción. Sin embargo, existen pocos estudios experimentales sobre esta zeolita enfocados a la separación de los gases oxígeno y nitrógeno [48, 49, 50, 51]. Otros estudios computacionales exploran el efecto que tiene el tipo de catión en la adsorción de estos gases [14, 19, 52, 53, 54, 55].

En esta sección se presentan los resultados referentes al estudio computacional MCGC evaluando la capacidad de adsorción de N_2 y O_2 de la zeolita FAU intercambiada con diferentes cationes. Se consideran los caso de adsorción monocomponente a temperaturas de 288, 298 y 303 K así como la adsorción de la mezcla binaria N_2 - O_2 . Para la validación del modelo se realizó una recopilación de las isothermas reportadas por diferentes autores en rangos amplios de presiones a temperaturas cercanas a las temperaturas de estudio para gases monocomponente y multicomponente. Se verificó la consistencia de los datos reportados y con ellos se efectuó el ajuste del modelo. Los resultados se presentan en las siguientes secciones.

En el caso de las isothermas simuladas para gases monocomponente se consideró que los cationes de compensación están fijos en sitios específicos establecidos según lo reportado (véase el Apéndice A). Cada estructura de zeolita se generó a partir de diferentes archivos CIF previamente reportados en la literatura. En algunos casos los archivos CIF se modificaron omitiendo las moléculas correspondientes al agua. El valor de los sitios ocupacionales se modificó para obtener una relación Si/Al de 1 y un total de 96 cationes por celda unitaria en el caso de las cargas monovalentes, y 48 en el caso de las divalentes. Las posiciones de las cargas de compensación se eligieron de manera aleatoria.

Adicionalmente, se realizó la simulación de las isothermas monocomponente considerando un marco estructural rígido donde los cationes extramarco se desplazan libremente, ajustando su posición dependiendo de sus interacciones con los átomos del marco, otros cationes y las moléculas de nitrógeno u oxígeno.

4.3.1. Adsorción monocomponente de N_2 y O_2

Como se mencionó anteriormente, para mostrar la validez del modelo, se recopiló la mayor cantidad de datos referentes a la adsorción monocomponente de los gases N_2 y O_2 en la zeolita FAU a diferentes temperaturas en todo el rango disponible de presiones. Es importante considerar la composición estructural, es decir, la relación Si/Al y la naturaleza de los cationes $M^{1,2+}$ en cada conjunto de datos reportados.

En las Figuras 4.10 - 4.18 se presentan las isothermas de adsorción experimentales de los gases nitrógeno y oxígeno en estructuras de zeolita FAU con los cationes de compensación Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} y Mg^{2+} a temperaturas entre 288 a 303 K. La escala de las gráficas se presenta como presión (bar) contra milimoles de adsorbato por gramo de adsorbente (mmol g^{-1}).

En el recuadro superior de cada gráfica se presenta la simbología referente a cada isoterma, donde la leyenda describe la naturaleza del catión de compensación, la composición estructural dada por la relación Si/Al y la temperatura a la que se obtuvo. El valor entre paréntesis representa el porcentaje del respectivo catión por celda unitaria.

Adsorción de N_2 y O_2 en NaX

Los resultados de la simulación de la adsorción de N_2 y O_2 en la estructura tipo NaX, se observan en las Figuras 4.10 y 4.11. En lo que respecta al nitrógeno, se aprecia una mayor desviación de los datos simulados al usar una estructura con cationes fijos que cuando se encuentran con libre movimiento, mientras que para el oxígeno los resultados simulados son mas consistentes con los datos experimentales en ambos casos.

En la Figura 4.12 se observa la celda unitaria de la zeolita NaX con cationes libres, donde se ha representado la adsorción de las moléculas de nitrógeno y oxígeno a 298 K y 4 bar. Aún bajo las mismas condiciones de presión y misma densidad molar, la cantidad aproximada de moléculas adsorbidas por celda unitaria (*moléculas/cu*) es 8 para el oxígeno y 15 para el nitrógeno. Es decir, casi se adsorbe el doble de moléculas de nitrógeno que de oxígeno, por lo que se espera que en una mezcla binaria de N_2 - O_2 en una proporción equimolar de estos gases, exista una adsorción preferencial por el nitrógeno.

Adsorción de N_2 y O_2 en LiX

Las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas con LiX se presentan en la Figura 4.14. En primera instancia, se observa que se logró un mejor ajuste con el modelo de cationes fijos que con el de cationes móviles al usar la estructura CIF denominada *LiX* (Apéndice A).

A modo comparativo, las isothermas de N_2 con cationes móviles fueron calculadas para una segunda estructura denominada *LIX**, obteniéndose una desviación apreciable a altas presiones con respecto a las isothermas obtenidas con la estructura *LiX*. Esto refleja que la posición de los cationes dentro de la estructura influye en la cantidad de gas que habrá de adsorberse.

Por otra parte, en la Figura 4.13 se presentan las isothermas de adsorción de O_2 en LiX. Tanto el modelo de cationes fijos como el de cationes móviles proporcionan buenos ajustes

a los datos experimentales.

Resulta importante revisar la concordancia general observada entre los datos experimentales recopilados ya que algunos conjuntos de datos obtenidos a 298 K muestran una mayor adsorción en comparación con otros a temperaturas superiores, como 288 K. Esta aparente discrepancia podría atribuirse a factores como errores de medición, problemas de calibración de los equipos o deficiencias en la preparación del material antes de la medición. La zeolita LiX es particularmente susceptible a la hidratación, por lo que requiere un tratamiento térmico previo a la caracterización. En la literatura se ha reportado que las condiciones óptimas de deshidratación para zeolitas tipo X intercambiadas con litio, calcio o estroncio (Li, Ca, Sr-LSX) corresponden a un tratamiento a 623 K durante 6 horas bajo vacío de 30 mmHg [56].

De acuerdo a Fan *et. al* [57], el efecto de la temperatura de deshidratación en la zeolita LiLSX ocasiona que la adsorción de N_2 a 298 K y una presión 1 atm se incremente en más de un 200 % cuando se deshidrata a 623 K comparado con la deshidratación a 298 K.

Adsorción de N_2 y O_2 en KX

En la Figura 4.15 se presentan las isothermas de adsorción de N_2 en la estructura KX con el modelo de cationes fijos y móviles. En ambos casos las isothermas simuladas se ajustan casi por completo en todo el rango de presiones a las isothermas experimentales. Esto sugiere que la movilidad de los cationes de potasio, al ser un átomo de gran tamaño, está limitada.

El caso de la adsorción de O_2 en KX se presenta en la Figura 4.16. Se aprecia que el modelo de cationes fijos subestima ligeramente la cantidad de O_2 adsorbida, generando un mejor ajuste cuando se considera la movilidad de los cationes de potasio.

Adsorción de N_2 y O_2 en CaX

La estructura CaX ha despertado un interés particular debido a su alta capacidad de sorción para los gases N_2 [58] y O_2 [56, 59]. Se ha reportado que dicha capacidad puede superar la de sus contrapartes con cationes puros de sodio, litio o plata, lo que sugiere una ventaja potencial en aplicaciones de separación de estos gases [56]. En el mismo estudio, se estimaron los calores isostéricos de adsorción para N_2 y O_2 , observándose que la zeolita CaX presenta los valores más altos en comparación con otras formas intercambiadas, lo que evidencia una interacción más intensa con ambas moléculas.

En las Figuras 4.17 y 4.18 se observan las isothermas de adsorción de N_2 y O_2 . Los datos

experimentales se reportan en el rango reducido de presiones (0-1 bar), lo que impide comparar el rendimiento de esta estructura con el resto a presiones más elevadas. Por simple inspección se aprecia que, a presiones de 1 bar, la capacidad de sorción de N_2 y O_2 supera a cualquier otra estructura.

Adicionalmente, en la Figura 4.19 se representa esquemáticamente el equilibrio de adsorción de O_2 y N_2 a 298 K y 1 bar sobre la estructura CaX. Se observa una adsorción de 2 y 15 moléculas por celda unitaria de O_2 y N_2 , respectivamente. Este comportamiento contrasta con el de la estructura NaX, en la cual, bajo las mismas condiciones, se adsorben únicamente 5 moléculas de cada gas por celda unitaria (Figura 4.12). Estos resultados evidencian una ventaja significativa de CaX en la separación de O_2 - N_2 .

Adsorción de N_2 en BaX

Se han reportado zeolitas de tipo BaX con hasta 86 % de intercambio iónico con bario, siendo el resto sodio. La superficie específica BET de estas muestras suele ser menor que la de NaX (598 contra 690 m^2g^{-1}) [60]. No obstante, su capacidad de adsorción de N_2 es superior a la de NaX en el rango de presiones de 0 a 1 bar, aunque sin superar la de su contraparte mixta CaNaX. En cuanto a la adsorción de O_2 , no se han encontrado reportes disponibles en la literatura para esta estructura. En la Figura 4.20 se muestran las isothermas de adsorción, tanto simuladas como experimentales, de N_2 en la estructura mixta de sodio y bario (BaX), en la que predomina el contenido de bario. Al comparar con la estructura CaX —también con cationes divalentes— (Figura 4.17), se observa un rendimiento inferior en la adsorción de N_2 .

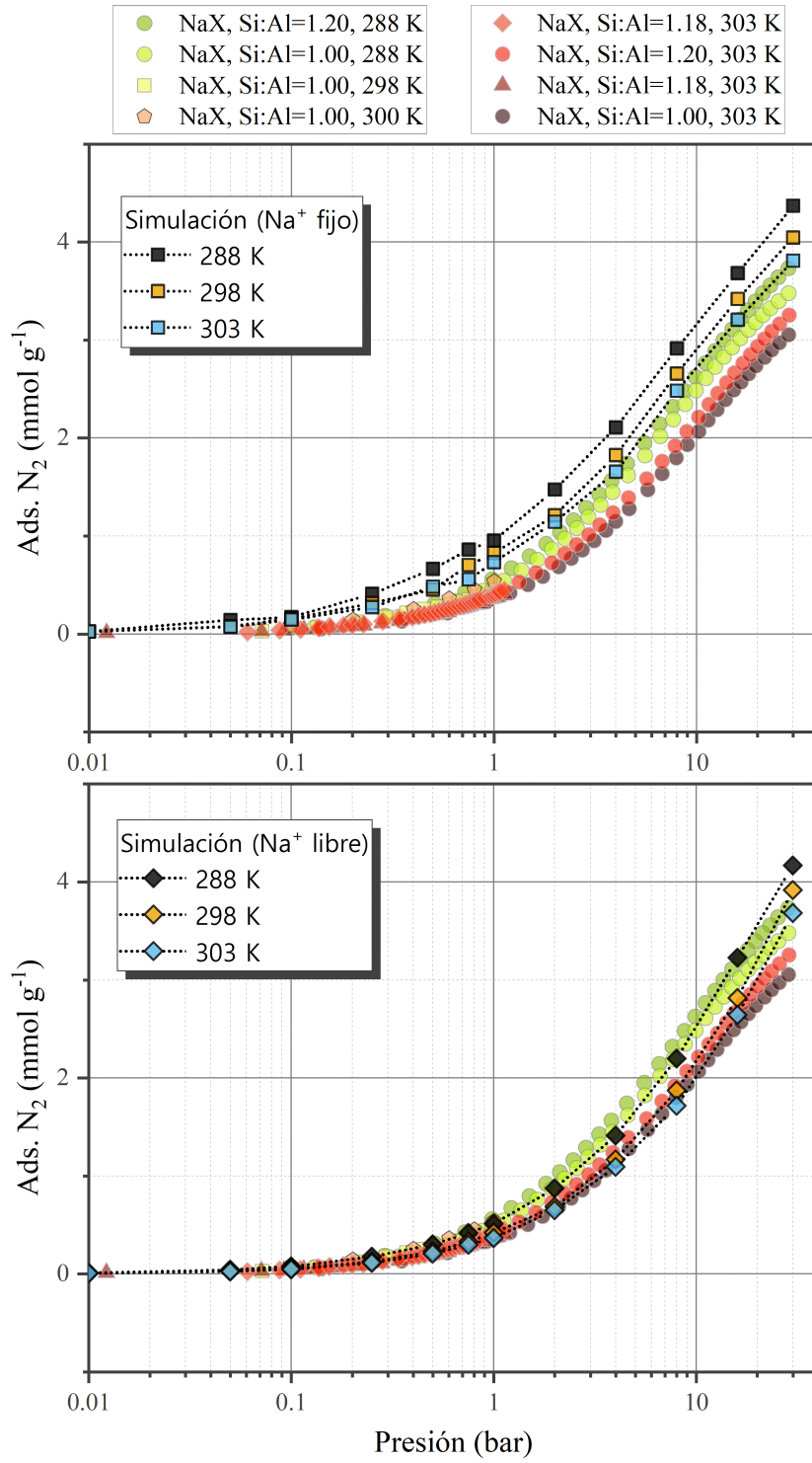


Figura 4.10: Adsorción experimental y simulada de nitrógeno en zeolitas NaX. Datos experimentales reportados por Zanota *et al.* ($\circ$) [49], Sethia *et al.* ($\triangle$) [61], Peters *et al.* ($\diamond$) [62], Maurin *et al.* ($\diamond$) y Panezai *et al.* ($\square$) [59]

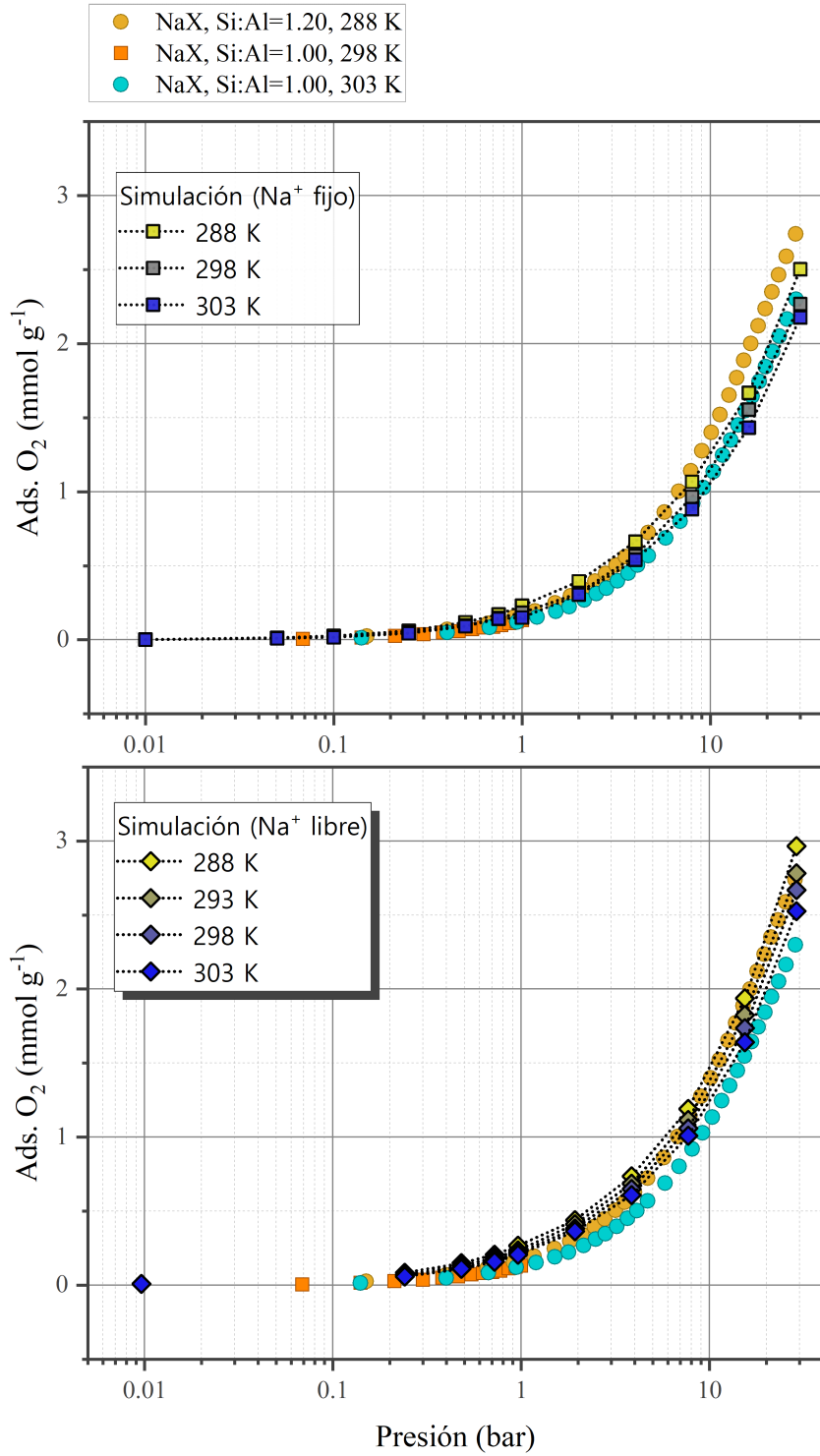


Figura 4.11: Adsorción experimental y simulada de oxígeno en zeolitas NaX. Datos reportados por Zanota *et al.* (○) [49] y Panezai *et al.* (□) [59].

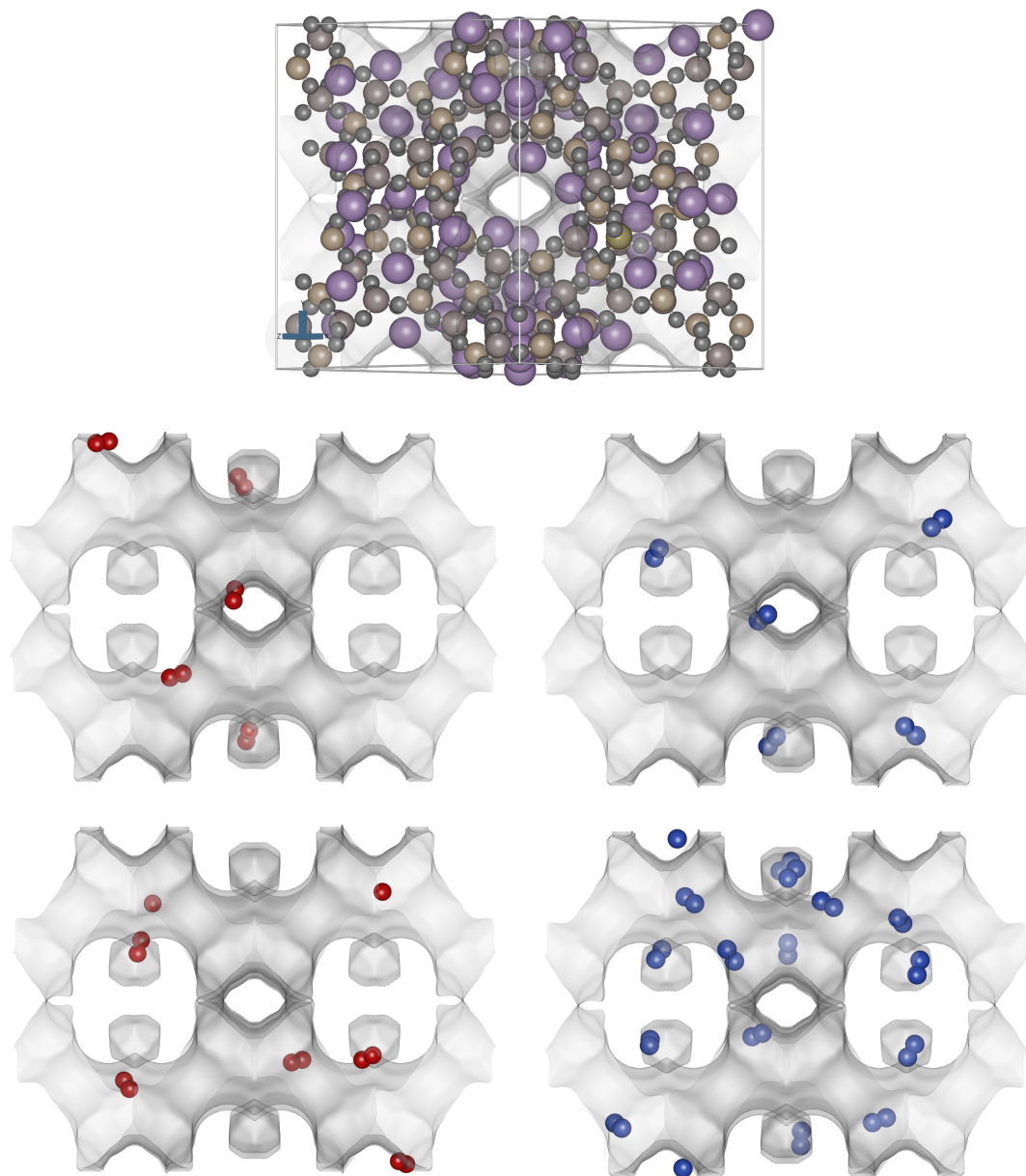


Figura 4.12: Simulación de la adsorción de nitrógeno y oxígeno en zeolitas NaX con libre movimiento del sodio a una temperatura de 298 K y una presión de 1 bar (al centro) y 4 bar (abajo). El volumen en gris representa las zonas donde es probable encontrar al adsorbato (oxígeno en rojo y nitrógeno en azul).

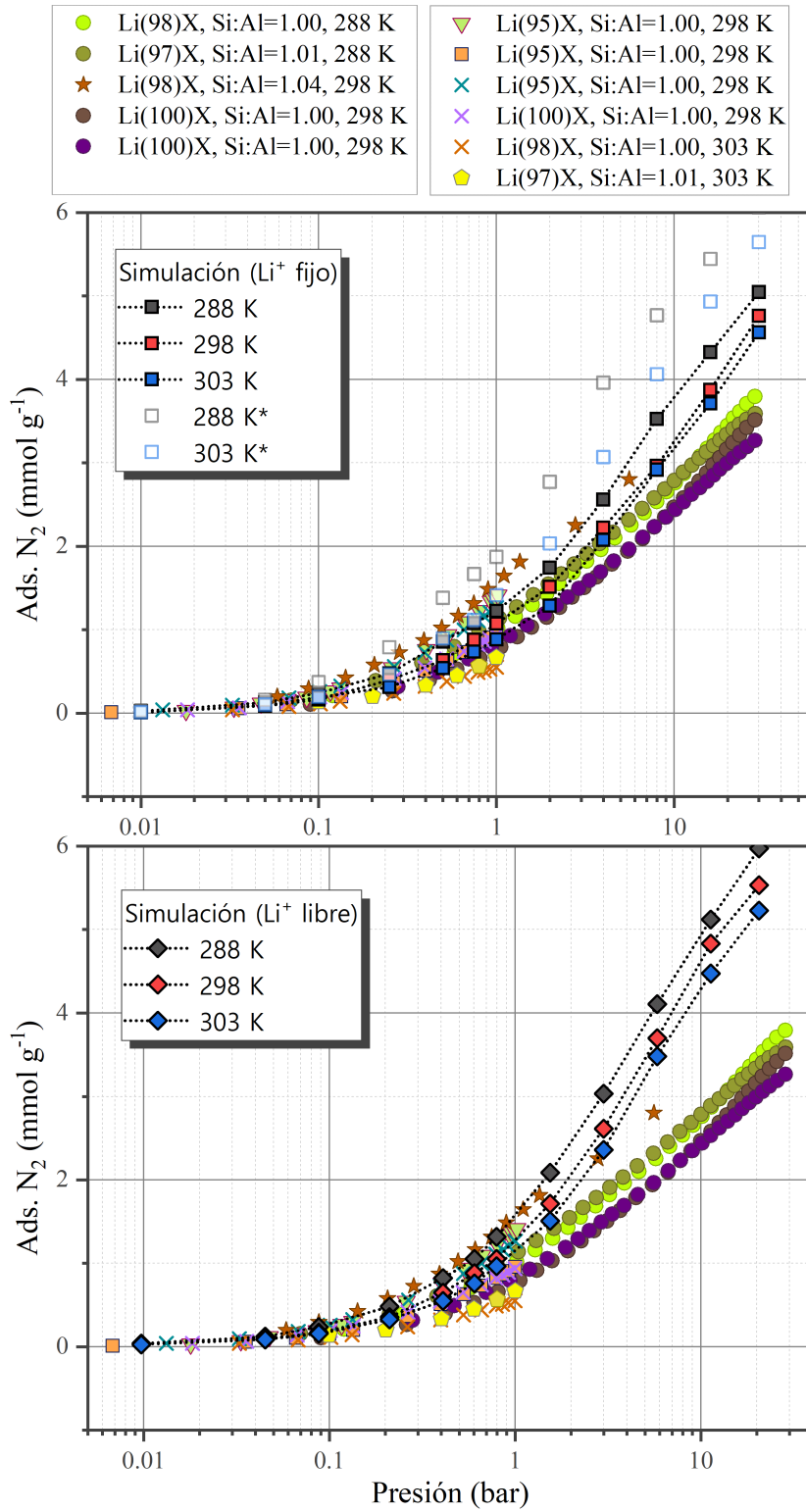


Figura 4.13: Adsorción experimental y simulada de nitrógeno en zeolitas LiX. Datos experimentales reportados por Zanota *et al.* (○) [49], Maurin *et al.* (◇) [62], Panezai *et al.* (□) [59], Epiapang *et al.* (▽) [56], Fan *et al.* (×) [57] y Shen *et al.* (☆) [63].

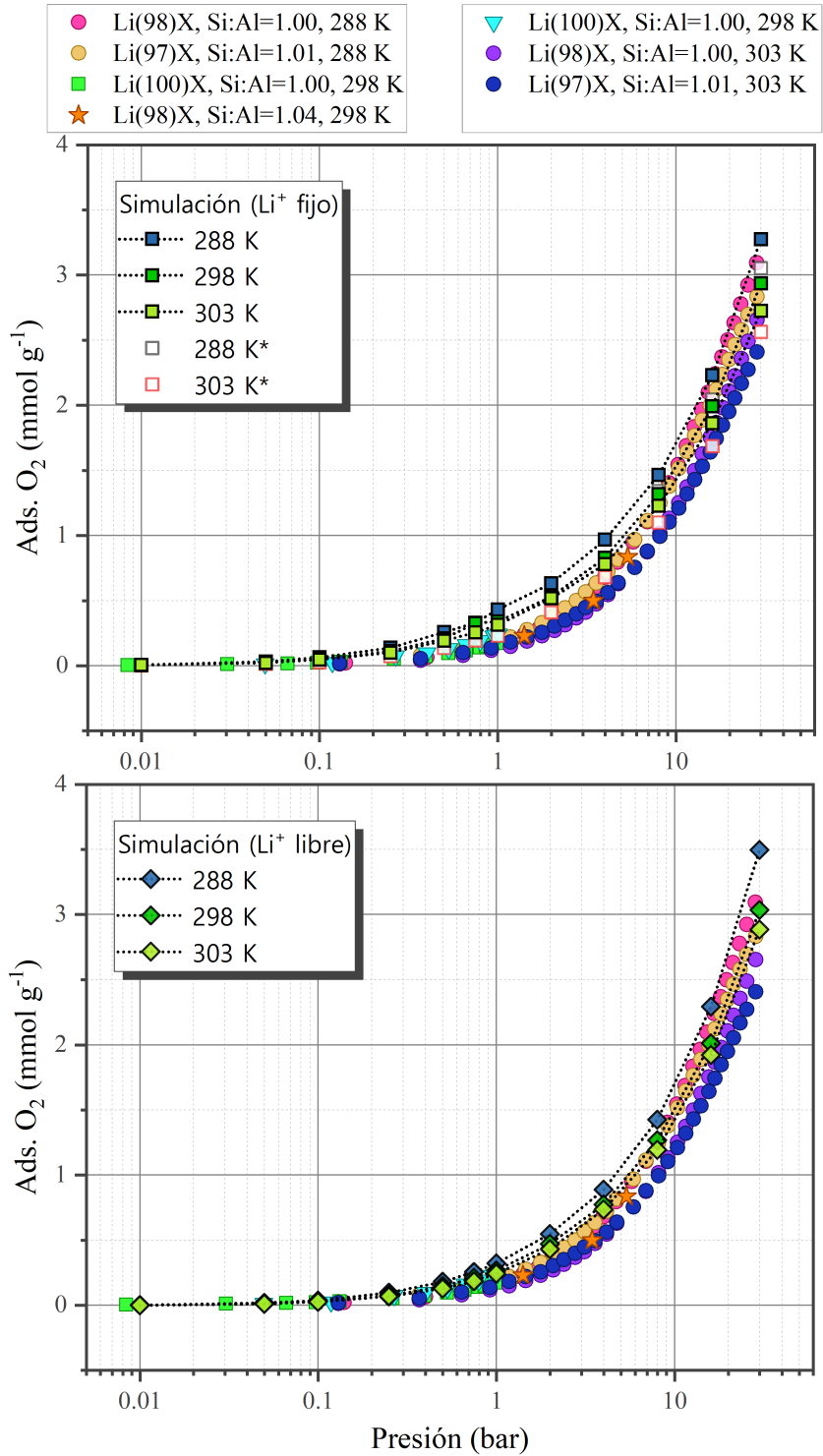


Figura 4.14: Adsorción experimental y simulada de oxígeno en zeolitas LiX. Datos reportados por Zanota *et al.* (○) [49], Panezai *et al.* (□)[59], Epiepang *et al.* (▽)[56] y Shen *et al.*(☆) [63].

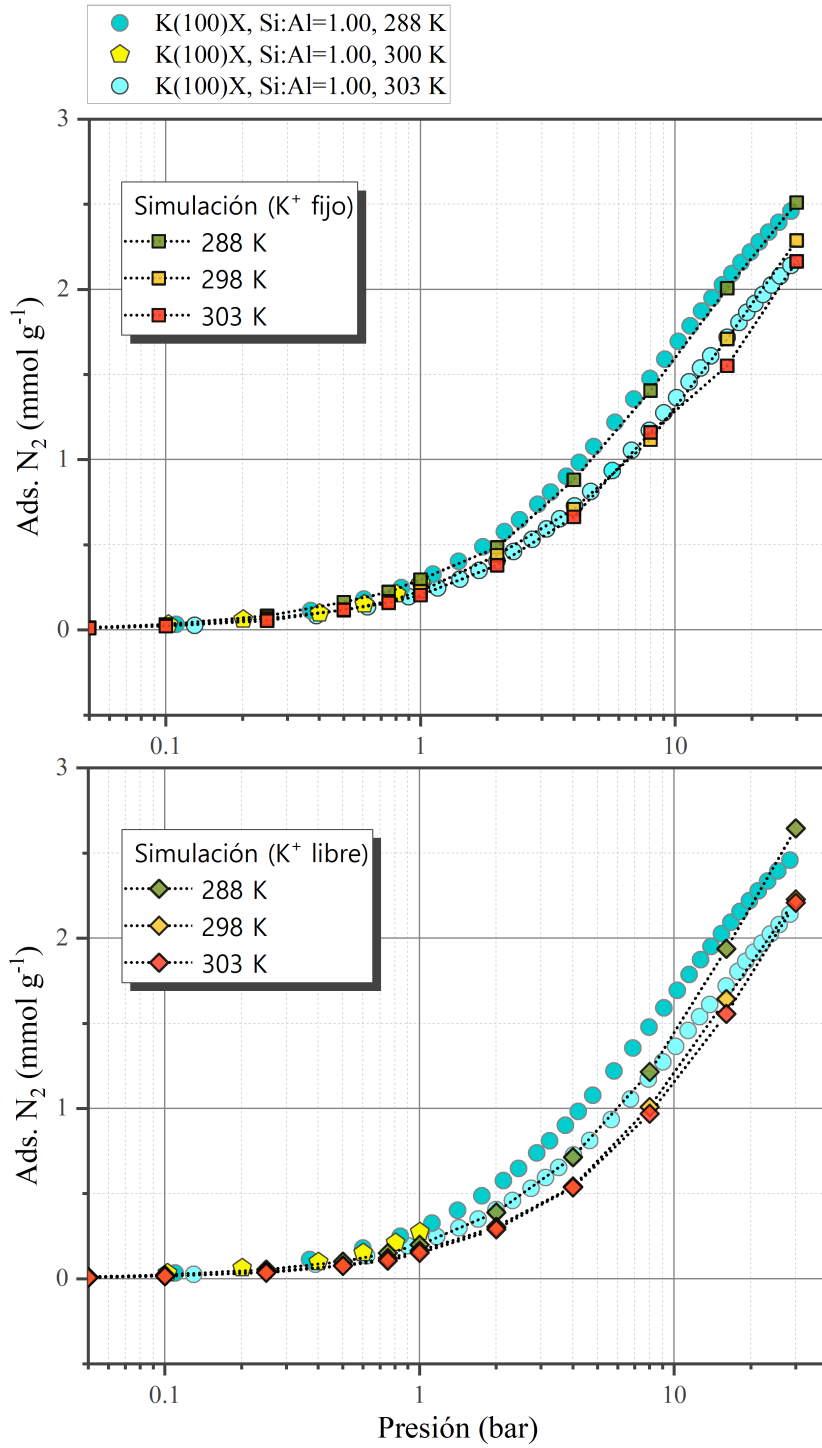


Figura 4.15: Adsorción experimental y simulada de nitrógeno en zeolitas KX. El valor entre paréntesis representa el porcentaje en de cationes de potasio por celda unitaria. Datos reportados por Zanota *et al.* ($\circ$) [49] y Maurin *et al.* [$\diamond$] [62].

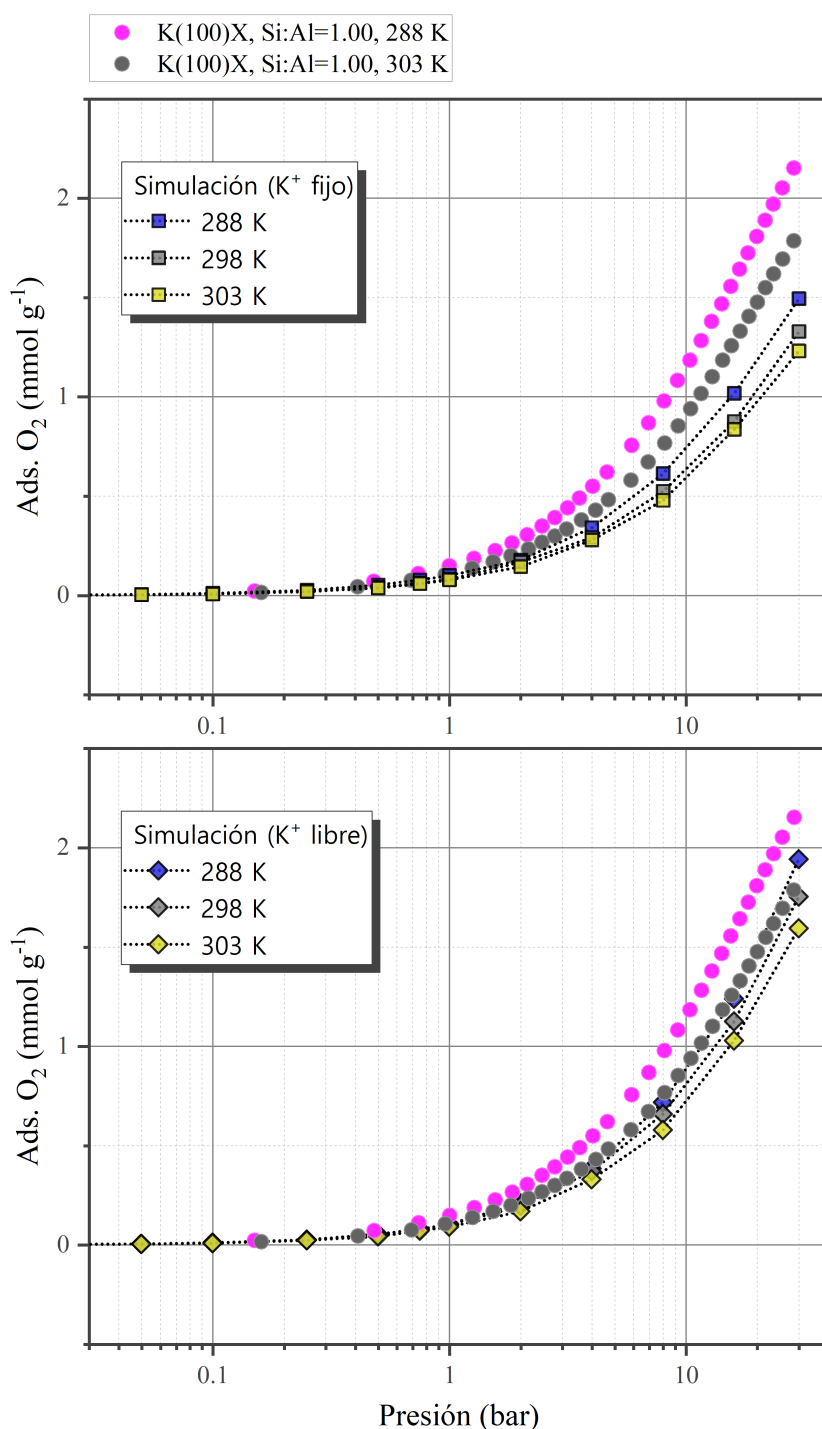


Figura 4.16: Adsorción experimental y simulada de oxígeno en zeolitas KX. El valor entre paréntesis representa el porcentaje de cationes de potasio por celda unitaria. Datos reportados por Zanota *et al.* (○) [49].

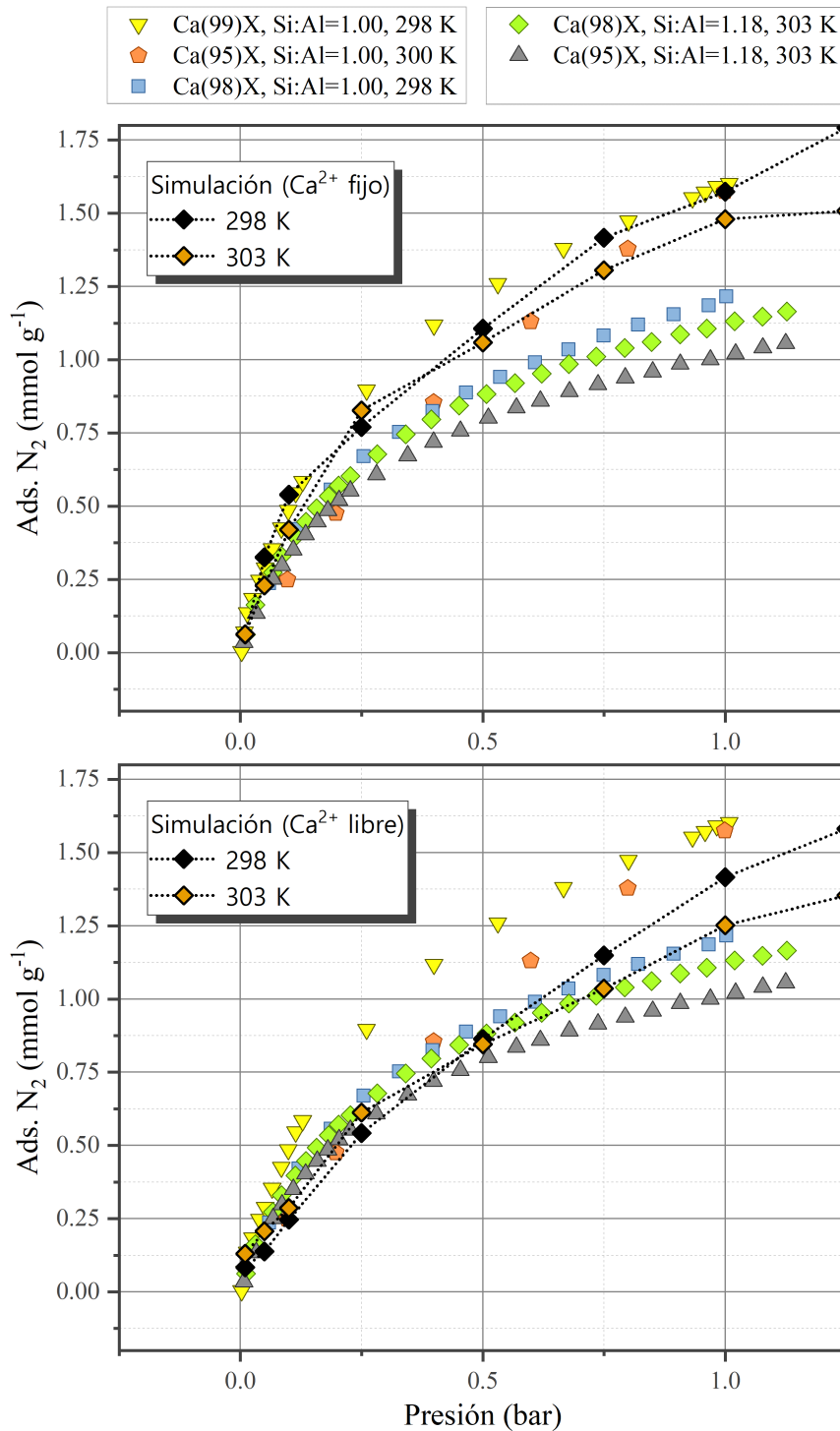


Figura 4.17: Adsorción experimental y simulada de nitrógeno en zeolitas CaX. El valor entre paréntesis representa el porcentaje en miliequivalentes de cationes de calcio por celda unitaria. Datos reportados por Epiapang *et al.* (∇) [56], Maurin *et al.* ($\diamond$) [62], Panezai *et al.* ($\square$) [59], Peters *et al.* ($\diamond$) [60] y Sethia *et al.* ($\triangle$) [61].

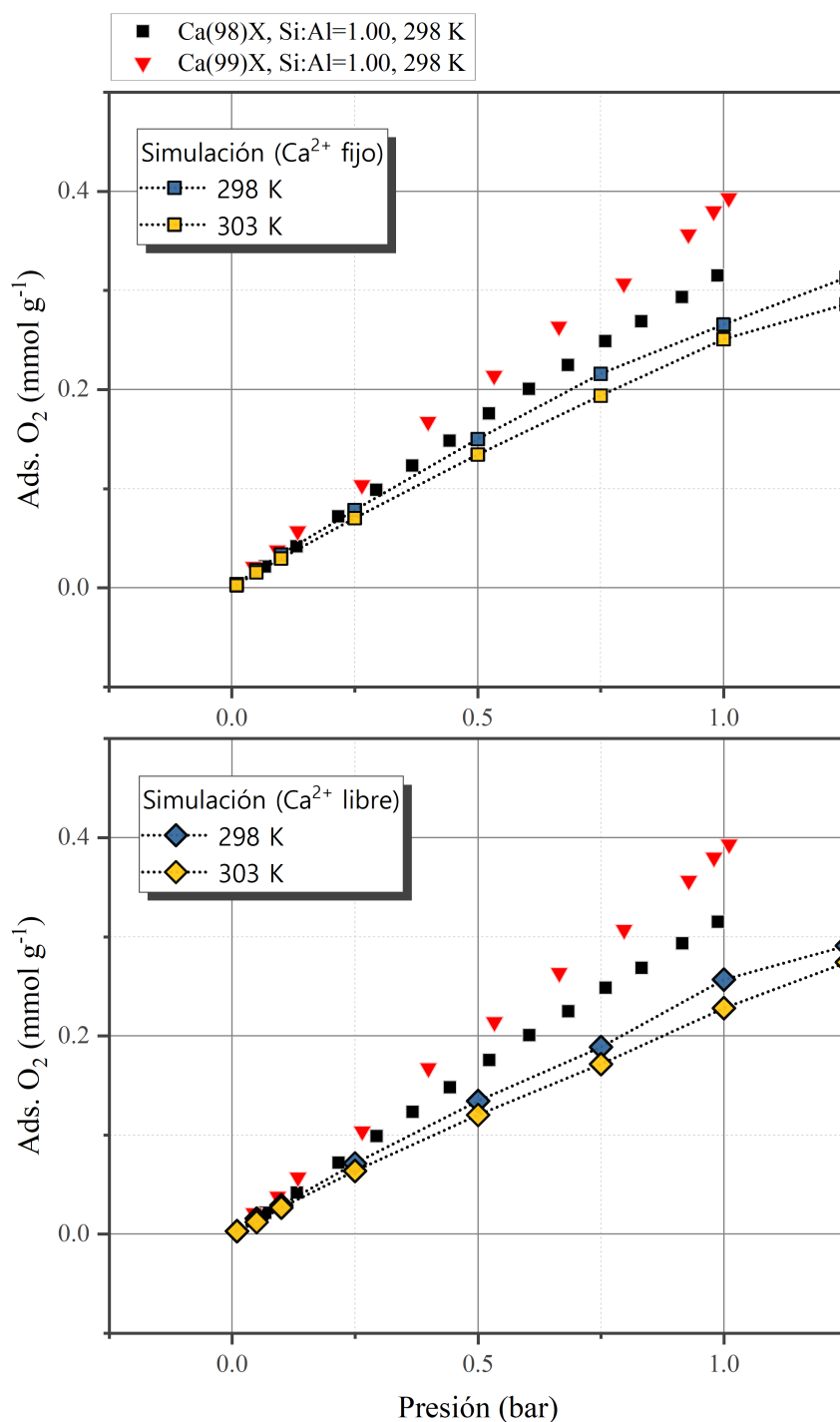


Figura 4.18: Adsorción experimental y simulada oxígeno en zeolitas CaX. El valor entre paréntesis representa el porcentaje de cationes de calcio (meq) por celda unitaria. Datos reportados por Panezai *et al.* ($\square$)[59] y Epieng *et al.* (∇)[56].

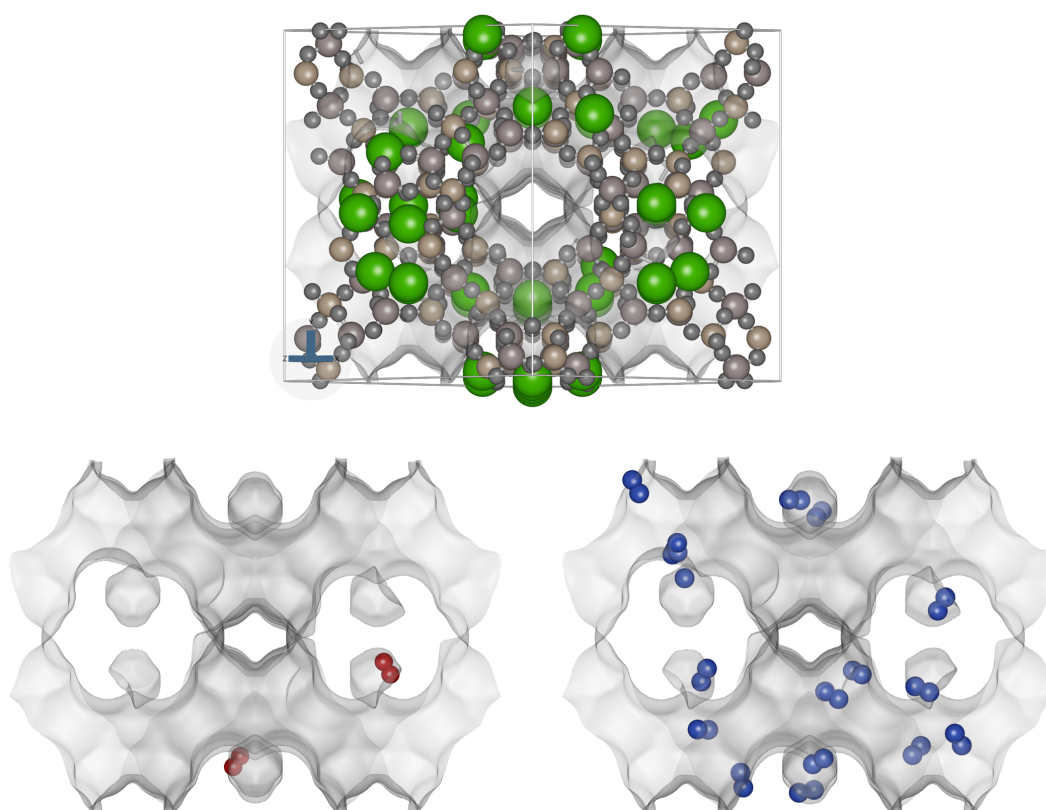


Figura 4.19: Simulación de la adsorción de nitrógeno y oxígeno en zeolitas CaX con cationes de calcio fijos a una temperatura de 298 K y 1 bar. El volumen en gris representa las zonas donde es probable encontrar al adsorbato (oxígeno en rojo y nitrógeno en azul).

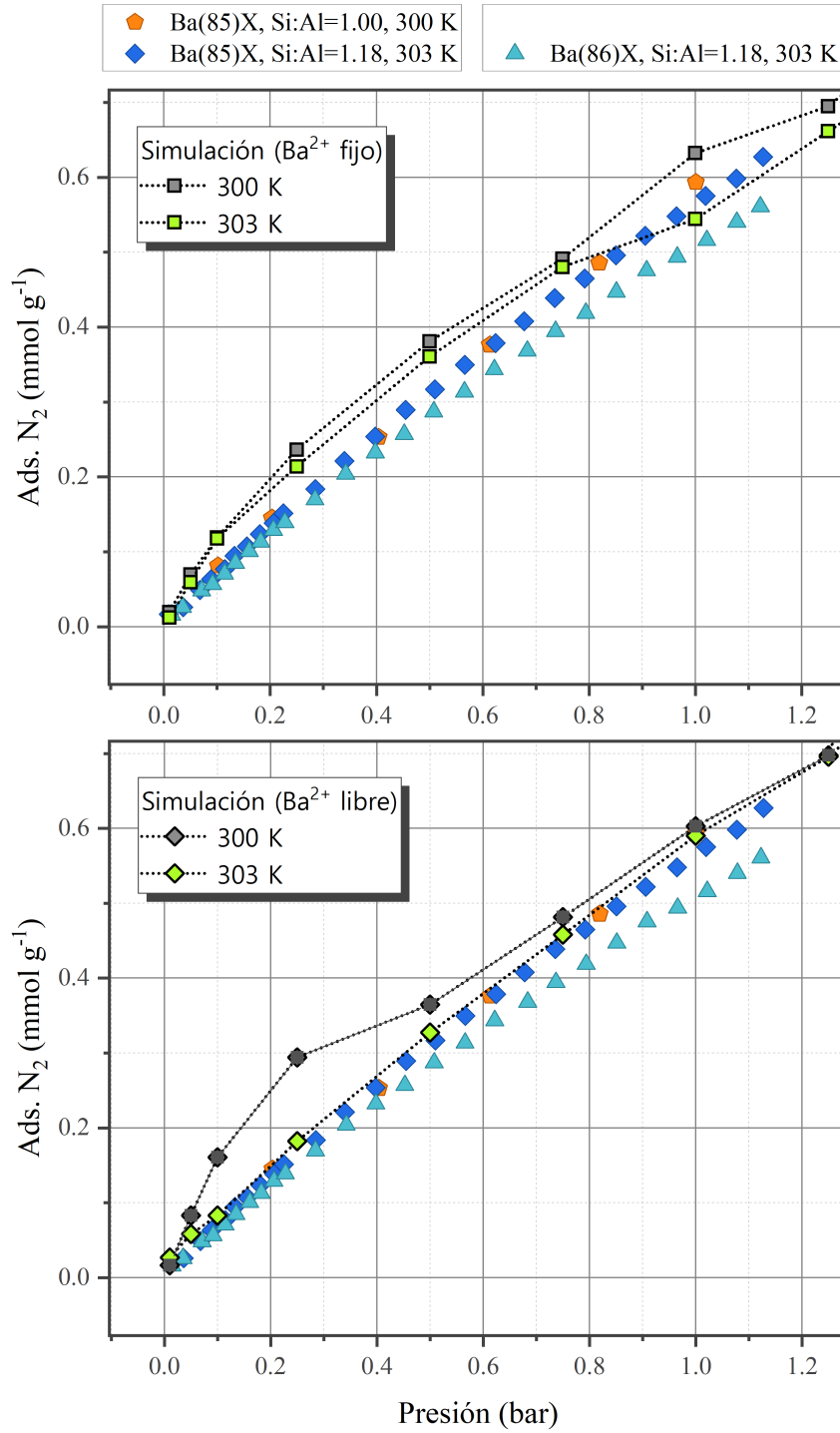


Figura 4.20: Adsorción experimental y simulada de nitrógeno en zeolitas BaX. El valor entre paréntesis representa el porcentaje en miliequivalentes de cationes de bario por celda unitaria. Datos reportados por Maurin *et al.* ($\diamond$)[62], Peters *et al.* ($\diamond$) [60] y Sethia *et al.* ($\triangle$)[61].

4.3.2. Adsorción de N₂ a 77 K

De manera similar a las isothermas de los gases N₂ y O₂ a temperaturas ambientales, se simularon computacionalmente las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en las estructuras NaX y MgX a presiones inferiores a la presión de saturación (~1 bar). Estos resultados se compararon con los datos experimentales obtenidos para estas zeolitas. Véase la Figura 4.21.

El estudio computacional de NaX se realizó usando el modelo de cationes móviles, mientras que para MgX fue con cationes fijos. Los parámetros del campo de fuerzas empleados para NaX son los mismos que en modelo a temperatura ambiente. En el caso de MgX, los valores para ϵ y σ fueron propuestos partiendo de la premisa de que, a menor radio iónico y mayor carga, los cationes incrementarán las cantidades adsorbidas en la estructura de la zeolita. Particularmente, σ presenta una influencia significativa en el grado de adsorción: los valores pequeños tienden a aumentarlo.

Las isothermas experimentales reportadas en este trabajo, NaX y MgX, presentan niveles semejantes de adsorción a lo largo de todo el rango de presiones ($1\text{-}10^{-6}$ kPa) con un volumen máximo de adsorción alrededor de $240\text{ cm}^3/\text{g}$ para ambos materiales. No obstante, este valor no debería tomarse como un absoluto sino como un punto de referencia. La capacidad de adsorción real del material, es decir aquella capacidad máxima que tiene el material bajo dichas condiciones, depende ampliamente de la correcta desgasificación y secado previos a la realización del experimento. Una desgasificación o secado incompletos impiden conocer la capacidad real de adsorción. Esto queda en evidencia en el trabajo de Fan *et. al* [57]. El tiempo de equilibrio conducido durante el experimento es otro factor a considerar.

De manera experimental se han reportado, al menos para la zeolita NaX, volúmenes de adsorción máximos que se encuentran entre 200 hasta los $350\text{ cm}^3/\text{g}$ [64, 65, 43]. Debe tenerse en cuenta que, independiente a las condiciones de pretratamiento experimental, la composición de cada zeolita, esto es, la razón Si/Al y la naturaleza del catión estructural, o la estructura de los mesoporos, también influirán en los resultados.

En base a la hipótesis antes mencionada, se espera que MgX adsorba mayor cantidad de nitrógeno que NaX. La revisión de la literatura reveló que hay escasos reportes acerca de la adsorción experimental de N₂ en MgX. Ejemplo de estos reportes es la investigación de Tahraoui *et. al* [66], que reporta niveles de adsorción superiores en MgX comparado con NaX. Sin embargo, existen disparidades respecto a que la cantidad adsorbida de MgX deba ser mayor que en NaX. En otros trabajos se reporta el caso contrario, donde la adsorción del nitrógeno en MgX es inferior [39, 42].

En cuanto a los resultados arrojados por la simulación computacional, las isothermas para

NaX exhibe un grado de adsorción de aproximadamente $220 \text{ cm}^3/\text{g}$, el cual es próximo a los niveles experimentales antes mencionados. Por su parte, la adsorción en MgX tiende a ser mayor, con $300 \text{ cm}^3/\text{g}$. A pesar de que los valores máximos de adsorción simulados se encuentran dentro de lo aceptable, el modelo se desvía bastante en zonas de muy bajas presiones, que se encuentran en el orden de los milipascuales (mPa).

Otros intentos de modelar la isoterma de adsorción de zeolitas tipo FAU a una temperatura de 77 K usando el método GCMC, fallan en predecir los volúmenes de adsorción a muy bajas presiones [16, 17, 67]. Esto ocurre más frecuentemente en presencia de cationes. Como ejemplo tenemos la isoterma de la zeolita NaY que se observa en la Figura 4.21. A diferencia de NaX, NaY presenta menor cantidad de cationes y una razón Si/Al superior a 2.50. No existen reportes computacionales de la adsorción de nitrógeno a 77 K en la estructura MgX. Atendiendo a este problema, es necesario desarrollar un campo de fuerzas consistente que logre reproducir las isothermas de adsorción experimentales a bajas y altas temperaturas en un rango extenso de presiones y para zeolitas que pueden o no incluir cationes estructurales.

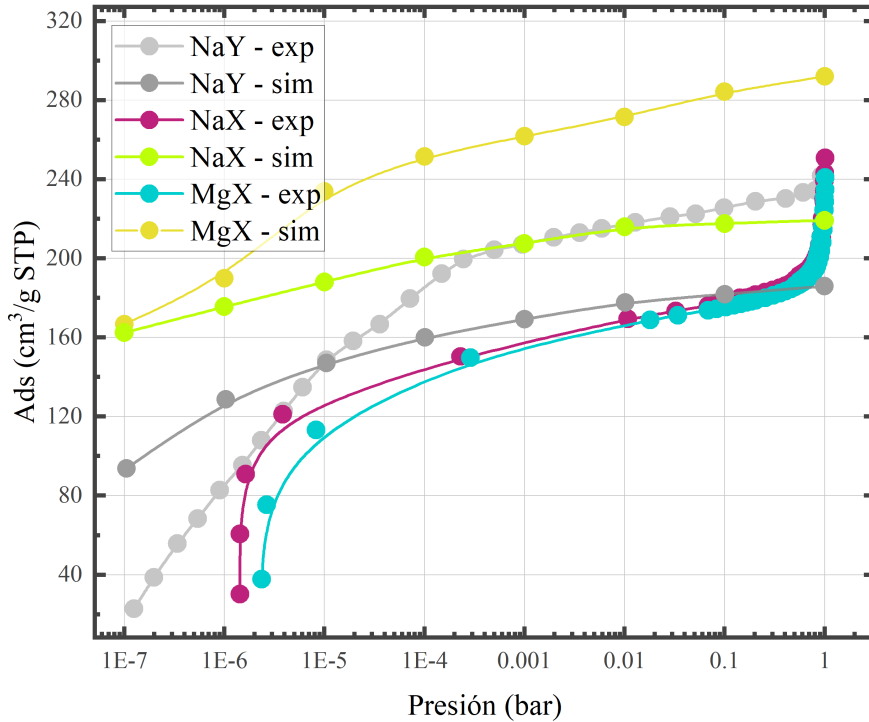


Figura 4.21: Adsorción experimental y simulada de nitrógeno a 77 K en zeolitas MgX y NaX (este trabajo). A modo comparativo, se añaden los datos experimentales y computacionales de NaY reportados por Martin-Calvo *et al.* [16].

4.3.3. Mezcla binaria N₂-O₂

Se simularon las isotermas de adsorción de la mezcla binaria N₂ – O₂ en la zeolita LiX con cationes fijos, ya que fue este el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales a bajas presiones. El cálculo se realizó a una temperatura de 303 K y una presión absoluta de 1 bar. Los datos obtenidos se comparan con los datos experimentales reportados para la zeolita LiX bajo las mismas condiciones [68]. Véase la Figura 4.22.

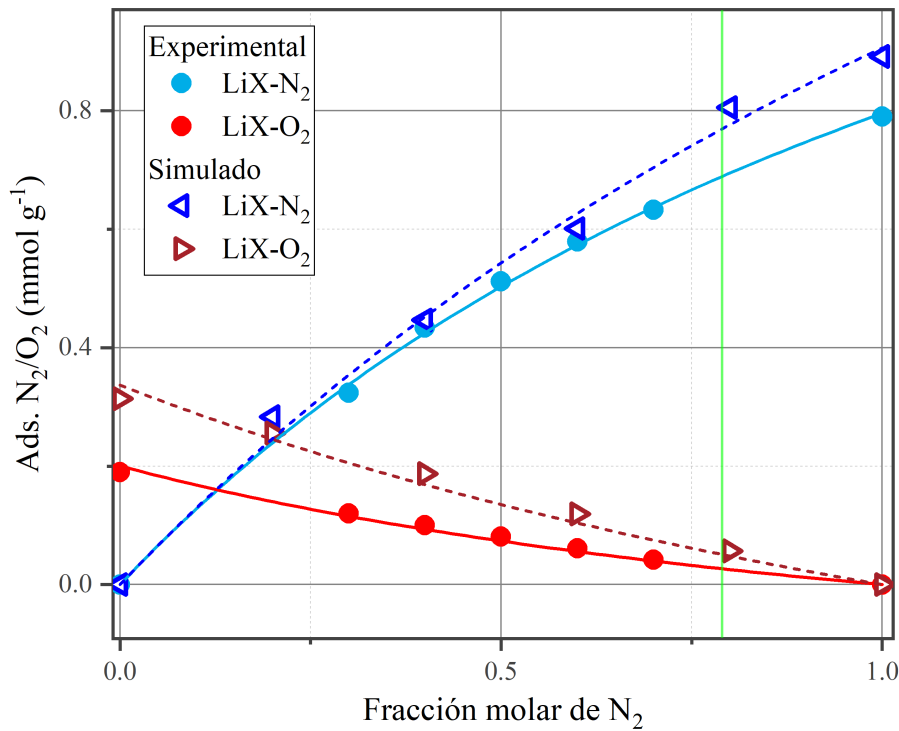


Figura 4.22: Adsorción experimental y simulada de mezcla la mezcla binaria N₂-O₂ en la zeolita tipo LiX a una temperatura y presión total de 303 K y 1 bar. La cantidad adsorbida (mmol/g) de cada gas se grafica en función de la fracción molar de nitrógeno. El ajuste de los datos (línea punteada) se ha realizado usando el Modelo de Langmuir Multicomponente. Datos experimentales reportados por Wu *et al.* [68].

Se realizó el ajuste no lineal de los datos simulados usando el Modelo de Langmuir Multicomponente dado por [32]:

$$n_i = \frac{m_i b_i P y_i}{1 + \sum_i b_i P y_i}, \quad (4.5)$$

donde n_i es la cantidad adsorbida en el equilibrio del gas puro i , m_i es la capacidad de adsorción y b_i es la constante de equilibrio de adsorción.

Un parámetro importante es la *selectividad*, el cuál describe la preferencia del material por adsorber un componente específico en lugar de otro y se define como

$$S_{1,2} = \frac{m_1 b_1}{m_2 b_2}. \quad (4.6)$$

Este resultado no depende de la presión, por lo que la selectividad del adsorbente hacia el componente 1 será constante en todo el rango de presiones parciales.

Adicionalmente en la Figura 4.23 se presentan las isothermas de adsorción de la mezcla binaria $N_2 - O_2$ en la estructura NaX con cationes libres. El cálculo se realizó a una temperatura de 303 K y una presión absoluta de 1 bar y 4 bar. Los valores obtenidos para los parámetros de los datos simulados, así como la selectividad de la zeolita LiX y NaX se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4.4: Ajuste de las isothermas simuladas con el Modelo de Langmuir Multicomponente para la mezcla binaria N_2-O_2 .

Zeolita	T (K)	P (bar)	m_{N_2} (mmol g^{-1})	b_{N_2} (bar $^{-1}$)	m_{O_2} (mmol g^{-1})	b_{O_2} (bar $^{-1}$)	S_{N_2,O_2}
LiX	303	1	1.6500	1.2184	1.0311	0.4851	4.0192
NaX	303	1	2.0846	0.2500	1.9504	0.1100	2.4291
NaX	303	4	1.9588	1.0975	1.4344	0.5887	2.5458

Aunque se observan discrepancias entre los resultados simulados y los experimentales, se aprecia una concordancia en la forma y tendencia de las curvas. Esta diferencia se atribuye a características del material de referencia, que puede tener una composición distinta a la del modelo empleado en este trabajo.

Según los valores experimentales, cuando la mezcla binaria N_2-O_2 se encuentra en una proporción equimolar, es decir, 0.5 de nitrógeno y 0.5 de oxígeno existe una adsorción preferencial por el nitrógeno (este se adsorbe en mayor cantidad). Cuando la proporción molar es 0.79 de N_2 y 0.21 de O_2 (línea verde), que es similar a la composición atmosférica del aire, la cantidad adsorbida simulada es de 0.77 mmol g^{-1} de N_2 contra 0.05 mmol g^{-1} de O_2 . En la Figura 4.24 se aprecia la posible configuración de las moléculas de nitrógeno y oxígeno en la estructura LiX es esta proporción molar a 303 K y 1 bar.

A partir del ajuste de datos simulados mediante el Modelo de Langmuir Multicomponente se ha determinado que la selectividad de la mezcla en LiX es $S_{1,2} = 4,02$ (véase la Tabla 4.4), lo que quiere decir que la zeolita es 4 veces más selectiva hacia N_2 que hacia O_2 , a diferencia de NaX que, aún a mayores presiones totales, mantiene una selectividad alrededor de 2.5. Esto demuestra que, para un proceso de separación de gases $N_2 - O_2$ a temperatura ambiente y bajas presiones (alrededor de 1 atm), la zeolita LiX es más eficiente para capturar el nitrógeno.

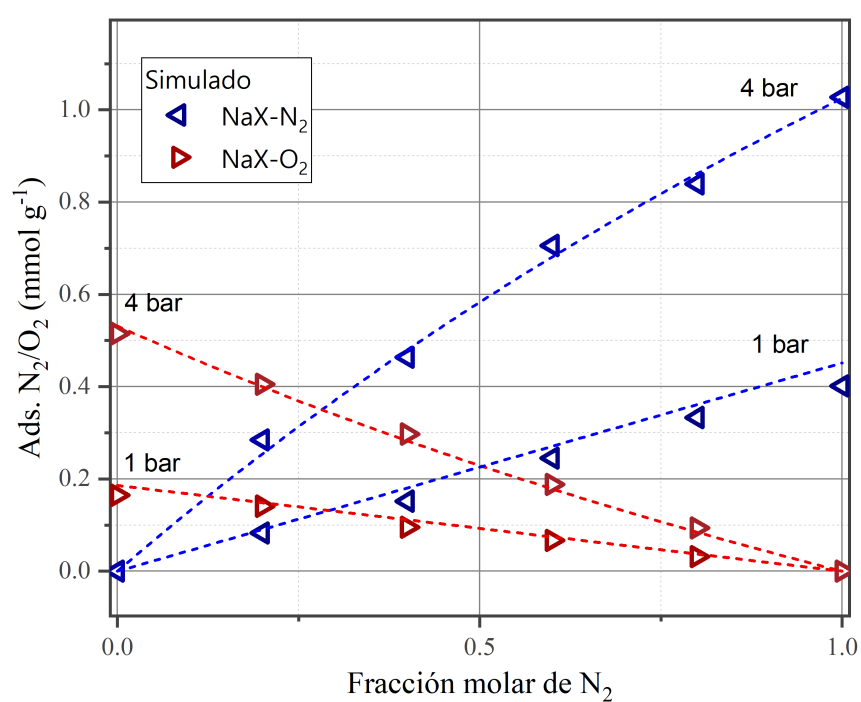


Figura 4.23: Adsorción simulada de mezcla la mezcla binaria N_2 - O_2 en la zeolita tipo NaX a una temperatura de 303 K y presiones totales de 1 bar y 4 bar. La cantidad adsorbida (mmol/g) de cada gas se grafica en función de la fracción molar de nitrógeno.

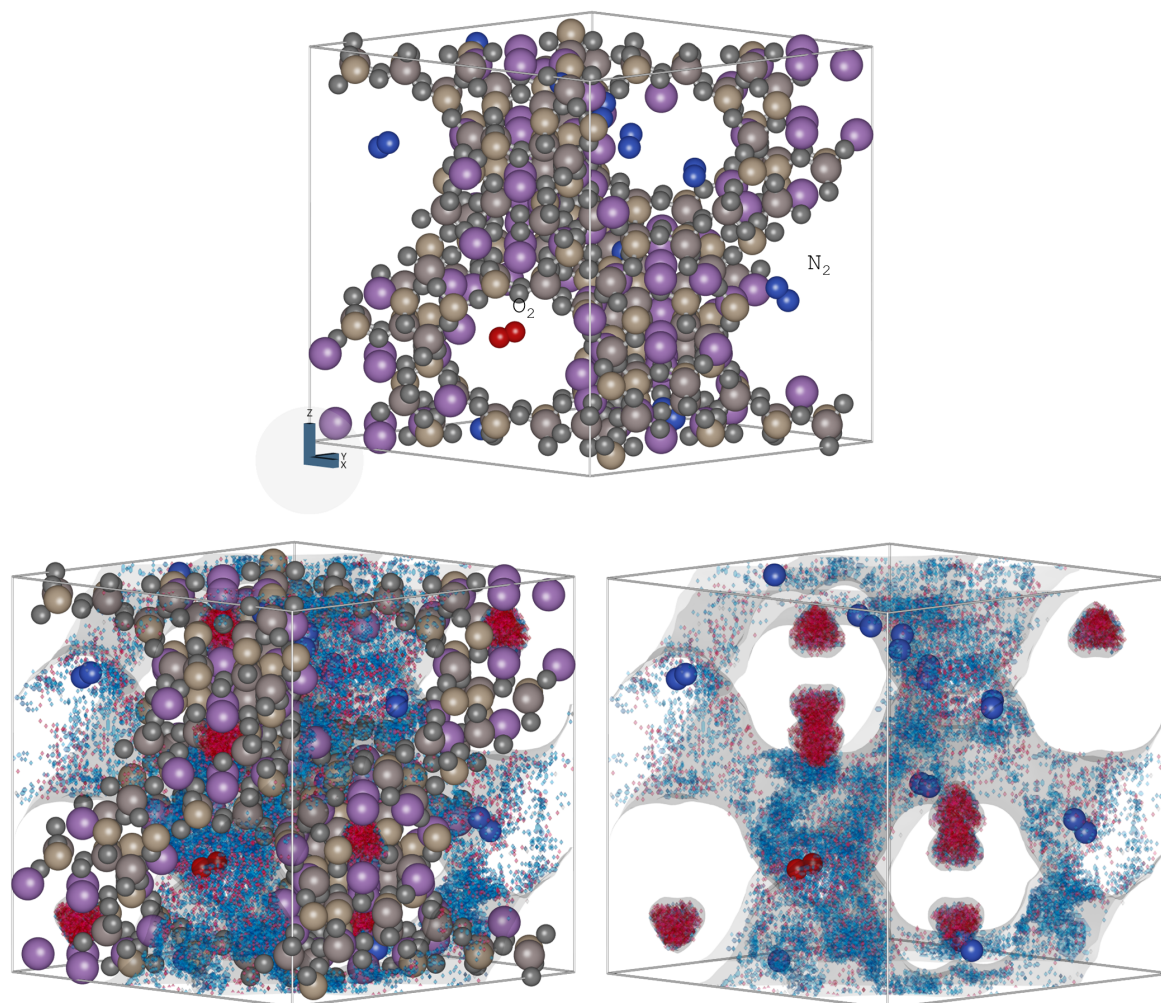


Figura 4.24: Adsorción simulada de la mezcla binaria N_2 - O_2 en la zeolita tipo LiX a 303 K y 1 bar. Los gases se encuentran en la proporción molar 0.79 de nitrógeno y 0.21 de oxígeno. Las imágenes muestran una posible configuración de las moléculas del adsorbato bajo estas condiciones junto con el histograma 3D de sus posiciones (N_2 en azul y O_2 en rojo).

4.4. Propiedades estructurales

4.4.1. Volumen de poro

El volumen de poro (cm^3g^{-1}) se calcula a partir de la *fracción vacía* (%), es decir, el espacio vacío de la estructura dividida por el volumen total. Experimentalmente es común la medición usando helio a temperatura ambiente debido a que casi no se adsorbe. Otro método usual consiste en evaluar la adsorción de nitrógeno a 77 K.

De manera computación se ha calculado el volumen de poros con RASPA y el método Monte Carlo usando el helio como partícula de prueba a una temperatura de 298 K. Los resultados se muestran en la Tabla 4.5. Se aprecia que con los átomos divalente Ca^{2+} y Ba^{2+} junto con el litio, la fracción vacía por celda unitaria es mayor en comparación con el sodio y potasio, esto debido al menor volumen que ocupan dentro de las cavidades de la zeolita.

En la Figura 4.25 se presenta un comparativo entre el volumen simulado y el volumen previamente obtenido de manera experimental (véase la Tabla 4.3). El volumen total estimado computacionalmente presenta significativas desviaciones respecto a los datos experimentales obtenidos por adsorción de N_2 a 77 K. A excepción del sodio, en el resto de zeolitas el volumen experimental es inferior. Esto podría deberse a la presencia de moléculas adsorbidas dentro de las estructuras, como el agua, ya que las condiciones previas de secado y vacío no fueron adecuadas.

Tabla 4.5: Cálculo computacional del espacio vacío y volumen de poro en la zeolita X.

Zeolita	Volumen de celda ($\text{\AA}^3$)	Densidad (kg m^{-3})	Volumen de poro	
			(%)	(cm^3g^{-1})
NaX	15811.36	1432.19	49.17	0.3384
LiX	15007.99	1338.39	55.07	0.4115
KX	15866.23	1589.08	41.80	0.2630
CaX	15737.77	1409.00	56.67	0.4022
BaX	16188.52	1848.60	55.59	0.3007
MgX	15016	1393	.	.

4.4.2. Tamaño de poro

Se ha reportado que los diámetros libres en la zeolita pueden verse afectados por los cationes no estructurales, lo que repercute directamente en la selectividad del material. Según la literatura [69], el diámetro mayor de cavidad en la zeolita FAU de silicio puro

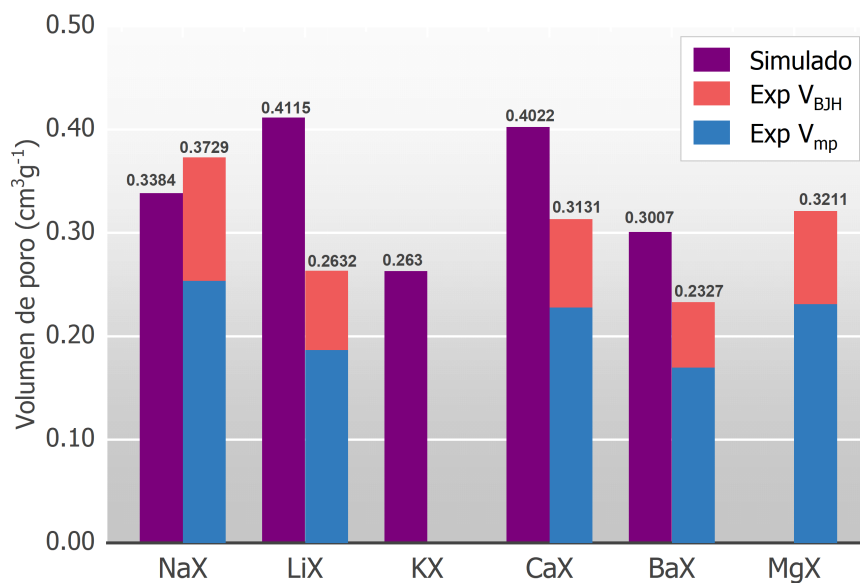


Figura 4.25: Comparativo del volumen de poro calculado computacionalmente y los valores obtenidos de manera experimental con la técnica de adsorción de N_2 a 77 K. En rojo el volumen de meso-macroporo, V_{BJH} , y en azul V_{mp} , la diferencia entre el volumen total V_T y V_{BJH} . La leyenda superior muestra el volumen total.

es de 11.9 Å, donde el 77 % del volumen corresponde a poros con dimensiones superiores a 8 Å.

En la Figura 4.26 se presenta el histograma simulado de la distribución del tamaño de poros de las zeolitas con cationes fijos. El análisis se realizó en RASPA con un método que emplea partículas de prueba esféricas de tamaño variable para representar el diámetro efectivo de los poros.

Por otra parte, los radios iónicos de los elementos de estudio en cristales con coordinación 6, ordenados de mayor a menor, son [70]: K^+ (1.38 Å), Ba^{2+} (1.35 Å), Na^+ (1.02 Å), Ca^{2+} (1.0 Å), Li^+ (0.76 Å) y Mg^{2+} (0.72 Å). Esto es consistente con los resultados, ya que la zeolita con poros más estrechos es la KX con un diámetro máximo centrado en 7.80 Å, debido a la mayor amplitud y cantidad de iones K^+ . Cationes con diámetros más pequeños como el Li^+ y Ca^{2+} tienden a ocupar menor espacio dentro de los canales, lo que da lugar a poros más amplios. La zeolita LiX presenta los poros más grandes con dimensiones distribuidas alrededor de 10.4 Å.

4.4.3. Área superficial

Se ha calculado de manera computacional el área superficial geométrica mediante posicionamiento de moléculas de prueba esféricas que son movidas en todo el volumen disponible para luego estimar la superficie de esfera en la que no ocurre superposición con otras mo-

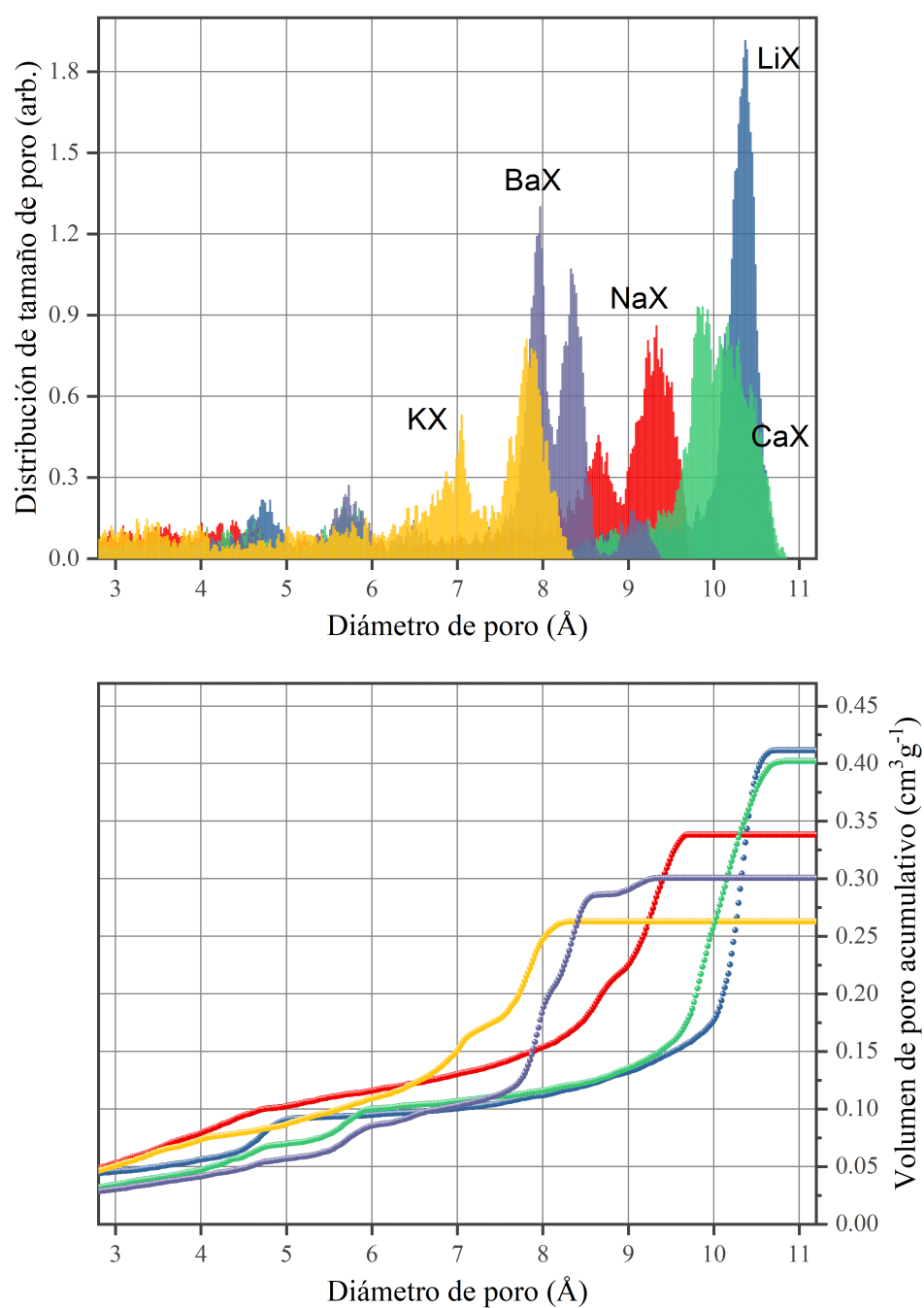


Figura 4.26: (Arriba) Histograma simulado de la distribución del tamaño de poros. Los picos pronunciados a la derecha corresponden al sistema de canales principal que tiene un mayor diámetro de poros. (Abajo) Volumen acumulativo en función del diámetro de poros.

l culas. El algoritmo implementado en RASPA se basa en el método Monte Carlo. Para fines comparativos, se emplearon dos moléculas de prueba: Ar y N₂. Los resultados se presentan en la Tabla 4.6.

De acuerdo con lo reportado en la base de datos de zeolitas de la IZA (International Zeolite Association), el área superficial ocupable de una zeolita FAU ideal de silicio, usando agua como molécula de prueba, es de 1398.11 m²g⁻¹. Es de esperarse que, con la presencia de cationes, el área superficial cambie. Así, los valores obtenidos en el caso de NaX son 1036.47 y 1058.32 m²g⁻¹ usando Ar y N₂, respectivamente. En general, la desviación entre las áreas calculadas usando arg n y n tr geno está entre 1 y 2%. Los materiales con menor área superficial, usando arg n, son BaX y KX, con 870.72 y 865.81 m²g⁻¹, respectivamente.

Existe una diferencia notable entre las áreas simuladas y las previamente obtenidas de manera experimental con la técnica de adsorción de N₂ a 77 K (véase la Tabla 4.3). Por ejemplo, el área total A_{BET} de la estructura NaX fue de 517.08 m²g⁻¹ contra los 1036.47 m²g⁻¹ calculados computacionalmente. Recordemos que A_{BET} es la suma de A_{meso} y A_{micro}. Por lo tanto, el área de microporos será aún menor (493.23 m²g⁻¹). En general, para todas las zeolitas, el valor del área superficial experimental fue aproximadamente la mitad del obtenido de manera computacional. En la Figura 4.27 se muestra esta comparación.

En otros trabajos se han manejado condiciones de desgasificación y secado superiores con temperaturas entre 573 y 673 K durante 12 horas o más bajo vacío, obteniendo un  rea A_{BET} de 652, 605 y 590 m²g⁻¹ para estructuras NaX, LiX y BaX, respectivamente [71]. A esto se suma que la teoría del método BET se considera incompleta debido a que se basa en supuestos simples que desprecian las interacciones horizontales entre el adsorbato, entre otros. Estimaciones experimentales más precisas del área superficial se han realizado utilizando el método de Remy y Poncelet, que combina la ecuación de Dubinin-Radushkevich y la ecuación BET. Utilizando este método, se estimó que el área superficial total de una estructura NaX, con una relación Si/Al de 1.3, es de 874 m²g⁻¹ [72]. Este valor se aproxima más a los esperado teóricamente, es decir, a los resultados computacionales obtenidos en este trabajo.

Tabla 4.6: Estimación computacional del área superficial de la zeolita X.

Zeolite	Área superficial (m^2g^{-1})	
	Ar	N ₂
NaX	1036.47	1058.32
LiX	1108.01	1121.68
KX	870.72	888.89
CaX	1127.41	1141.44
BaX	865.81	877.37
MgX	.	.

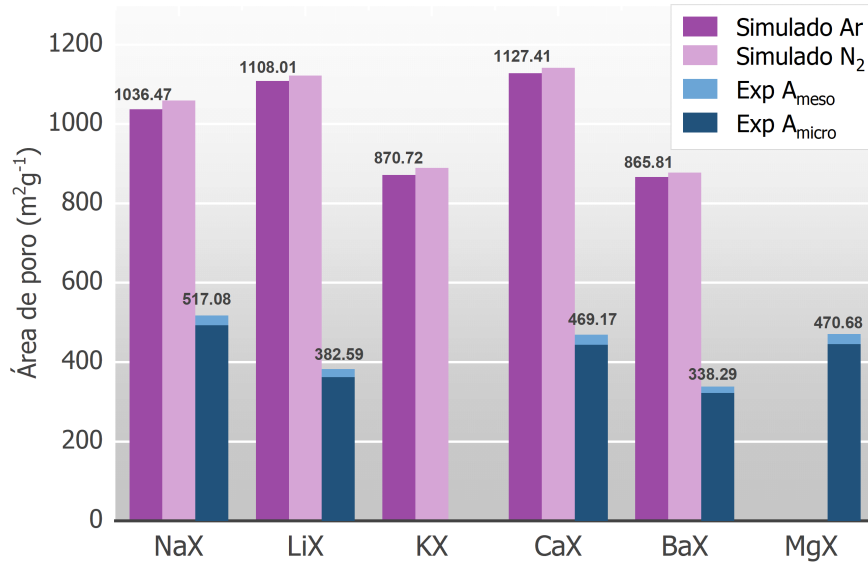


Figura 4.27: Comparativo del área superficial calculada computacionalmente y los valores obtenidos de manera experimental con la técnica de adsorción de N₂ a 77 K. La leyenda superior corresponde al área total A_{BET} , la suma de A_{meso} y A_{micro} .

4.5. Autodifusión

La autodifusión mide la capacidad de una partícula de moverse o difundirse dentro del fluido debido a su movimiento térmico. Es una propiedad dinámica relacionada con el transporte de masa. Se calcula usando el Desplazamiento Cuadrático Medio (DCM) y la relación de Einstein [22, 73]:

$$D_a = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (4.7)$$

donde D_a es el coeficiente de autodifusión, d es la dimensionalidad (2D o 3D) y $\mathbf{r}_i(t)$ es la posición de la partícula i en el tiempo t . Debido a que se observa un comportamiento casi lineal en los gráficos de DCM simulados de la Figura 4.28, con dimensionalidad $d=3$, la ecuación anterior queda como

$$D_a = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} (DCM(t)) = \frac{K}{6}, \quad (4.8)$$

donde K es la pendiente de la curva de DCM.

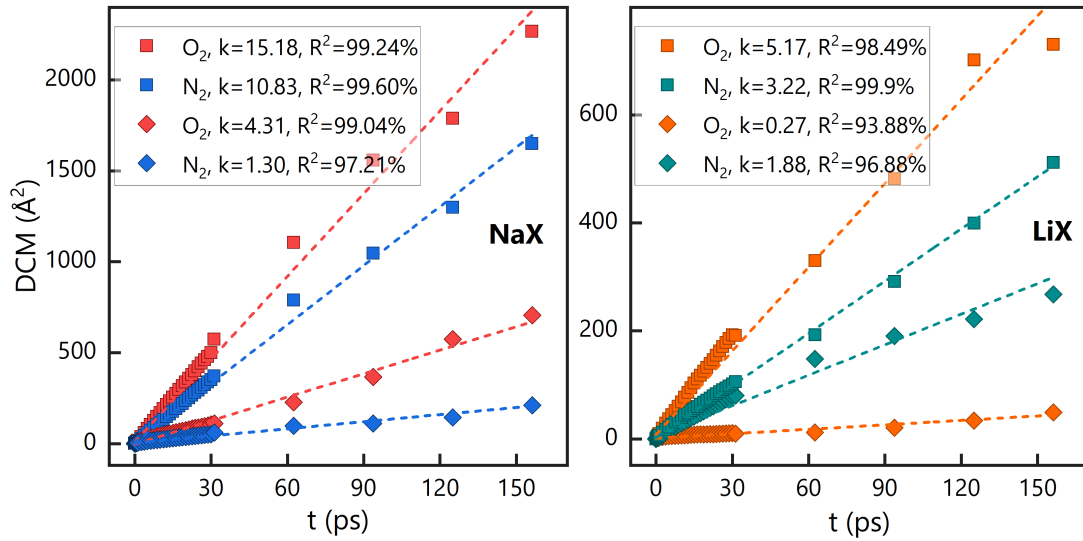


Figura 4.28: Curvas de desplazamiento cuadrático medio DCM de NaX y LiX con cationes fijos (◇) y libres (□) a 303 K.

Tanto en NaX como en LiX, los mayores coeficientes de difusión se obtuvieron utilizando el modelo de cationes móviles, donde el coeficiente de difusión del oxígeno superó al del nitrógeno en ambos casos. Además, tanto el nitrógeno como el oxígeno presentaron mayores difusividades en NaX en comparación con LiX. Esto se debe a que la cantidad de moléculas de estos gases en NaX es menor, mientras que en LiX es mayor, lo que afecta

la movilidad de los gases debido a un mayor grado de confinamiento. Los resultados de los coeficientes de difusión obtenidos para cada material se presentan en la Tabla 4.7.

En la parte final de este documento (Apéndice B) se incluye un enlace con los videos simulados del transporte de las especies en cada modelo. Se observa que algunas moléculas tienden a quedarse confinadas en sitios específicos del material, debido a las fuertes interacciones con el entorno.

Los estudios experimentales sobre las autodifusividades D_a de diversos gases en zeolitas, como la FAU-Si (compuesta únicamente de sílice), han revelado que presentan variaciones según la carga molar q_i . En el caso del nitrógeno, se ha observado una tendencia decreciente de D_a conforme aumenta q_i [74]. En la Figura 4.29 se presenta una comparación de las constantes de autodifusividad de N_2 y O_2 en zeolitas tipo FAU, considerando tanto los valores reportados en la literatura como los obtenidos mediante el modelo de cationes fijos. Para el oxígeno, los valores de D_a presentan una diferencia de hasta un orden de magnitud, aunque se acercan a los reportados por Kowsari *et al.*. En cuanto al nitrógeno, las autodifusividades calculadas muestran mayor similitud con los valores publicados por Krishna *et al.*. Sin embargo, al emplear el modelo de cationes móviles, las autodifusividades calculadas presentan diferencias significativas. Probablemente esto se debe a que los tiempos del paso de integración empleados son altos (0.002 ps), por lo que puede existir una sobreestimación de la energía cinética del sistema (constantes difusivas demasiado grandes). Es conveniente ejecutar este tipo de simulaciones con un mayor número de ciclos de producción y un tiempo de integración inferior ($\sim 0,0005$ ps).

Tabla 4.7: Coeficientes de difusión del nitrógeno y oxígeno en las zeolitas NaX y LiX.

zeolita	Temp. (K)	Fase gaseosa			Fase adsorbida		Coef. D_a	Autod.
		Presión total (bar)	Gas	fracc. molar	Cantidad (mmol/g) (moléc. /cu)		($\times 10^{-8} m^2/s$)	()
NaX	303	1	O_2	0.5	0.14	1.63	7.18	25.30
			N_2	0.5	0.54	6.56	2.17	18.05
LiX	303	1	O_2	0.5	0.09	1.27	0.45	8.62
			N_2	0.5	0.23	3.08	3.13	5.37

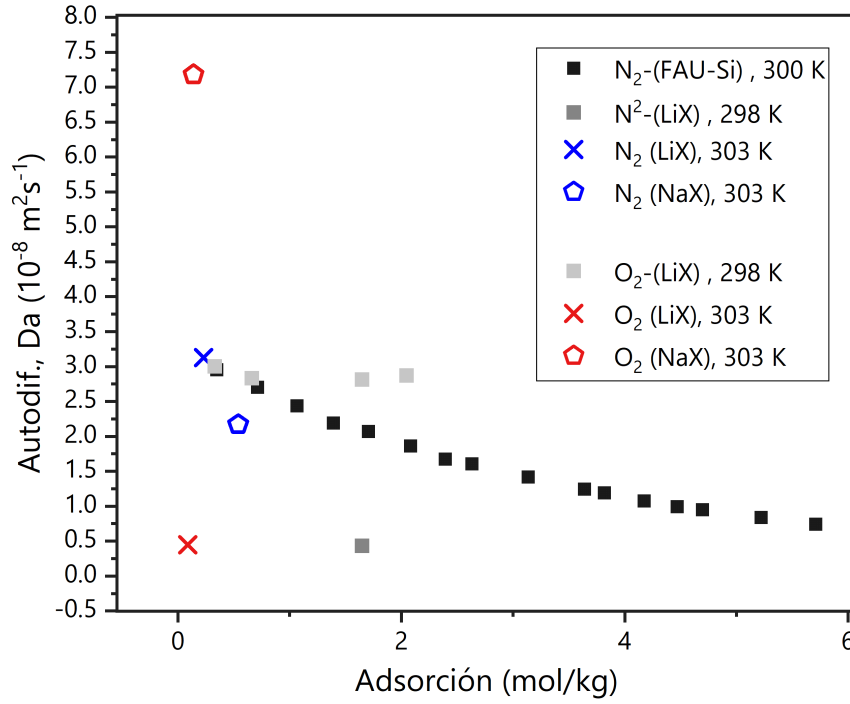


Figura 4.29: Comparativo de constantes de autodifusividad obtenidas en este trabajo ($\times, \diamond$) usando el modelo de cationes fijos y los reportados en otros trabajos ($\square$) [74, 75].

4.6. Ley de Fick y difusión en un cristal

La velocidad de sorción física en un adsorbente poroso, como la zeolitas, está controlada por la resistencia a la transferencia de masa. El caso más simple a considerar es el de una partícula cristalina de zeolita expuesta a un cambio escalonado en la concentración de sorbato en la superficie externa de la partícula en el tiempo cero. Aproximaremos la geometría del cristal a la de una esfera. Por lo tanto, el transporte de masa puede describirse mediante la ecuación de difusión de Fick, la cual relaciona la tasa de cambio de la concentración de un fluido con el gradiente espacial de dicha concentración, expresada en coordenadas esféricas como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} &= D \nabla^2 C(r, t) \\ &= D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

donde la concentración $C(r, t)$ es una función de la coordenada radial $r\hat{e}_r$, D es el coeficiente de difusión efectivo y t es el tiempo. La Figura 4.30 representa el cristal esférico a

través del cuál se difunde un gas. La línea roja representa la región sobre la cuál se ha de calcular la concentración $C(r, t)$ que depende solo del radio para distintos tiempos.

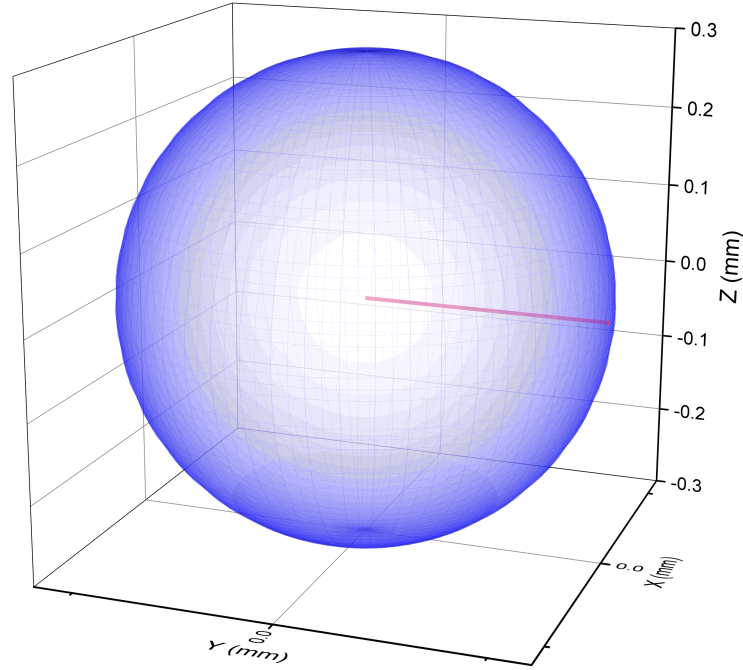


Figura 4.30: Cristal microporoso esférico a través de la cual se difunde un gas.

La ecuación anterior puede resolverse de manera analítica tomando en cuenta las siguientes condiciones de frontera:

1. La concentración inicial para el tiempo $t=0$ para cualquier punto dentro de la esfera es la constante (C_{in}).
2. La concentración en $r = r_c$, es decir, en la superficie de la esfera es constante (C_{∞}).
3. La pendiente de recta tangente a la curva de concentración $C(r)$ en $r=0$ es igual a cero.

Entonces, el sistema de ecuaciones a resolver es:

$$C(r, 0) = C_{in}, \quad (4.10)$$

$$C(r_c, t) = C_{\infty}, \quad (4.11)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=0} = 0, \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right]. \quad (4.13)$$

La ecuación diferencial (4.13) junto con las condiciones de frontera (4.10), (4.11) y (4.12) pueden ser resueltos más fácilmente si se hacen una serie de conversiones para expresar el problema en forma adimensional. En el Apéndice C se presenta el desarrollo algebraico detallado de la resolución de la ecuación diferencial sujeto a las condiciones de frontera mencionadas.

La forma simplificada de la *solución particular* es

$$\frac{C(r, t) - C_\infty}{C_{in} - C_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^{n+1} \exp\left(- (n\pi)^2 \frac{Dt}{r_c^2}\right) \cdot \frac{\sin(n\pi r/r_c)}{n\pi r/r_c}. \quad (4.14)$$

Aunque esta expresión describe originalmente la difusividad del adsorbato en un cristal microporoso, su forma matemática puede extenderse para modelar la concentración del adsorbato en los macroporos de un pellet esférico, bajo ciertas consideraciones (ver Sección 2.8).

4.6.1. Curvas de concentración de N_2 en estructura FAU

Tradicionalmente los enfoques para modelar el transporte de masa en estructuras microporosas como las zeolitas incluye la difusión de Knudsen y la difusión superficial, los cuales pueden combinarse.

Sin embargo, en el trabajo de Caravella *et al.* [76] se comenta que en nanoporos, debido al efecto estérico de las moléculas adsorbidas, se reduce el espacio disponible para el transporte y afecta de manera significativa la difusión. Se destaca que la difusión de Knudsen se ve influenciada por la adsorción superficial, lo que altera la porosidad, la tortuosidad y el diámetro efectivo de los poros, siendo una interacción crítica cuando el tamaño molecular es comparable al tamaño de poro. El modelo que proponen acopla la difusión de Knudsen y la difusión superficial. Esta formulación permite una representación más precisa del transporte en sistemas multicomponente y condiciones de confinamiento severo.

Como caso de estudio que prueba la validez del modelo, presentan la adsorción multicomponente de CO_2 - N_2 en la zeolita NaY, encontrando que la difusividad efectiva del N_2 es, aproximadamente, $2.7 \times 10^{-10} m^2/s$. Consideremos, para fines prácticos de aproxima-

ción, que la difusividad efectiva del N_2 en nuestro caso de estudio, es decir, en la mezcla N_2-O_2 , va del mismo orden de magnitud.

De esta manera, las constantes a considerar en el cálculo de la difusividad del N_2 en un cristal de zeolita FAU con radio aproximado de 13 nm, y bajo condiciones ambientales normales, son las siguientes:

$$\begin{aligned} C_{\infty} &= 31.9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \\ C_{in} &= 0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \\ r_c &= 13 \times 10^{-9} \text{ m} \\ D_{N_2} &\approx 2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ t &= 50 \text{ ns}, 100 \text{ ns}, 200 \text{ ns}, 300 \text{ ns} \dots \end{aligned}$$

A continuación se presentan las curvas de concentración (Figura 4.31) en función del radio r para un tiempo t de 50, 100, 200 y 300 ns. Las curvas se calcularon con la ecuación (4.14) sumando los primeros cinco términos de la expresión.

De manera similar, empleando *COMSOL Multiphysics*, que es un paquete de software de análisis y resolución por elementos finitos, se calcularon los perfiles de concentración del sistema analizado bajo las mismas condiciones iniciales. En la Figura 4.32 se presentan los perfiles de concentración a lo largo de la línea radial de la esfera. Se observa que los resultados son consistentes con la solución analítica previamente desarrollada. Similarmente, se obtuvo el gráfico tridimensional de concentración (Figura 4.33) para un tiempo de 50 nanosegundos.

El motivo e importancia de comparar las soluciones del modelo analítico con las obtenidas mediante su implementación en un software de elementos finitos como COMSOL radica, en primer lugar, en comprender con claridad las consideraciones que dan origen al modelo, particularmente la ley de Fick y las condiciones iniciales y de contorno asociadas. Esta comparación permite verificar la correcta implementación numérica, asegurando que se entiende el papel de cada término matemático en la formulación. Solo a partir de esta comprensión sólida es posible avanzar hacia el planteamiento y resolución de modelos más complejos, que pueden incorporar nuevas condiciones y cuya solución analítica, en muchos casos, no es posible.

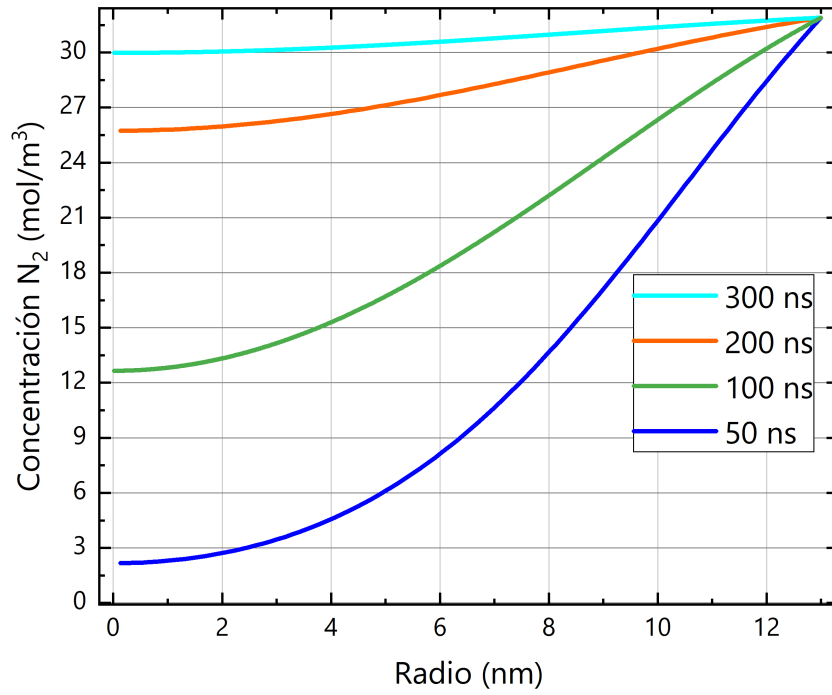


Figura 4.31: Curvas de concentración del N_2 a diferentes tiempos de difusión obtenidas mediante la solución analítica (Ec. (4.14)).

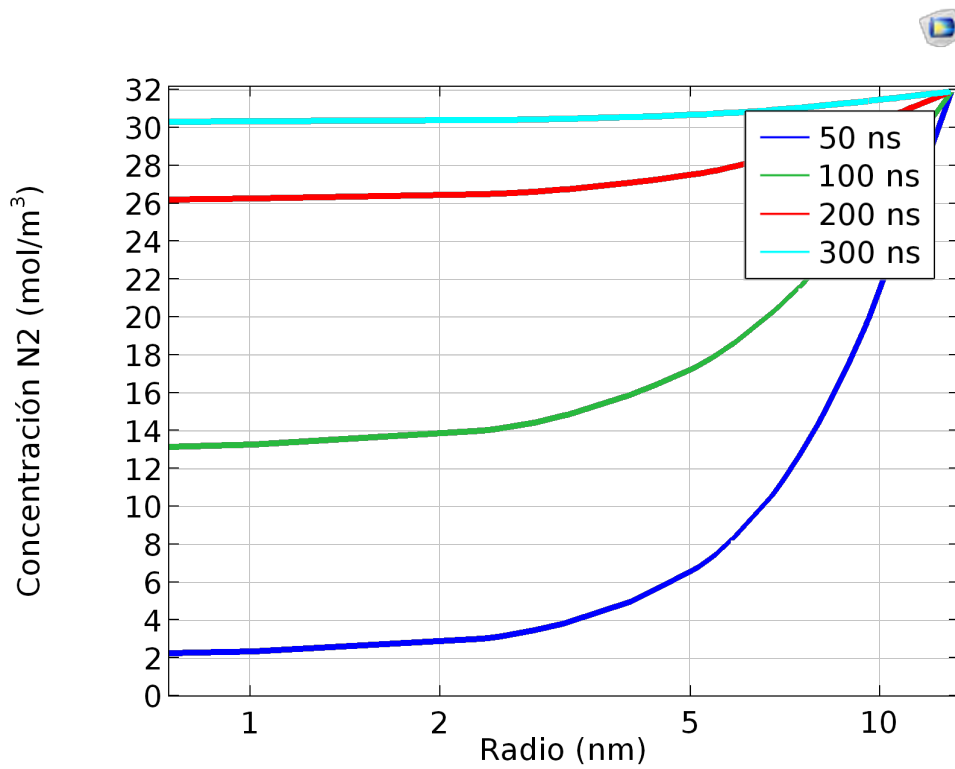


Figura 4.32: Curvas de concentración del N_2 obtenidas con el Software *COMSOL Multiphysics*.

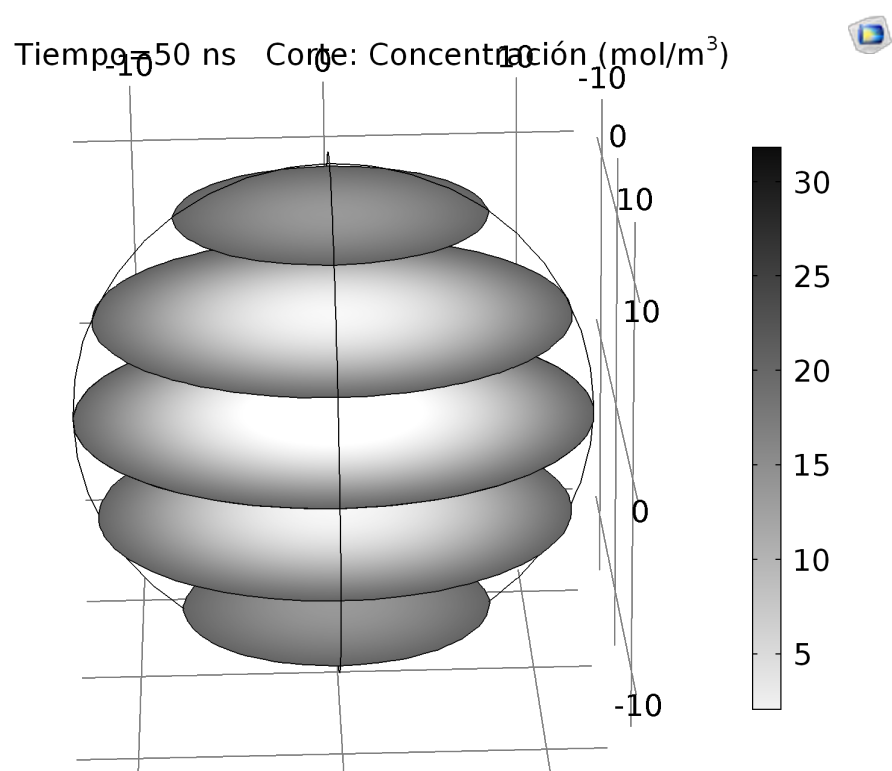


Figura 4.33: Gráfica concentración para $t = 50$ ns obtenido con *COMSOL Multiphysics*.

Capítulo 5

Conclusiones

El presente trabajo abordó de manera integral el estudio de los mecanismos de separación de N_2 y O_2 en zeolitas FAU intercambiadas con cationes, dada su relevancia en procesos de purificación de oxígeno, como la adsorción por oscilación de presión (PSA). Aunque las zeolitas FAU han sido empleadas durante décadas en este tipo de aplicaciones, la comprensión detallada del papel que desempeña cada catión en condiciones de adsorción mono- y multicomponente seguía siendo limitada.

La combinación de caracterización experimental avanzada en conjunto con las simulaciones moleculares y el modelo en escala macroscópica permitieron construir una descripción multiescala que integra las interacciones a nivel atómico que dan lugar al fenómeno de adsorción, la autodifusión de las especies gaseosas dentro de las estructuras y el transporte macroscópico de masa en los cristales de zeolita. Este enfoque que muestra la influencia crítica de los cationes en la adsorción de N_2 y O_2 , también da la pauta para el diseño de materiales absorbentes dopados que sean más eficientes y selectivos.

En conjunto, los resultados de esta investigación contribuyen tanto al entendimiento fundamental de la adsorción del oxígeno y nitrógeno en zeolitas tipo FAU funcionalizadas con cationes así como a la optimización de procesos de separación de aire.

De manera particular, en relación con los objetivos planteados, se concluye lo siguiente:

- La caracterización estructural mediante DRX de las zeolitas FAU intercambiadas con Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Ba^{2+} evidenció diferencias mínimas, atribuibles principalmente a la redistribución de los cationes, los cuales no llegan a alterar de manera significativa la red cristalina. Este resultado fue confirmado por los espectros FT-IR, en los cuales se conservaron las bandas vibracionales características de la FAU, aunque con ligeras variaciones en la intensidad. El análisis composicional mostró que, tras el intercambio catiónico, predomina la especie introducida junto

con sodio residual. Por su parte, las propiedades porosimétricas corroboraron la influencia del tamaño y la naturaleza del catión sobre el comportamiento adsorbente; no obstante, los resultados no fueron concluyentes, probablemente debido a la composición catiónica no homogénea y a limitaciones en el control experimental, en particular durante el pretratamiento de las muestras.

- El modelo atómico propuesto en el marco de la Mecánica Molecular, sustentado en campos de fuerza de Lennard-Jones y Coulomb previamente validados para zeolitas de sílice pura, mostró capacidad predictiva al aplicarse a zeolitas FAU intercambiadas con distintos cationes. Esta validez se evidenció al comparar las isothermas simuladas con las isothermas experimentales reportadas en la literatura para la adsorción monocomponente de N_2 y O_2 en zeolitas tipo FAU dopadas.
- Las simulaciones realizadas mediante el método MCGC permitieron predecir isothermas de adsorción mono- y multicomponente en un amplio rango de presiones y temperaturas. En el caso monocomponente, se observó que la estructura CaX presenta un comportamiento superior respecto a NaX en la adsorción de N_2 (a 298 K y 1 bar), ya que el N_2 se adsorbe en mayor medida mientras que el O_2 lo hace en menor proporción, lo que representa una ventaja para la separación N_2/O_2 .

Como parte de estos resultados, se incluyeron también simulaciones de adsorción de N_2 a 77 K en el intervalo de bajas presiones (0.1 mbar – 1 bar) para las estructuras NaX y MgX. Estas isothermas, comúnmente utilizadas en la caracterización experimental, han sido poco exploradas mediante simulaciones moleculares, por lo que constituyen un aporte adicional de este trabajo.

Finalmente, se realizaron simulaciones de adsorción de la mezcla binaria N_2-O_2 en LiX, cuyos resultados pudieron compararse con isothermas experimentales reportadas en la literatura. De acuerdo con lo observado, las simulaciones reproducen satisfactoriamente el comportamiento experimental, lo que refuerza la validez del modelo propuesto.

- El volumen de poro, el tamaño de poro y el área superficial se estudiaron computacionalmente mediante MCGC. Se observaron volúmenes de poro superiores en BaX, CaX y LiX en comparación con NaX. Esto se atribuye a que, aunque Li^+ ocupa poco espacio por su reducido tamaño, y Ca^{2+} y Ba^{2+} son de mayor radio iónico, al ser divalentes requieren un menor número de cationes por celda unitaria, lo que se traduce en un volumen accesible mayor. En contraste, K^+ es grande y monovalente, por lo que ocupa más espacio y reduce el volumen accesible.

En cuanto a la distribución del diámetro de poro, KX (radio iónico 1.38 Å) presenta poros más estrechos en comparación con LiX (radio iónico 0.76 Å), que exhibe los

poros más amplios.

Respecto al área superficial, las estructuras BaX y KX mostraron valores menores, mientras que CaX y LiX, muy similares entre sí, superaron a NaX. Al comparar estos resultados con datos experimentales se observaron discrepancias atribuibles principalmente a las condiciones experimentales, en particular al pretratamiento de las muestras, como se ha señalado previamente.

- Las simulaciones de Dinámica Molecular permitieron calcular coeficientes de autodifusión intracristalina de la mezcla N_2-O_2 con diferentes fracciones molares en zeolitas NaX y LiX, bajo condiciones de equilibrio y sin gradientes de potencial químico, aportando información sobre la movilidad intracristalina.

Si bien se realizaron simulaciones considerando tanto modelos de cationes fijos como de cationes móviles, únicamente en el modelo de cationes fijos se obtuvieron constantes de autodifusión comparables con las reportadas en la literatura, lo que respalda la validez de este modelo y refuerza la comprensión del transporte a escala molecular.

- Finalmente, se exploró el transporte macroscópico de masa mediante la resolución de la segunda ley de Fick, tanto de forma analítica como utilizando el método de elementos finitos. Se obtuvieron las curvas de concentración espacio-temporales, mostrando buena concordancia entre las soluciones analíticas y numéricas. Esta etapa permitió validar el enfoque y sentar las bases para el modelado de sistemas más complejos, como pellets o monocristales con jerarquía de poros.

Bibliografía

- [1] Ralph T Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Newy York, Estados Unidos de América: Wiley-Interscience, 2007.
- [2] Jurgen U Keller y Reiner Staudt. *Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms*. en. Nueva York, NY, Estados Unidos de América: Springer, 2010.
- [3] R T Yang. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Woburn, MA, Estados Unidos de América: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [4] Douglas M Ruthven, S Farooq y K S Knaebel. *Pressure Swing Adsorption*. en. Nashville, TN, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons, 1993.
- [5] Auerbach, ed. *Handbook of zeolite science and technology*. Taylor & Francis Group, 2003.
- [6] Chi Tien. *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications*. Filadelfia, PA, Estados Unidos de América: Elsevier Science Publishing, 2018.
- [7] Jean Rouquerol. *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. en. 2.^a ed. Londres, Inglaterra: Academic Press Inc. (London), 2013.
- [8] Caixia Tian et al. «Experiment and simulation study of a dual-reflux pressure swing adsorption process for separating N₂/O₂». en. En: *Sep. Purif. Technol.* 189 (2017), págs. 54-65.
- [9] Anne Julbe y Martin Drobek. «Zeolite X: Type». En: *Encyclopedia of Membranes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, págs. 1-2.
- [10] Florence Porcher et al. «The crystal structure of a low-silica dehydrated NaX zeolite». En: *Eur. J. Mineral.* 11.2 (1999), págs. 333-344.
- [11] T Frising y P Leflaive. «Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 114.1-3 (2008), págs. 27-63.

-
- [12] David H Olson. «Reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated NaX». en. En: *J. Phys. Chem.* 74.14 (1970), págs. 2758-2764.
- [13] David Dubbeldam et al. «Design, parameterization, and implementation of atomic force fields for adsorption in nanoporous materials». en. En: *Adv. Theory Simul.* 2.11 (2019), pág. 1900135.
- [14] Bojan Vujić y Alexander P Lyubartsev. «Transferable force-field for modelling of CO₂, N₂, O₂ and Ar in all silica and Na⁺ exchanged zeolites». En: *Model. Simul. Mat. Sci. Eng.* 24.4 (2016), pág. 045002.
- [15] Sofía Calero et al. «Understanding the role of sodium during adsorption: a force field for alkanes in sodium-exchanged faujasites». en. En: *J. Am. Chem. Soc.* 126.36 (2004), págs. 11377-11386.
- [16] A Martin-Calvo et al. «Transferable force fields for adsorption of small gases in zeolites». en. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17.37 (2015), págs. 24048-24055.
- [17] Ehsan Sadeghi Pouya et al. «Improving separation of CH₄ and N₂ by adsorption on zeolite Y Ion-Exchanged with ammonium Cations: An experimental and Grand-Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation investigation». en. En: *Chem. Eng. Sci.* 289.119819 (2024), pág. 119819.
- [18] Yaoguo Fu et al. «Insights into adsorption separation of N₂/O₂ mixture on FAU zeolites under plateau special conditions: A molecular simulation study». en. En: *Sep. Purif. Technol.* 251.117405 (2020), pág. 117405.
- [19] Victor A M Gomes et al. «Easily tunable parameterization of a force field for gas adsorption on FAU zeolites». en. En: *Adsorption (Boston)* 21.1-2 (2015), págs. 25-35.
- [20] David Dubbeldam et al. «RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials». en. En: *Mol. Simul.* 42.2 (2016), págs. 81-101.
- [21] David Dubbeldam, Ariana Torres-Knoop y Krista S Walton. «On the inner workings of Monte Carlo codes». en. En: *Mol. Simul.* 39.14-15 (2013), págs. 1253-1292.
- [22] R K Pathria y Paul D Beale. *Statistical mechanics*. en. Londres, Inglaterra: Academic Press Inc. (London), 2022.
- [23] Noboru Takeuchi y Aldo Humberto Romero. *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras: Takeuchi Noboru, Aldo Humberto Romero*. es. 2019.
- [24] Biman Bagchi. *Statistical mechanics for chemistry and materials science*. Oakville, MO, Estados Unidos de América: Apple Academic Press, 2018.
- [25] David P Landau y Kurt Binder. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. 4.^a ed. Cambridge, Inglaterra: Cambridge University Press, 2015.

- [26] A Einstein. «Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen». en. En: *Ann. Phys.* 322.8 (1905), págs. 549-560.
- [27] William T Coffey y Yuri P Kalmykov. *The Langevin equation: With applications to stochastic problems in physics, chemistry and electrical engineering (fourth edition): With applications to stochastic problems in physics, chemistry and electrical engineering*. 4.^a ed. World Scientific Publishing Company, 2017.
- [28] Denis J Evans y Gary Morriss. *Statistical mechanics of nonequilibrium liquids*. 2.^a ed. Cambridge, Inglaterra: Cambridge University Press, 2014.
- [29] Ryogo Kubo. «Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems». en. En: *J. Phys. Soc. Jpn.* 12.6 (1957), págs. 570-586.
- [30] Melville S Green. «Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids». en. En: *J. Chem. Phys.* 22.3 (1954), págs. 398-413.
- [31] E L Cussler. *Cambridge Series in Chemical Engineering: Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems: Mass Transfer in Fluid Systems*. 3.^a ed. Cambridge, Inglaterra: Cambridge University Press, 2012.
- [32] Douglas M Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. en. Nashville, TN, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons, 1984.
- [33] Seymour Lowell et al. *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*. en. Dordrecht, Países Bajos: Springer, 2010.
- [34] S. B. Jang e Y Kim. «The crystal structure of fully dehydrated fully Ba^{2+} -exchanged zeolite X». En: *Bull. Korean Chem. Soc.* 16.3 (1995), págs. 248-251.
- [35] Y I Smolin, Y F Shepelev y A A Anderson. «Atomic Scale mechanism of CaX Zeolite dehydration». En: *Acta Crystallogr* (1989).
- [36] S B Sang e Y Kim. «Chemistry and crystallographic studies of metal ion exchanged zeolite X. i. The crystal structure of fully dehydrated and fully K^{+} -exchanged zeolite X, K_{92} -X». En: *Bull. Korean Chem. Soc.* 16.6 (1995), págs. 539-542.
- [37] J Plévert et al. «Structure of dehydrated zeolite Li-LSX by neutron diffraction: Evidence for a low-temperature orthorhombic faujasite». en. En: *J. Phys. Chem. B* 101.49 (1997), págs. 10340-10346.
- [38] Young Hoon Yeom et al. «Three crystal structures of vacuum-dehydrated zeolite X, $M_{46}Si_{100}Al_{92}O_{384}$, $M = Mg^{2+}$, Ca^{2+} , and Ba^{2+} ». en. En: *J. Phys. Chem. B* 101.35 (1997), págs. 6914-6920.

- [39] Amir Mohammad Najafi, Saeed Soltanali y Hamid Ghassabzadeh. «Enhancing the CO₂, CH₄, and N₂ adsorption and kinetic performance on FAU zeolites for CO–2 capture from flue gas by metal incorporation technique». en. En: *Chem. Eng. J.* 468.143719 (2023), pág. 143719.
- [40] Andrzej Biessikowski et al. «Impact of treatment methods on the surface properties of the Mg-containing zeolite Y». en. En: *Materials (Basel)* 18.5 (2025).
- [41] Edward F T Lee y Lovat V C Rees. «Dealumination of sodium Y zeolite with hydrochloric acid». en. En: *J. Chem. Soc.* 83.5 (1987), págs. 1531-1537.
- [42] Yongbiao Sun et al. «Adsorption, separation and regeneration of cation-exchanged X zeolites for LNG purification: Li⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 340.112032 (2022), pág. 112032.
- [43] Samira Salehi y Mansoor Anbia. «Adsorption selectivity of CO₂ and CH₄ on novel PANI/alkali-exchanged FAU zeolite nanocomposites». en. En: *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 27.5 (2017), págs. 1281-1291.
- [44] Andżelika Gęsikiewicz-Puchalska et al. «Changes in porous parameters of the ion exchanged X zeolite and their effect on CO₂ adsorption». en. En: *Molecules* 26.24 (2021), pág. 7520.
- [45] Eugenii A Paukshtis et al. «A FTIR study of silanol nests over mesoporous silicate materials». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 288.109582 (2019), pág. 109582.
- [46] Cédric Carteret. «Mid- and near-infrared study of hydroxyl groups at a silica surface: H-bond effect». en. En: *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* 113.30 (2009), págs. 13300-13308.
- [47] Edith M Flanigen, Hassan Khatami y Herman A Szymanski. «Infrared structural studies of zeolite frameworks». En: *Molecular Sieve Zeolites-I*. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1974, págs. 201-229.
- [48] J C Santos, F D Magalhães y A Mendes. «Contamination of zeolites used in oxygen production by PSA: Effects of water and carbon dioxide». en. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 47.16 (2008), págs. 6197-6203.
- [49] Marie L Zanota et al. «Adsorption isotherms of pure gas and binary mixtures of air compounds on faujasite zeolite adsorbents: Effect of compensation cation». en. En: *J. Chem. Eng. Data* 55.1 (2010), págs. 448-458.
- [50] Hamida Panezai et al. «Location of silver clusters confined in FAU skeleton of dehydrated bi-metallic Ag_xM96-x-LSX (M = Na⁺, Li⁺) zeolite and resultant influences on N₂ and O₂ adsorption». en. En: *Sep. Purif. Technol.* 197 (2018), págs. 418-431.

- [51] Guoqing Guan, Katsuki Kusakabe y Shigeharu Morooka. «Separation of N₂ from O₂ and other gases using FAU-type zeolite membranes». en. En: *J. Chem. Eng. Japan* 34.8 (2001), págs. 990-997.
- [52] Jude A Dunne, Alan L Myers y David A Kofke. «Simulation of adsorption of liquid mixtures of N₂ and O₂ in a model faujasite cavity at 77.5 K». en. En: *Adsorption (Boston)* 2.1 (1996), págs. 41-50.
- [53] Yaoguo Fu et al. «Thermodynamic analysis of molecular simulations of N₂ and O₂ adsorption on zeolites under plateau special conditions». en. En: *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019), págs. 868-875.
- [54] Chaxiu Guo et al. «Molecular insights into improved oxygen adsorption: Ag⁺ and Ce³⁺ doping in Li-LSX for air separation». en. En: *Appl. Surf. Sci.* 663.160186 (2024), pág. 160186.
- [55] Yaoguo Fu et al. «Insights into adsorption separation of N₂/O₂ mixture on FAU zeolites under plateau special conditions: A molecular simulation study». en. En: *Sep. Purif. Technol.* 251.117405 (2020), pág. 117405.
- [56] Franklin E Epietang et al. «Air separation sorbents: Mixed-cation zeolites with minimum lithium and silver». en. En: *Chem. Eng. Sci.* 198 (2019), págs. 43-51.
- [57] Minghui Fan et al. «Thermal and kinetic performance of water desorption for N₂ adsorption in Li-LSX zeolite». en. En: *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* 118.41 (2014), págs. 23761-23767.
- [58] Hadis Mousavi, Jafar Towfighi Darian y Babak Mokhtarani. «Enhanced nitrogen adsorption capacity on Ca²⁺ ion-exchanged hierarchical X zeolite». en. En: *Sep. Purif. Technol.* 264.118442 (2021), pág. 118442.
- [59] Hamida Panezai, Jihong Sun y Raza Ullah. «Kinetic evaluation of dehydration in MxNa_{96-x}LSX (M= Li⁺, Ca²⁺ and Ag⁺) zeolites and resulting effects on selective adsorption of N₂ and O₂». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 301.110233 (2020), pág. 110233.
- [60] Silda Peters, Renjith S Pillai y Raksh V Jasra. «Significance of extra-framework monovalent and divalent cation motion upon CO₂ and N₂ sorption in zeolite X». en. En: *Mater. Today* 68 (2022), págs. 85-92.
- [61] Govind Sethia, Rajesh S Somani y Hari Chand Bajaj. «Adsorption of carbon monoxide, methane and nitrogen on alkaline earth metal ion exchanged zeolite-X: structure, cation position and adsorption relationship». en. En: *RSC Adv.* 5.17 (2015), págs. 12773-12781.

- [62] G Maurin et al. «Influence of extra-framework cations on the adsorption properties of X-faujasite systems: Microcalorimetry and molecular simulations». en. En: *J. Phys. Chem. B* 109.1 (2005), págs. 125-129.
- [63] Dongmin Shen et al. «Thermodynamics of nitrogen and oxygen sorption on zeolites LiLSX and CaA». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 48.1-3 (2001), págs. 211-217.
- [64] Meryem Saidi et al. «Evaluation of the hydrophilic/hydrophobic balance of 13X zeolite by adsorption of water, methanol, and cyclohexane as pure vapors or as mixtures». en. En: *Nanomaterials (Basel)* 14.2 (2024).
- [65] Izabel C Medeiros-Costa et al. «Characterization of hierarchical zeolites: Combining adsorption/intrusion, electron microscopy, diffraction and spectroscopic techniques». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 287 (2019), págs. 167-176.
- [66] Zakaria Tahraoui et al. «Influence of the compensating cation nature on the water adsorption properties of zeolites». en. En: *Molecules* 25.4 (2020), págs. 944.
- [67] Cannon Hackett y Karl D Hammond. «Simulating the effect of the quadrupole moment on the adsorption of nitrogen in siliceous zeolites». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 263 (2018), págs. 231-235.
- [68] Chin-Wen Wu, Mayuresh V Kothare y Shivaji Sircar. «Equilibrium adsorption isotherms of pure N₂ and O₂ and their binary mixtures on LiLSX zeolite: Experimental data and thermodynamic analysis». en. En: *Ind. Eng. Chem. Res.* 53.17 (2014), págs. 7195-7201.
- [69] Eric L First et al. «Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach». en. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13.38 (2011), págs. 17339-17358.
- [70] William M Haynes, ed. *CRC handbook of chemistry and physics*. 97.^a ed. Londres, Inglaterra: CRC Press, 2016.
- [71] P A S Moura et al. «Adsorption equilibria of CO₂ and CH₄ in cation-exchanged zeolites 13X». en. En: *Adsorption (Boston)* 22.1 (2016), págs. 71-80.
- [72] Christoph Buttersack et al. «Determination of micropore volume and external surface of zeolites». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 236 (2016), págs. 63-70.
- [73] Mark E Tuckerman. *Statistical mechanics: Theory and molecular simulation*. Londres, Inglaterra: Oxford University Press, 2010.
- [74] R Krishna y J M van Baten. «Loading dependence of self-diffusivities of gases in zeolites». en. En: *Chem. Eng. Technol.* 30.9 (2007), págs. 1235-1241.
- [75] Mohammad H Kowsari. «Single-component structural correlation and self-diffusion of N₂ and O₂ through nanopores of Li-LSX zeolite: The role of temperature, loading, and Li-III cations». En: *Microporous Mesoporous Mater.* 264 (2018), págs. 181-189.

- [76] Alessio Caravella et al. «A novel modelling approach to surface and Knudsen multicomponent diffusion through NaY zeolite membranes». en. En: *Microporous Mesoporous Mater.* 235 (2016), págs. 87-99.

Apéndice A

Estructuras cristalinas

A1. NaX, FAU y LiX*

Archivo CIF empleado para generar las posiciones cristalográficas de la estructura FAU, NaX y LiX* usadas en las simulaciones. Estos datos se basan en la estructura reportada por Olson [12], donde las ocupancias han sido modificadas y las posiciones de los 96 cationes por celda unitaria han sido seleccionadas de manera aleatoria.

data_Na22_Al22_Si26_O96_-_04-009-5210

```
_cell_length_a                25.099
_cell_length_b                25.099
_cell_length_c                25.099
_cell_angle_alpha             90
_cell_angle_beta              90
_cell_angle_gamma             90

_symmetry_cell_setting        cubic
_symmetry_space_group_name_H-M  Fd-3
_symmetry_Int_Tables_number   203

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_occupancy          NaX  FAU  LiX
01  0  -0.0346  0.0758  0.0711  96  1.0  (1.0)  (1.0)
Na2  Na  0.056  0.056  0.056  32  0.25  (0.0)  (0.0 Li)
Na3  Na  0.2292  0.2292  0.2292  32  1.0  (0.0)  (1.0 Li)
Si4  Si -0.05381 0.12565 0.03508 96  1.0  (1.0)  (1.0)
Si5  Si -0.05524 0.03639 0.12418 96  0.00  (0.0)  (0.0)
Na6  Na  0.0454  0.0454  0.0454  32  0.69  (0.0)  (1.0 Li)
07  0  -0.0011 -0.0028  0.1416  96  1.0  (1.0)  (1.0)
08  0  -0.0693  0.0726  0.18    96  1.0  (1.0)  (1.0)
```

```

Al9  Al  -0.05524  0.03639  0.12418  96  1.0 (1.0) (1.0)
Na10 Na   0.423    0.326    0.158    96  0.11 (0.0) (0.33Li)
Na11 Na   0.432    0.28     0.164    96  0.11 (0.0) (0.0 Li)
Na12 Na   0.465    0.317    0.158    96  0.09 (0.0) (0.0 Li)
O13  O   -0.1099   3.0E-4    0.1056   96  1.0 (1.0) (1.0)
Na14 Na   0.0      0.0      0.0      16  0.19 (0.0) (1.0)

```

A2. Estructura LiX

Archivo CIF empleado para generar las posiciones cristalográficas de la estructura LiX usada en las simulaciones. Estos datos se basan en la estructura reportada por Plevvert *et. al* [37], donde las ocupancias de los cationes han sido modificadas. Las posiciones de los 96 cationes de litio fueron elegidas de manera aleatoria.

```

_chemical_name_systematic      'Lithium Aluminum Silicon Oxide'
_chemical_name_common          'Faujasite-Li, zeolite LSX'
_chemical_formula_sum           'Al24 Li24 O96 Si24'

_cell_length_a                 24.6665
_cell_length_b                 24.6665
_cell_length_c                 24.6665
_cell_angle_alpha              90
_cell_angle_beta               90
_cell_angle_gamma              90

_symmetry_cell_setting         cubic
_symmetry_space_group_name_H-M Fd-3
_symmetry_Int_Tables_number    203

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_occupancy
Li1  Li  0.4411  0.358  0.14    96  0.17
Si2  Si  -0.0503  0.1246  0.0372  96  1.0
Li3  Li  0.2226  0.2226  0.2226  32  1.0
Li4  Li  0.3756  0.125  0.125   48  0.33
O5   O   -0.0015  4.0E-4  0.1524  96  1.0
Li6  Li  0.0457  0.0457  0.0457  32  1.0
O7   O   -0.0216  0.0734  0.0688  96  1.0
O8   O   -0.1043  0.0027  0.0986  96  1.0
O9   O   -0.0738  0.0824  0.1715  96  1.0
Al10 Al  -0.0499  0.0371  0.1232  96  1.0

```

A3. Estructura KX

Archivo CIF empleado para generar las posiciones cristalográficas de la estructura KX usada en las simulaciones. Estos datos se basan en la estructura reportada por Sang *et. al* [36], donde las ocupancias de los cationes han sido modificadas. Las posiciones de los 96 cationes de potasio fueron elegidas de manera aleatoria.

```
data_K23_A123_Si25_096_-_04-009-2000
```

```
_chemical_name_common      'Zeolite X, (K), dehydrated'
_chemical_formula_sum      'Al23 K23 096 Si25'

_cell_length_a             25.128
_cell_length_b             25.128
_cell_length_c             25.128
_cell_angle_alpha          90
_cell_angle_beta           90
_cell_angle_gamma          90

_symmetry_cell_setting     cubic
_symmetry_space_group_name_H-M Fd-3
_symmetry_Int_Tables_number 203
```

```
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_occupancy
01  O  -0.0376 0.0693 0.0703 96  1.0
02  O  -0.0679 0.0726 0.1765 96  1.0
K3  K   0.406  0.125  0.125  48  0.479
Al4 Al -0.0555 0.1244 0.0354 96  1.0
05  O  -0.109 -0.001  0.11   96  1.0
K6  K   0.2435 0.2435 0.2435 32  1.0
Si7 Si -0.0555 0.1244 0.0354 96  0.0
08  O  -0.0038-0.0043 0.1394 96  1.0
Si9 Si -0.0533 0.0349 0.124   96  1.0
K10 K   0.0    0.0    0.0    16  1.0
K11 K   0.071  0.071  0.071  32  0.436
K12 K   0.427  0.068  0.056  96  0.115
```

A4. Estructura CaX

Archivo CIF empleado para generar las posiciones cristalográficas de la estructura CaX usada en las simulaciones. Estos datos se basan en la estructura reportada por Smolin *et. al* [35], donde las ocupancias de los cationes han sido modificadas. Las posiciones de los 48 cationes de calcio fueron elegidas de manera aleatoria.

data_Ca44.6_(Al96_Si96_0384_)_(H2_O_)9.28_-_01-079-0678

```

_chemical_name_systematic      'Calcium Aluminum Silicate Hydrate'
_chemical_name_common          'Zeolite X, (Ca), calcium tecto-alumosilicate hydrate *'

_cell_length_a                 25.06(1)
_cell_length_b                 25.06(1)
_cell_length_c                 25.06(1)
_cell_angle_alpha              90
_cell_angle_beta               90
_cell_angle_gamma              90

_symmetry_cell_setting         cubic
_symmetry_space_group_name_H-M Fd-3
_symmetry_Int_Tables_number    203

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_occupancy
Si1  Si  -0.0539 0.123  0.0336 96  1.0
Al2  Al  -0.0566 0.0369 0.1217 96  1.0
O3   O   -0.1122 0.0016 0.1063 96  1.0
O4   O   -0.0038-0.0036 0.1411 96  1.0
O5   O   -0.0349 0.067  0.0599 96  1.0
O6   O   -0.0612 0.0789 0.1736 96  1.0
O7   O    0.16    0.16    0.16  32  0.0
Ca8  Ca   0.0     0.0     0.0   16  1.0
Ca9  Ca  0.2256 0.2256 0.2256 32  0.781
Ca10 Ca  0.058  0.058  0.058  32  0.125
Ca11 Ca  0.08   0.078  0.399  96  0.031

```

A5. Estructura BaX

Archivo CIF empleado para generar las posiciones cristalográficas de la estructura BaX usada en las simulaciones. Estos datos se basan en la estructura reportada por Jang y Kim [34], donde las ocupancias de los cationes han sido modificadas. Las posiciones de los 48 cationes de bario fueron elegidas de manera aleatoria.

data_Ba11.5_Al23_Si25_096_-_04-009-2003

```

_chemical_name_systematic      'Barium Aluminum Silicon Oxide'

_cell_length_a                 25.297(1)
_cell_length_b                 25.297(1)
_cell_length_c                 25.297(1)
_cell_angle_alpha              90
_cell_angle_beta               90
_cell_angle_gamma              90

```

```

_symmetry_cell_setting      cubic
_symmetry_space_group_name_H-M  Fd-3
_symmetry_Int_Tables_number  203

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_occupancy
O1  O  -0.107 -0.0011 0.1114 96  1.0
O2  O  -0.0044-0.0045 0.1376 96  1.0
O3  O  -0.0624 0.0665 0.1793 96  1.0
Ba4 Ba  0.0    0.0    0.0    16  0.9375
Al5 Al-0.0576 0.1247 0.0364 96  1.0
O6  O  -0.0387 0.0687 0.0735 96  1.0
Ba7 Ba  0.2408 0.2408 0.2408 32  0.9688
Si8 Si-0.056  0.0338 0.1253 96  1.0
Ba9 Ba  0.055  0.055  0.055  32  0.0625

```

A6. Estructura MgX

Archivo CIF empleado para generar las posiciones cristalográficas de la estructura MgX usada en las simulaciones. Estos datos se basan en la estructura reportada por Yeom *et al* [38], donde las ocupancias de los elementos Si, Al y Mg han sido modificadas acorde a la relación Si:Al=1. Las posiciones de los 48 cationes de magnesio fueron elegidas de manera aleatoria.

```
data_Mg46(_Al92_Si100_0384_)_(H2_O)4_-01-088-0187
```

```

_chemical_name_systematic      'Magnesium Aluminum Silicate Hydrate'
_chemical_name_common          'Faujasite-H, Mg (H2 O), magnesium tecto-alumosilicate hydrate*'

```

```

_cell_length_a                 24.671(5)
_cell_length_b                 24.671(5)
_cell_length_c                 24.671(5)
_cell_angle_alpha              90
_cell_angle_beta               90
_cell_angle_gamma              90

```

```

_symmetry_cell_setting      cubic
_symmetry_space_group_name_H-M  Fd-3
_symmetry_Int_Tables_number  203

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_symmetry_multiplicity

```


`_atom_site_occupancy`

```
Si1  Si  -0.052  0.1227  0.0339  96  1.0
Si2  Si  -0.0539  0.0377  0.1211  96  0.0
Al3  Al  -0.0539  0.0377  0.1211  96  1.0
O4   O    0.8885  0.002   0.1063  96  1.0
O5   O   -0.0029-0.0027  0.1471  96  1.0
O6   O   -0.0313  0.0635  0.0583  96  1.0
O7   O   -0.0655  0.0843  0.1694  96  1.0
Mg8  Mg    0.0     0.0     0.0    16  0.9375
Mg9  Mg    0.0585  0.0585  0.0585  32  0.125
Mg10 Mg    0.2026  0.2026  0.2026  32  0.125
Mg11 Mg    0.2288  0.2288  0.2288  32  0.7813
O12  O    0.145   0.145   0.145   32  0.0
```

Apéndice B

Dinámica molecular

Representación del transporte molecular de N_2 y O_2 en las estructuras NaX y LiX a 303 K. La mezcla de gases y la zeolita se encuentran en equilibrio termodinámico, es decir, no hay gradientes de concentración. La duración total de cada video equivale a 0.2 ns. Las simulaciones se encuentran en el siguiente enlace:

https://drive.google.com/drive/folders/1443iFjY1h78RAR6m0ZysBqXwrp60reqr?usp=drive_link.

- **Video 1:** Difusión del nitrógeno y oxígeno en la estructura NaX. Los cationes de sodio, representados en la esquina inferior, se encuentran fijos.
- **Video 2:** Difusión del nitrógeno y oxígeno en la estructura NaX con cationes móviles. El transporte molecular ocurre con mayor velocidad en este modelo comparado con el modelo con cationes fijos.
- **Video 3:** Difusión del nitrógeno y oxígeno en la estructura LiX con cationes fijos, representados en la esquina inferior.

Apéndice C

Difusión: ley de Fick en geometría esférica

La ecuación de difusión en coordenadas esféricas con con concentración dependiente de la distancia radial y el tiempo ($C = C(r, t)$)

$$\begin{aligned}\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} &= D \nabla^2 C(r, t) \\ &= D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right] \\ &= D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] = D \left[\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right]\end{aligned}\tag{C.1}$$

Las condiciones de frontera son:

$$C(r, 0) = C_{in},\tag{C.2}$$

$$C(r_c, t) = C_{\infty},\tag{C.3}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=0} = 0,\tag{C.4}$$

La ecuación diferencial (C.1) junto con las condiciones de frontera (C.2), (C.3) y (C.4) pueden ser resueltos más fácilmente si se hacen una serie de conversiones para expresar

el problema en forma adimensional. Sean las siguientes ecuaciones de transformación

$$R = r/r_c, \quad (\text{C.5})$$

$$\Theta(R, t) = \frac{C(r, t) - C_\infty}{C_{in} - C_\infty}, \quad (\text{C.6})$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial R} = \frac{\partial \Theta}{\partial (r/r_c)} = r_c \frac{\partial_r C(r, t)}{C_{in} - C_\infty}, \quad (\text{C.7})$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial R^2} = r_c^2 \frac{\partial_{rr} C(r, t)}{C_{in} - C_\infty}. \quad (\text{C.8})$$

Por lo que las *condiciones de frontera* (C.2), (C.3), (C.4) y la ecuación (C.1) quedan como:

$$\Theta(R, 0) = \frac{C(r, 0) - C_\infty}{C_{in} - C_\infty} = 1, \quad (\text{C.9})$$

$$\Theta(1, t) = 0, \quad (\text{C.10})$$

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial R} \right|_{(0, t)} = 0, \quad (\text{C.11})$$

$$(C_{in} - C_\infty) \frac{\partial \Theta}{\partial t} = D \left[\frac{(C_{in} - C_\infty)}{R_c^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial R^2} + \frac{2}{r_c R} \frac{(C_{in} - C_\infty)}{r_c} \frac{\partial \Theta}{\partial R} \right]. \quad (\text{C.12})$$

Al simplificar la ecuación diferencial (C.12), obtenemos:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{D}{r_c} \left[\frac{\partial^2 \Theta}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \Theta}{\partial R} \right]. \quad (\text{C.13})$$

.

Supongamos que la solución $\Theta(R, t)$ es una función de variables separables que se puede expresar como:

$$\Theta(R, t) = F(t)G(R)/R. \quad (\text{C.14})$$

Por lo que la ecuación (C.13) queda como

$$\frac{G}{R} \partial_t F = \frac{D}{r_c^2} \left[\underbrace{\partial_{RR}(G/R)}_A + \underbrace{\frac{2}{R} \partial_R(G/R)}_B \right] F, \quad (\text{C.15})$$

donde la expresión A y B pueden escribirse mediante:

$$\frac{2}{R}\partial_R(G/R) = \frac{2}{R}(-R^2G + R^{-1}\partial_R G), \quad (\text{C.16})$$

$$\partial_{RR}(G/R) = 2R^{-3}G - R^{-2}\partial_R G - R^{-2}\partial_R G + R^{-1}\partial_{RR}G. \quad (\text{C.17})$$

Sumando estos términos y simplificando, la ecuación (C.13) quedará como:

$$\frac{G}{R}\partial_t F = \frac{D}{r_c^2}\left[R^{-1}\partial_{RR}G\right]F. \quad (\text{C.18})$$

Reacomodando la ecuación anterior, observamos que las variables dependientes de R y t pueden agruparse a cada lado de la ecuación, lo que ambas expresiones deben ser constantes:

$$\frac{r_c^2}{D}\frac{\partial F}{\partial t} = \partial_{RR}G \equiv \pm\lambda^2. \quad (\text{C.19})$$

Obtenemos dos ecuaciones diferenciales y sus soluciones:

Ecuación		Solución	
$\frac{\partial F}{\partial t} = \pm\lambda^2 \cdot \frac{r_c^2}{D}$	$\longrightarrow$	$F(\tau) = k_1 \exp(-\lambda^2 \tau)$	(C.20)

$\frac{\partial^2 G}{\partial R^2} = \pm\lambda^2$	$\longrightarrow$	$G(R) = k_2 \sin(\lambda R) + k_3 \cos(\lambda R).$	(C.21)
--	-------------------	---	--------

Donde se ha introducido la variable adimensional

$$\tau = \frac{D}{r_c^2}t \quad (\text{C.22})$$

y k_1 , k_2 y k_3 son constantes.

Ahora podemos escribir la solución a la ecuación diferencial (C.13), que está dada por la ecuación (C.14). Empleando las ecuaciones (C.20) y (C.21) obtenemos:

$$\begin{aligned} \Theta(R, \tau) &= F(\tau)G(R)/R, \\ &= k_1 \exp(-\lambda^2 \tau) \left[k_2 \frac{\sin(\lambda R)}{R} + k_3 \frac{\cos(\lambda R)}{R} \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Para que la ecuación (C.23) satisfaga la *condición de frontera* (C.9), debe establecerse $k_3 = 0$ (ya que el término $\cos(\lambda R)/R$ tiende a infinito cuanto R se aproxima a cero) :

$$\begin{aligned}\Theta(R, \tau = 0) &= k_1 \exp(-\lambda^2 \cdot 0) \left[k_2 \frac{\sin(\lambda R)}{R} + \cancel{k_3} \frac{\cos(\lambda R)}{R} \right], \\ &= k_1 \left[k_2 \frac{\sin(\lambda R)}{R} \right] = 1.\end{aligned}\tag{C.24}$$

Haciendo $k = k_1 \cdot k_2$, la solución queda:

$$\Theta(R, \tau) = k \exp(-\lambda^2 \tau) \cdot \frac{\sin(\lambda R)}{R}.\tag{C.25}$$

Para que la ecuación (C.24) satisfaga la *condición de frontera* (C.10) tenemos que, de acuerdo a la siguiente expresión, *hay infinitos valores para λ tales que satisfacen la ecuación* (C.10).

$$\Theta(R = 1, \tau) = k \exp(-\lambda^2 \tau) \cdot \sin(\lambda) = 0, \quad \lambda = n\pi, \quad n = 1, 2, 3...\tag{C.26}$$

Por lo tanto, la *solución general* es la suma de todas estas soluciones:

$$\Theta(R, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} k_n \exp(-\lambda_n^2 \tau) \cdot \frac{\sin(\lambda_n R)}{R}, \quad \lambda_n = n\pi..\tag{C.27}$$

A partir de esta solución, la correspondiente *condición de frontera* (C.11) establece que

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial R} \right|_{(R=0, \tau)} = \lim_{R \rightarrow 0} \sum_{n=1}^{\infty} k_n \exp(-\lambda_n^2 \tau) \left[-\frac{\sin(\lambda_n R)}{R^2} + \lambda_n \cdot \frac{\cos(\lambda_n R)}{R} \right] = 0.\tag{C.28}$$

De acuerdo a la siguiente expresión, aplicando la regla de l'Hôpital a (C.28), vemos que (C.27) se cumple para cualquiera que sea el valor o valores de λ_n y de la constante k_n .

$$\begin{aligned}
 \lim_{R \rightarrow 0} \left[-\frac{\sin(\lambda_n R)}{R^2} + \frac{\lambda_n \cos(\lambda_n R)}{R} \right] &= \lim_{R \rightarrow 0} \left[-\frac{\sin(\lambda_n R) + \lambda_n R \cos(\lambda_n R)}{R^2} \right] \\
 &= \lim_{R \rightarrow 0} \left[\frac{-\cos(\lambda_n R)\lambda_n + \lambda_n \cos(\lambda_n R) - R\lambda_n^2 \sin(\lambda_n R)}{2R} \right] \\
 &= 0.
 \end{aligned} \tag{C.29}$$

Despues de analizar las *condiciones de frontera*, obtuvimos que la ecuación (C.27) es la *solución general*.

Por otra parte, ya que en conjunto de funciones $\{\sin \lambda R\}$ son ortogonales, esto es que:

$$\int_0^1 \sin(\lambda_n R) \cdot \sin(\lambda_n R) dR = 0, \tag{C.30}$$

$$\int_0^1 \sin(\lambda_m R) \cdot \sin(\lambda_n R) dR = 1, \tag{C.31}$$

tenemos que si multiplicamos ambos lados de la ecuación (C.24) por $R \sin(\lambda_n R)$, e integrando la variable $R : 0 \rightarrow 1$ queda:

$$\begin{aligned}
 \int_0^1 R \sin(\lambda_n R) \cdot k_n \left[\frac{\sin(\lambda_n R)}{R} \right] dR &= \int_0^1 R \sin(\lambda_n R) dR \\
 k_n \int_0^1 \sin^2(\lambda_n R) dR &= \int_0^1 R \sin(\lambda_n R) dR \\
 k_n \frac{2\lambda_n - \sin(2\lambda_n)}{4\lambda_n} &= \frac{\sin(\lambda_n) - \lambda_n \cos(\lambda_n)}{\lambda_n^2} \\
 \longrightarrow k_n &= \frac{4}{\lambda_n} \left(\frac{\sin(\lambda_n) - \lambda_n \cos(\lambda_n)}{2\lambda_n - \sin(2\lambda_n)} \right).
 \end{aligned} \tag{C.32}$$

Con la ecuación (C.32), que da el valores que adquiere k_n , podemos escribir la solución

de este problema, dadas las condiciones de frontera, como:

$$\begin{aligned}\Theta(R, \tau) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n} \left(\frac{\sin(\lambda_n) - \lambda_n \cos(\lambda_n)}{2\lambda_n - \sin(2\lambda_n)} \right) \exp(-\lambda_n^2 \tau) \cdot \frac{\sin(\lambda_n R)}{R}, \quad \lambda_n = n\pi \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{n\pi} \left(\frac{\sin(n\pi) - n\pi \cos(n\pi)}{2n\pi - \sin(2n\pi)} \right) \exp(-(n\pi)^2 \tau) \cdot \frac{\sin(n\pi R)}{R}.\end{aligned}\quad (\text{C.33})$$

Forma simplificada de la *solución particular*

$$\Theta(R, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^{n+1} \exp(-(n\pi)^2 \tau) \cdot \frac{\sin(n\pi R)}{n\pi R}.\quad (\text{C.34})$$

Usando la ecuación (C.34) podemos calcular la concentración $C(R, \tau)$ de cualquier gas que atraviesa una geometría esférica. Regresando a las variables originales r y t obtenemos la ecuación:

$$\frac{C(r, t) - C_{\infty}}{C_{in} - C_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} 2(-1)^{n+1} \exp\left(- (n\pi)^2 \frac{Dt}{r_c^2}\right) \cdot \frac{\sin(n\pi r/r_c)}{n\pi r/r_c}.\quad (\text{C.35})$$