

Espacio Predoc... un lugar donde los investigadores predoctorales muestran el resultado de sus investigaciones.

Estudio por Simulación de la Adsorción y Difusión de Gases con Impacto Ambiental Usando Cu-BTC

A. Martín-Calvo; J.J. Gutiérrez-Sevillano; S. Calero*

Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales – Universidad Pablo de Olavide

Ctra. Utrera, km.1– 41013 – Sevilla– España

Teléfono: (+34) 954-977594 – Email: scalero@upo.es

RESUMEN – Hemos llevado a cabo simulaciones moleculares para estudiar las posibles aplicaciones de la estructura metal-orgánica cristalina Cu-BTC en diversos procesos de interés ambiental: a) separación de CO₂/CH₄ procedentes de mezclas de biogás y gas natural; b) separación de sulfuro de hidrógeno del agua, y c) eliminación de tetracloruro de carbono del aire. Con este objetivo hemos estudiado las propiedades de adsorción y difusión de estos gases en la estructura, así como sus sitios preferentes de adsorción. De las mezclas CO₂/CH₄ hemos observado que la adsorción es siempre favorable al CO₂ mientras el CH₄ es el que presenta mayores coeficientes de difusión. Al estudiar la influencia del agua en los procesos de adsorción, concluimos que para la adsorción individual de H₂S, ésta se ve drásticamente reducida por la presencia de agua, mientras que en mezclas (CCl₄ en aire), la selectividad de la adsorción en presencia de agua, depende de la competición entre las moléculas adsorbidas en el sistema.

PALABRAS CLAVE: simulación; adsorción; difusión; impacto ambiental

1. INTRODUCCIÓN

Las estructuras metal-orgánicas cristalinas (MOFs del inglés *Metal-Organic Frameworks*) son materiales porosos con potenciales aplicaciones en procesos de adsorción, desorción, almacenamiento, separación, purificación y catálisis. Se caracterizan por su gran volumen de poros, sus cavidades bien definidas y su alta selectividad. De entre los más de 5000 MOFs sintetizados a día de hoy, el Cu-BTC es una de las estructuras más estudiadas. También conocido como

HKUST-1, fue sintetizado por primera vez por Chui y col. en 1999¹. Esta estructura se caracteriza por tener centros metálicos de cobre unidos entre sí por ligandos 1,3,5-bencenotricarboxilato (BTC), generando una estructura en 3D con distintos tipos de cavidades (grandes y pequeñas). Posee dos tipos de cajas grandes, alternativas entre sí: una cuya superficie interior está compuesta por los anillos bencénicos del BTC (L2), y otra cuya superficie interna se

caracteriza por la presencia de los átomos de hidrógeno del BTC apuntando hacia el centro de la cavidad (L3).² (Figura 1).

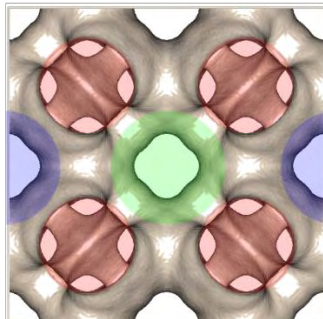


Figura 1 – Perfil de energía de una celda unidad de Cu-BTC. Se detallan distintos tipos de cavidades: en rojo, cajas pequeñas S1, cavidades L2 en azul y cajas L3 en verde.

En los últimos años se han llevado a cabo muchos estudios de procesos industriales empleando esta estructura. La mayoría de estos trabajos se centran en la captura y secuestro de dióxido de carbono como principal responsable del calentamiento global, así como su eliminación de mezclas de combustión y de corrientes de gas natural (donde el metano es el componente principal)³⁻¹³. También se encuentran numerosos estudios sobre la purificación del aire mediante la eliminación de monóxido de carbono u óxidos de nitrógeno entre otros gases^{3,14-16}. Para el entendimiento de estos procesos, la simulación molecular presenta una serie de ventajas dado que se puede ejercer un control exhaustivo sobre todas las variables del sistema. Además es posible simular procesos en condiciones extremas tales como altas presiones o bajas temperaturas, difíciles de conseguir con técnicas experimentales.

En este trabajo hemos usado simulación molecular para estudiar los procesos de adsorción y difusión de mezclas CO_2/CH_4 similares a las que podemos encontrar en las mezclas de gas natural y biogás. También hemos analizado la influencia de la presencia de agua en los procesos de adsorción. Para ello hemos computado isotermas de adsorción de sulfuro de hidrógeno, dado que es el principal responsable de los malos olores producidos en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Y por último para el estudio de la influencia del agua en la adsorción de mezclas, hemos considerado la eliminación del CCl_4 del aire considerando distintos grados de humedad relativa en el ambiente.

2. MÉTODOS

Se han realizado simulaciones moleculares de tipo Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (MD) para calcular adsorción y difusión de diferentes mezclas con importancia ambiental en Cu-BTC. Dichas simulaciones se han llevado a cabo considerando la estructura como rígida y con una celda unidad de $a = b = c = 26.343 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. El “helium void fraction” obtenido para Cu-BTC es de 0.76, siendo su área superficial y su volumen de poro de $2207 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente. Los parámetros Lennard-Jones de la estructura se han tomado del campo de fuerzas DREIDING¹⁷, excepto los del cobre, que se han obtenido del campo de fuerzas genérico UFF¹⁸. Por su parte, las cargas atómicas se han cogido de publicaciones previas¹⁹. Las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-estructura, se han modelado con potenciales Lennard-Jones y Coulómbicos. Los parámetros Lennard-

Jones se han obtenido a través de las reglas de mezclado de Lorentz-Berthelot, mientras que los potenciales Coulómbicos se han calculado usando el método de las sumas de Ewald.

Las moléculas de adsorbato usadas en este trabajo se han considerado rígidas. Moléculas tales como metano (CH₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) y tetracloruro de carbono (CCl₄) se han modelado usando el modelo de átomos unidos^{13,20,21}. Argón (Ar), dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂) y oxígeno (O₂), se han definido como modelos atómicos completos^{13,21}. Por último los modelos usados para sulfuro de hidrógeno (H₂S) y agua (H₂O) se han tomado de la literatura^{22,23}.

Para el cálculo de isothermas de adsorción se han realizado simulación Monte Carlo en el colectivo Gran Canónico (GCMC), donde el potencial químico, el volumen y la temperatura permanecen fijos. La presión se obtiene a partir de la fugacidad mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson. En cada ciclo de la simulación se usan movimientos MC, de forma que en cada ciclo, uno de los siguientes movimientos es seleccionado para una de las partículas: translación, rotación, recrecimiento en una posición aleatoria, reinserción y cambio de identidad. Para comparar nuestros resultados con los datos experimentales existentes, convertimos la adsorción absoluta en adsorción de exceso mediante la siguiente ecuación²⁴:

$$Adsorción_{Exc} = Adsorción_{Abs} - \frac{PV}{zRT} \quad (1)$$

donde P es la presión del sistema, V el volumen de poro de la estructura, z la compresibilidad del gas, R la constante

de los gases, y T la temperatura del sistema²⁵.

Los coeficientes de auto-difusión se han obtenido mediante el cálculo de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio para grandes intervalos de tiempo, a partir de Dinámicas Moleculares. En estas simulaciones, se usa el algoritmo de velocidad de Verlet para integrar las leyes de movimiento de Newton. Información detallada de estos métodos puede encontrarse en la literatura^{26, 27}.

3. RESULTADOS

3.1 Separación de mezclas CO₂/CH₄ procedentes de biogás y gas natural

En esta sección estudiamos procesos de adsorción y difusión que posteriormente podrán ser utilizados para la separación de mezclas CO₂/CH₄. Para ello, realizamos mezclas binarias CO₂/CH₄ con fracciones molares 10:90 y 50:50, representando los límites de las diferentes composiciones que se pueden encontrar en una mezcla de biogás. Además se ha analizado el comportamiento de una mezcla genérica de gas natural con composición CH₄/C₂H₆/N₂/CO₂/C₃H₈ (95:2:1.5:1:0.5). De la mezcla de cinco componentes prestaremos especial atención a la relación CO₂/CH₄ (1:95).

En la **Figura 2**, se representa la selectividad de adsorción del dióxido de carbono respecto a metano procedente de las mezclas equimolar y 10:90. Dicha selectividad viene definida por la expresión: $(x_{CO_2}/y_{CO_2})/(x_{CH_4}/y_{CH_4})$, donde x_{CO_2} y x_{CH_4} son las fracciones molares en la fase adsorbida, siendo y_{CO_2} e y_{CH_4} las fracciones molares en el reservorio.

Comparando las selectividades CO_2/CH_4 de las mezclas 50:50 y 10:90, observamos que dicha selectividad es siempre favorable para el CO_2 . A bajas presiones ambos sistemas presentan una selectividad similar, pero a partir de 100kPa se empiezan a observar algunas diferencias. Debido a su fracción molar en el sistema, el CO_2 muestra una mayor selectividad en la mezcla equimolar que en la 10:90. Si comparamos estas selectividades con la obtenida de la mezcla de gas natural se observa un comportamiento inesperado, donde el CO_2 , aun estando en menor proporción que el CH_4 (1:95), presenta una selectividad mayor que la observada para la mezcla 10:90. Este comportamiento se puede atribuir a la competición entre las otras moléculas presentes en la mezcla¹³.

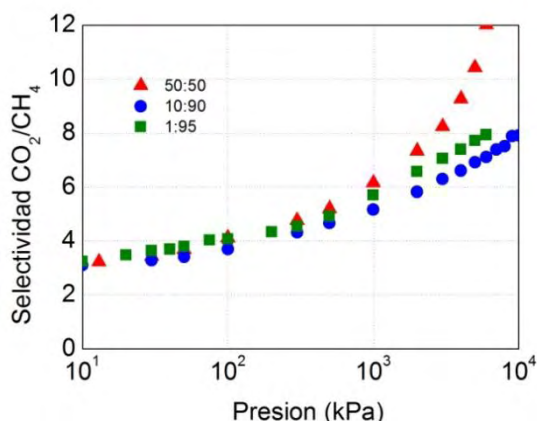


Figura 2 – Selectividad de adsorción CO_2/CH_4 en Cu-BTC a 298 K.

Además de las propiedades de adsorción del CO_2 y del CH_4 , hemos analizado también el proceso de difusión en los sistemas binarios (equimolar y 10:90). En la **Figura 3**, se muestra la auto-difusión obtenida para la mezcla 10:90 en función de la presión. En dicha figura se puede observar como el coeficiente de difusión obtenido para CH_4 está

aproximadamente un orden de magnitud por encima del obtenido para el CO_2 . Los resultados obtenidos para la mezcla equimolar son similares a los presentados anteriormente.

Como se ha enseñado anteriormente, la selectividad de adsorción del dióxido de carbono en Cu-BTC es mayor que la observada para metano, y tal y como cabía esperar, los coeficientes de difusión para ambas moléculas se comportan de manera opuesta.

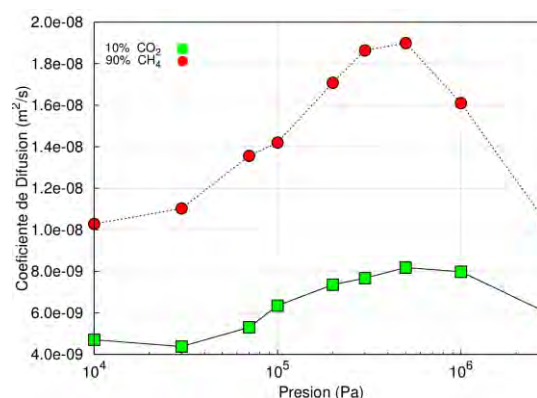


Figura 3 – Coeficientes de difusión en función de la presión, calculados para la mezcla CO_2/CH_4 (10:90) en Cu-BTC a 298 K.

Este comportamiento se debe a la alta capacidad de adsorción de la estructura, que hace que la difusividad del componente con mayor movilidad se vea reducida²¹.

3.2 Separación de sulfuro de hidrogeno del agua

El sulfuro de hidrógeno es el principal responsable de los malos olores que tienen lugar en las plantas de tratamiento de aguas residuales, por lo que es interesante estudiar la eliminación de dicha molécula de una manera eficiente, considerando la influencia del agua en el proceso. Para ello, hemos realizado isoterma de

adsorción de H₂S como componente puro, y en mezcla con agua, usando diferentes proporciones de mezcla (99.9:0.1, 99:1 y 90:10). La comparación de dichos resultados se muestra en la **Figura 4**. Es importante remarcar que la presencia de agua reduce drásticamente la adsorción de H₂S, siendo necesario solo un 10% de agua en la mezcla para reducir la adsorción hasta prácticamente cero. Ello se debe a la fuerte interacción coulombica entre las moléculas de agua y los átomos de cobre de la estructura, las cuales son más fuertes que las que se producen entre los cobres y el H₂S. Esto favorece la adsorción de agua respecto a la de sulfuro de hidrógeno en esta estructura.

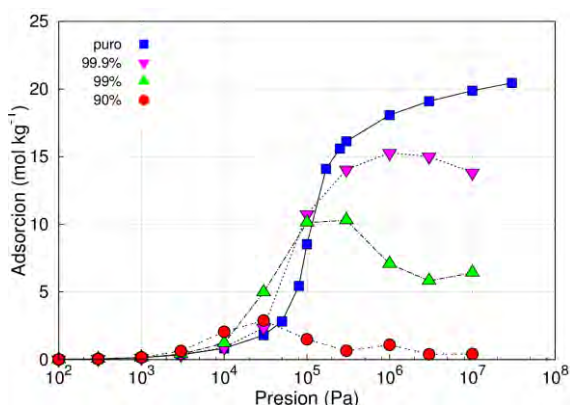


Figura 4 – Isotermas de adsorción de H₂S en Cu-BTC a 298 K como componente puro y procedente de las mezclas H₂S/H₂O con proporciones 99.9:0.1, 99: 1 y 90:10.

De forma complementaria, hemos analizado también la distribución de las moléculas dentro de la estructura. Para ello se han definido diferentes sitios de adsorción basados en las cavidades de la estructura: (a) cajas pequeñas S1 definidas como esferas con 9.5 Å de diámetro situadas en el centro del poro pequeño; (b) cajas grandes L2 definidas como esferas centradas en la cavidades cuya superficie interna está formada por los anillos bencénicos y con 12 Å de

diámetro; (c) cajas grandes L3 definidas como esferas situadas en los poros en los que los átomos de hidrógeno del BTC apuntan hacia el centro de la caja, también con diámetro de 12 Å, y (d) ventanas que comunican S1 y L3, las cuales se han definido como coronas que rodean los sitios S1 y con radio 1.8 Å mayor que el de S1. El resto de moléculas se consideraran localizadas en las ventanas que comunican ambas cajas grandes (L2 y L3)²⁸ (**Figura 1**).

Estudios previos han demostrado que las moléculas de agua se adsorben preferentemente en las cavidades L3 debido a la posición de los centros metálicos en dichas cavidades¹⁹. Si analizamos la distribución de H₂S como componente puro se observa que las cajas L2 y L3 son las que presentan una mayor ocupación, seguidas de las cajas pequeñas S1 y por último las ventanas. Al introducir moléculas de agua en el sistema, la adsorción de H₂S en la cavidad L3 se ve reducida, produciéndose incluso una inversión en la ocupación de las cajas L2 y S1 a altos contenidos de agua (ver **Tabla 1**).

Tabla 1 - Adsorción de H₂S (molec c.u.⁻¹) en las diferentes cavidades del Cu-BTC a 100 kPa y 298 K, como componente puro y de las mezclas H₂S/H₂O con proporciones 99.9:0.1, 99:1 y 90:10.

H ₂ S	S1	L2	L3	S1-L3	L2-L3
Puro	21.6	24.0	24.2	6.1	6.7
99.9:0.1	29.2	23.6	29.0	11.9	24.0
99:1	25.3	37.9	14.7	10.2	9.8
90:10	20.3	4.9	0.4	2.0	0.4

Basándonos en nuestros resultados, podemos concluir que Cu-BTC no es una estructura adecuada para la eliminación de sulfuro de hidrógeno de mezclas acuosas, ya que pequeñas

cantidades de agua reducen de manera significativa la adsorción de la molécula de interés.

3.3 Eliminación de tetracloruro de carbono del aire

El tetracloruro de carbono (CCl_4) es un contaminante atmosférico que fue usado de manera extensiva hasta su prohibición en 1992. Sin embargo, debido a su largo tiempo de vida media, hoy en día puede encontrarse en la atmósfera, por lo que es interesante estudiar su eliminación del

aire ($\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$). La eliminación de éste contaminante se ha investigado considerando aire seco y húmedo, bajo diferentes condiciones de humedad relativa. Con esta finalidad hemos analizado la adsorción de CCl_4 en aire como una mezcla $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}/\text{CCl}_4$ con proporciones 20.979:77.922:0.999:0.1. Hemos calculado las selectividades de adsorción de CCl_4 respecto a los principales componentes del aire, bajo diferentes porcentajes de humedad relativa, variando entre el 0 y el 100%, donde el 100% corresponde a un 4% de vapor de agua en la estructura.

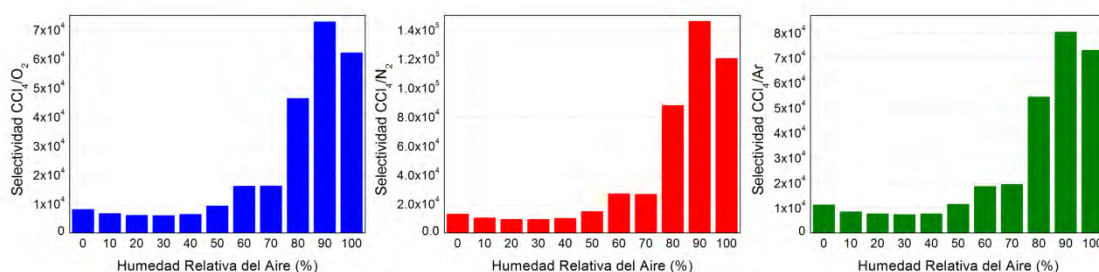


Figura 5 – Selectividades de adsorción de CCl_4 respecto a los componentes principales del aire (O_2 , N_2 and Ar), obtenidas a partir de la mezcla de cinco componentes a diferentes porcentajes de humedad relativa.

Como se observa en la **Figura 5**, los valores de selectividad se muestran siempre en favor del CCl_4 , pero dependiendo de la humedad relativa del aire (HRA), se observan diferentes tendencias. Para HRA entre el 10 y el 40%, la selectividad del CCl_4 es ligeramente inferior a la del aire seco. Esto se debe a que la presencia de moléculas de agua reduce la cantidad de CCl_4 mientras que la adsorción de las otras moléculas se mantiene prácticamente constante. Como se mencionó anteriormente, el agua tiene una gran afinidad por los centros metálicos del Cu-BTC en comparación con moléculas no polares como el nitrógeno, el oxígeno o el argón. Los sitios preferentes de adsorción de estas

tres moléculas son las cavidades pequeñas (S1), por lo que a bajos porcentajes de HRA, su adsorción no se ve afectada. Una vez que las cajas grandes (L2 y L3) de la estructura están totalmente ocupadas, las moléculas de agua ocupan también las cajas S1. La competición que resulta entre las moléculas no polares por los sitios de adsorción, reduce y a veces excluye a estas últimas de la estructura. Esto explica el incremento exponencial de las selectividades de adsorción de CCl_4 respecto a O_2 , N_2 y Ar para porcentajes de HRA superiores al 70%^{20,29}.

4. CONCLUSIONES

Hemos estudiado las propiedades de adsorción y difusión del Cu-BTC en diferentes procesos con impacto ambiental tales como, la separación de CO₂/CH₄ de mezclas de biogás y gas natural, la separación de sulfuro de hidrogeno del agua, y la eliminación de tetracloruro de carbono del aire. En las mezclas CO₂/CH₄, hemos observado que la selectividad de adsorción va en favor del CO₂, mientras que la difusión lo hace claramente para el CH₄. Respecto a la influencia que la presencia de agua tiene sobre la adsorción, hemos visto que para la adsorción de componentes puros como el H₂S, una pequeña cantidad de agua en el sistema, reduce drásticamente la adsorción del gas, mientras que en las mezclas de CCl₄ en aire, dependiendo del contenido en agua, la selectividad puede verse aumentada debido a la competición entre las moléculas.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación (CTQ2010-16077/BQU) y el "European Research Council" mediante una "ERC Starting Grant" (ERC-StG'11 RASPA-project). A. Martín-Calvo y J. J. Gutiérrez-Sevillano agradecen al Ministerio Español de Educación y al MEC (CTQ2007-63229) por sus becas predoctorales.

6. REFERENCIAS

(1) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
 (2) Getzschmann, J.; Senkovska, I.; Wallacher, D.; Tovar, M.; Fairen-Jimenez, D.; Duren, T.; van Baten, J. M.;

Krishna, R.; Kaskel, S. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *136*, 50.
 (3) Wang, Q. M.; Shen, D. M.; Bulow, M.; Lau, M. L.; Deng, S. G.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *55*, 217.
 (4) Hartmann, M.; Kunz, S.; Himsl, D.; Tangermann, O.; Ernst, S.; Wagener, A. *Langmuir* **2008**, *24*, 8634.
 (5) Nicholson, T. M.; Bhatia, S. K. *Adsorption Science & Technology* **2007**, *25*, 607.
 (6) Lamia, N.; Jorge, M.; Granato, M. A.; Paz, F. A. A.; Chevreau, H.; Rodrigues, A. E. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, 3246.
 (7) Nicholson, T. M.; Bhatia, S. K. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 24834.
 (8) Dubbeldam, D.; Galvin, C. J.; Walton, K. S.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10884.
 (9) Chen, D.; Zhang, L.; Liu, Y. C.; Wang, Q. *Acta Chimica Sinica* **2008**, *66*, 2227.
 (10) Krishna, R.; van Baten, J. M. *Mol. Simul.* **2009**, *35*, 1098.
 (11) Wu, H.; Simmons, J. M.; Liu, Y.; Brown, C. M.; Wang, X. S.; Ma, S.; Peterson, V. K.; Southon, P. D.; Kepert, C. J.; Zhou, H. C.; Yildirim, T.; Zhou, W. *Chemistry-a European Journal* **2010**, *16*, 5205.
 (12) Xiang, S. C.; Zhou, W.; Gallegos, J. M.; Liu, Y.; Chen, B. L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12415.
 (13) Martín-Calvo, A.; García-Pérez, E.; Castillo, J. M.; Calero, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 7085.
 (14) Karra, J. R.; Walton, K. S. *Langmuir* **2008**, *24*, 8620.

- (15) Karra, J. R.; Walton, K. S. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15735.
- (16) Wang, S.; Yang, Q. Y.; Zhong, C. L. *Separation and Purification Technology* **2008**, *30*.
- (17) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 8897.
- (18) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10024.
- (19) Castillo, J. M.; Vlugt, T. J. H.; Calero, S. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 15934.
- (20) Calero, S.; Martin-Calvo, A.; Hamad, S.; Garcia-Perez, E. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 508.
- (21) Gutierrez-Sevillano, J. J.; Caro-Perez, A.; Dubbeldam, D.; Calero, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 20453.
- (22) Kristof, T.; Liszi, J. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 5480.
- (23) Rick, S. W. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 6085.
- (24) Duren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2004**, *20*, 2683.
- (25) Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*; second edition ed.; Academic Press: San Diego. C.A., 2002.
- (26) Dubbeldam, D.; Smit, B. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 12138.
- (27) Dubbeldam, D.; Ford, D. C.; Ellis, D. E.; Snurr, R. Q. *Mol. Simul.* **2009**, *35*, 1084.
- (28) Martin-Calvo, A.; Lahoz-Martin, F. D.; Calero, S. *The Journal of Physical Chemistry* **2012**.
- (29) Martin-Calvo, A.; Garcia-Perez, E.; Garcia-Sanchez, A.; Bueno-Perez, R.; Hamad, S.; Calero, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 11165.



Ana Martín Calvo es estudiante de doctorado de último año. Como técnico de laboratorio desde 2009 y becaria FPU desde 2012, ha participado en diferentes proyectos de investigación bajo la supervisión de la Profesora Sofía Calero en la Universidad Pablo de Olavide. Como fruto de su investigación cuenta con una decena de publicaciones en revistas internacionales y ha participado en numerosos congresos a nivel nacional e internacional.



Juan José Gutiérrez Sevillano, natural de Bornos (Cádiz) es Licenciado en Física por la Universidad de Sevilla y Doctor por la Universidad Pablo de Olavide, donde inició su actividad investigadora. Su investigación se centra en el campo de la simulación molecular aplicada al estudio de materiales nanoporosos como zeolitas, MOFs y ZIFs. Cuenta con varios artículos publicados en revistas internacionales, comunicaciones orales en congresos y ha sido organizador de la XXXVII Reunión Ibérica de Adsorción. Actualmente se encuentra realizando una estancia postdoctoral en la Universidad de Delft (Holanda).



Sofía Calero Díaz es Profesora Titular de Universidad desde 2009. Con alrededor de un centenar de artículos publicados en revistas internacionales es la investigadora responsable del grupo de materiales nanoestructurados con aplicaciones tecnológicas (RASPA) desde su creación en 2010 (<http://www.upo.es/raspa>). Pertenece a comités científicos de instituciones públicas, ha organizado congresos nacionales e internacionales y, además de los que ha dirigido en el pasado, actualmente dirige proyectos de investigación en el ámbito europeo (ERC Consolidator Grant 2011-2016), nacional (CTQ-2010-2013) y con empresa (Abengoa Research 2013-2016).