

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.**

DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE PROGRADOS



**Simulación de la desulfuración de biogás por adsorción
en un medio nanoparticulado de alta porosidad**

Para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Presenta:

I.Q Rosa Isela Martínez Solís

Asesores:

Director: Dr. Alberto Díaz Díaz

Co-director: Dr. Antonino Pérez Hernández

Director externo: Dr. Eutiquio Barrientos Juárez

Índice general

1. Marco teórico	11
1.1. Energía	11
1.2. Biogás	12
1.2.1. Biogás en México y el mundo	14
1.2.2. Biogás: situación regional	14
1.2.3. Uso de biogás	15
1.3. Sulfuro de hidrógeno	15
1.4. Métodos de remoción	15
1.4.1. Métodos biológicos	15
1.4.2. Métodos alternativos	16
1.4.3. Métodos fisicoquímicos	17
1.5. Medio poroso	18
1.5.1. Ley de Darcy	18
1.5.2. Ecuación de Brinkman	19
1.5.3. Ecuación de Richards	19
1.6. Adsorción	20
1.6.1. Curvas de ruptura	21
1.7. Modelación y simulación	22
1.8. Método numérico	22
2. Antecedentes	24
2.1. Métodos de remoción	24
2.2. Estudios moleculares	28
2.3. Modelos matemáticos	30
2.3.1. Modelos estocásticos	30
2.3.2. Modelos determinísticos	32
2.3.3. Modelo para curvas de ruptura	35
3. Metodología	41
3.1. Química computacional	41
3.2. Modelo matemático	42
3.2.1. Discretización	43
3.2.2. Condiciones iniciales	44
3.2.3. Condiciones de frontera	44
3.2.4. Ajuste de curva	44

3.3. Experimentación	45
4. Resultados	48
4.1. Ajuste y validación del modelo matemático	48
4.2. Química computacional	55
4.3. Experimentación	58
5. Discusión	61
5.1. Interacción $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{S}$	61
5.2. Modelo y su validación	61
5.3. Experimentación	62

Índice de figuras

1.1.	Consumo energético mundial. Tomado de [43]	11
1.2.	Fuentes de energía. Tomada de [18]	12
1.3.	Proceso de adsorción. Tomada de [38]	20
1.4.	Curva típica de ruptura para adsorción. tomada de [39]	21
2.1.	Curvas de comparación de mezcla carbón activado (AC). Claves: verde: AC en diferentes síntesis; rojo: Ac/ZnO, diferentes concentraciones; Azul: AC/Fe ₃ O ₄ diferentes concentraciones. Tomada de [26]	25
2.2.	Curva de ruptura de H ₂ S con la mezcla TiO ₂ /Zeolita. Tomada de [32]	26
2.3.	Comparación de pellet y polvo de Fe ₃ O ₄ para remover H ₂ S. Tomada de [29]	27
2.4.	Simulación Ley de Darcy vs experimental: Experimentación (línea roja), simulación (línea azul). Tomada de [37]	28
2.5.	Estructura de espinela de Fe ₃ O ₄ . Tomada de [42]	29
2.6.	Diagrama de H ₂ S adsorbido en moléculas inorgánicas. Clave: H ₂ S se representa con amarillo y gris. tomada de [60]	30
2.7.	Comparación de resultados experimentales y del modelo obtenido. tomada de [51]	32
2.8.	Simulación de modelo estocástico (abajo) y determinista (arriba). Tomada de [56]	33
2.9.	Diagrama de flujo en 3D. Tomada de [47]	34
2.10.	Validación de los modelos vs experimental. Tomada de [63]	35
2.11.	Curvas de ruptura con diferentes coeficientes de transferencia de masa. Tomada de [3]	36
2.12.	Curva de ruptura para adsorción a diferentes alturas de la columna. Tomada de [44]	37
2.13.	Comparación de datos experimentales y teóricos para la bioadsorción a diferentes longitudes de cama. Tomada de [24]	38
2.14.	Curva de ruptura a diferentes condiciones iniciales de concentración obtenida por el modelo(negro) contra el experimental (colores). Tomada de [62]	39
2.15.	Curva de ruptura simulada y experimental para ZnO-800°C. Tomada de [7]	40

3.1. Planos cristalográficos para el estudio en química computacional, donde (a) es (1 0 0), (b) es (1 1 0) y (c) es (1 1 1) . . .	41
3.2. Diagrama de flujo de pruebas de saturación [37].	47
4.1. Curvas de ruptura a 2026ppm de entrada y L/D de 2: teórica(-) y experimental(*)	49
4.2. Gráfica de la concentración de H ₂ S en el gas en función de la posición del filtro (C ₀ =2026ppm y L/D=2)	50
4.3. Curva de ruptura a 5000 ppm y L/D de 8: teorica(-) y experimental(*)	51
4.4. Comportamiento de la concentración del gas a diferentes distancias del filtro	52
4.5. Curva de ruptura a 5000ppm con L/D de 8 teorica (-), experimental (*)	53
4.6. Comportamiento de la concentración del gas a lo largo del filtro	54
4.7. Celda para la simulación de magnetica y vacío para el estudio de adsorción	55
4.8. Probabilidad por método Monte Carlo para calcular la energía de adsorción	56
4.9. Tipos de energía y enlaces.	56
4.10. Densidad de H ₂ S en una celda con ferrita	57
4.11. Molecula de H ₂ S interactuando con celda de ferrita	58
4.12. Curvas de ruptura a diferentes condiciones.	59

DEDICATORIA

Dedicada a tí

*«Las simulaciones por computadora son en realidad
máquinas del tiempo virtuales»*

Dan Brown.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios por permitirme cumplir una meta más.

A mis Papás que me han ayudado, impulsado y apoyado todo este tiempo para lograr este sueño. Por todas sus palabras de apoyo y todo el cariño que me demuestran cada día.

A mi hermana por siempre estar a mi lado y por siempre creer en mí. A mis sobrinos Hector y Andrea porque me motiván a seguir adelante.

A mi esposo y mejor amigo Merino, por siempre ayudarme en realizar esta tesis y en todo. Por siempre darme palabras de aliento y creer en mí en todo momento.

A mi nueva familia política por apoyarme siempre y hacerme parte de su familia.

Al doctor Alberto Díaz por ayudarme en todo el proceso de mi tesis y confiar en mí.

Al doctor Antonino y todo su equipo de trabajo por enseñarme el otro lado de la ciencia.

Al doctor Eutiquio Barrientos por permitirme lograr la realización de esta tesis dentro de su proyecto.

A Ruben Castañeda por ayudarme en mis dudas aun que fueran tontas y

cumplir la función de consejero.

Al CIMAV por permitirme lograr este paso en mi vida, por darme la educación y los medios para lograr tener el grado en Maestría en Ciencias.

Al Intituto Nacional de Ciencias Forestales, Agrícolas y Pecuarias, por financiar y dar los medios para la investigación con la cual obtuve el grado a través del proyecto: Remoción de impurezas en biogás provenientes de biodigestores mediante filtro de nanopartículas magnéticas con alta área superficial.

Al Conacyt por todo el apoyo financiero y el apoyo para la investigación nacional.

A mis amigos Rocio, Laura, Beto y Ever por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas, por acompañarme siempre.

Introducción

La necesidad de disminuir el consumo de combustibles fósiles ha generado la búsqueda de diferentes alternativas. La generación de biogás se presenta como una alternativa. El biogás se produce a partir de la descomposición anaerobia de materia orgánica a ciertas condiciones de operación. Se compone de metano (45-60 %), dióxido de carbono (40-55 %), vapor de agua y otros gases traza como el sulfuro de hidrógeno (H_2S). El uso de éste presenta problemas en los equipos. Debido a la corrosión, el uso de biogás aún no ha sido factible, es por ello que se busca eliminar o disminuir la concentración de H_2S . Los equipos de motogeneradores de biogás pueden tolerar una concentración máxima de 200ppm.

La remoción de H_2S por método de adsorción con ferritas (Fe_3O_4) presenta ventajas de costo y de manejo. La desventaja para la adsorción efectiva es la necesidad de una alta área superficial. Es por ello, que se estudia la adsorción con nanopartículas de ferritas. La adsorción puede ser llevada a cabo por un medio poroso o lecho fijo. Las curvas de ruptura demuestran de forma gráfica la saturación de un medio poroso por medio de adsorción. La alta porosidad del lecho poroso (>75 %) con nanopartículas no permite la simulación clásica de un medio poroso. Existen modelos matemáticos que explican la adsorción con alta porosidad. Éstos son generalmente para fisorción y son modelos muy complejos.

En este trabajo, se propone un modelo matemático capaz de predecir curvas de ruptura para materiales nanoparticulados de alta porosidad. Se utiliza el software Scilab para la resolución de las ecuaciones del modelo. El modelo propuesto es creado, tomando como base el modelo de Fuerza Motriz Lineal (LDF, por sus siglas en inglés) y la teoría de fenómeno de transporte. Este modelo es del tipo fenomenológico. El modelo es validado con curvas de ruptura obtenidas de forma experimental.

La experimentación se llevó a cabo en el laboratorio del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (Inifap). Dentro de la experimentación se llevo a cabo la síntesis del material, su caracterización y la saturación del material utilizando biogás sintético. Se estudió el comportamiento de la saturación con condiciones de concentración, velocidad y relación longitud/diámetro (L/D), con una densidad aparente constante. Se llevó a cabo el estudio de la interacción de las nanopartículas de Fe_3O_4 con H_2S dentro del software Material Studio con el objetivo de conocer más de

esta interacción y el tipo de adsorción. El tipo de adsorción se identificó como fisorción o quimisorción en base al tipo de enlace formado y la energía de activación necesaria para llevarlo a cabo.

El objetivo general de este trabajo es *proponer y resolver un modelo capaz de predecir las curvas de ruptura de un filtro, para la remoción de contaminantes del biogás para así estimar el tiempo de vida de éste*. Los objetivos particulares para esta tesis son:

- Proponer un modelo capaz de predecir las curvas de ruptura,
- Modelar la interacción sólido (Fe_3O_4)/gas (H_2S) en un software de química molecular,
- Calcular la energía de activación por medio del estudio sólido/gas,
- Resolver las ecuaciones del modelo propuesto en Scilab,
- Realizar la experimentación de la remoción de H_2S en una matriz sólida,
- Validación del modelo propuesto confrontándolo con lo experimental,
- Estudiar diferentes condiciones de operación.

Para realizar este trabajo se parte de la hipótesis que se *puede desarrollar un modelo matemático capaz de explicar las curvas de ruptura y predecir el tiempo de vida de un filtro de material nanoparticulado para la remoción de sulfuro de hidrógeno del biogás*. Se justifica en que las tecnologías de separación no son de fácil acceso para todos los productores de biogás. Por ello se requiere de una tecnología de bajo costo y alta eficiencia. Los filtros de nanopartículas se presentan como una solución a este problema. Para el diseño de estos filtros se requiere conocer los tiempo de operación y comprender los fenómenos involucrados. Por medio del modelo que se pretende desarrollar podemos predecir costos, tiempo de uso y mantenimiento del sistema. Aún cuando existen múltiples programas para el estudio de flujo de fluidos, éstos presentan una limitación al sólo manejar porosidades bajas (<0.6), por lo cual se requiere el manejo de un modelo que sea capaz de predecir el comportamiento de una adsorción en una matriz sólida de alta porosidad (> 0.8).

Esta tesis está dividida en cinco capítulos. El primer capítulo comprende lo referente al marco teórico que permite entender los fenómenos y características involucradas en la adsorción. El segundo capítulo comprende recopilación bibliográfica de utilidad para la realización de esta tesis. El capítulo tercero habla de la metodología llevada a cabo para realizar este trabajo. El cuarto capítulo presenta los resultados obtenidos tanto de la parte experimental, la simulación molecular y la resolución del modelo. En el capítulo 5 se presentan las discusiones generadas a partir de los resultados. Al final del trabajo se encuentra un apartado con las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Energía

En la mayor parte de nuestras vidas encontramos procesos basados en energía. Es por ello que el consumo mundial de energía ha aumentado cada año. En la figura 1.1 se observa la demanda mundial con respecto al crecimiento poblacional, en donde podemos encontrar un crecimiento exponencial a partir de los años 50's. Este crecimiento ha marcado la búsqueda de energías baratas, de fácil acceso y de gran capacidad para el futuro.

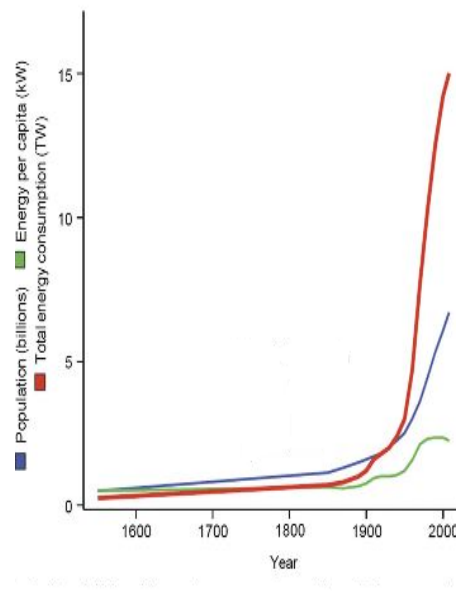


Figura 1.1: Consumo energético mundial. Tomado de [43]

La principal fuente de energía es la fósil en los últimos años. La producción de esta energía ha generado grandes daños ambientales. La quema

de combustibles, los procesos de extracción y procesamiento son los de mayor impacto ambiental. La alta demanda energética, ha producido una sobre explotación de los recursos fósiles. Estos recursos son considerados no renovables, por lo cual su costo aumenta y su uso contribuye al daño ambiental. Se estima que si continuamos con la tendencia, los recursos fósiles sólo podrán ser explotados otros 100 años. Después de estos 100 años el costo aumentará, las zonas de explotación serán a mayor profundidad y la calidad del petróleo se verá afectada. Por ello, se busca la forma de sustituirlos con recursos renovables[14].

El Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, en inglés), fue creado con la intención de disminuir los efectos negativos ambientales. Este panel ha permitido a los gobiernos crear planes para la disminución de emisiones de efecto invernadero [28]. Sus principales soluciones para la disminución de estos gases son cambiar las fuentes de energía. Entre las fuentes de energía que se han estudiado se encuentran las fuentes de energía solar, nuclear, geotérmica, biomasa, entre otras. En la figura 1.2 se presentan los porcentajes de uso de las diferentes fuentes de energía, se puede observar que las energías fósiles aún son las de mayor utilización.

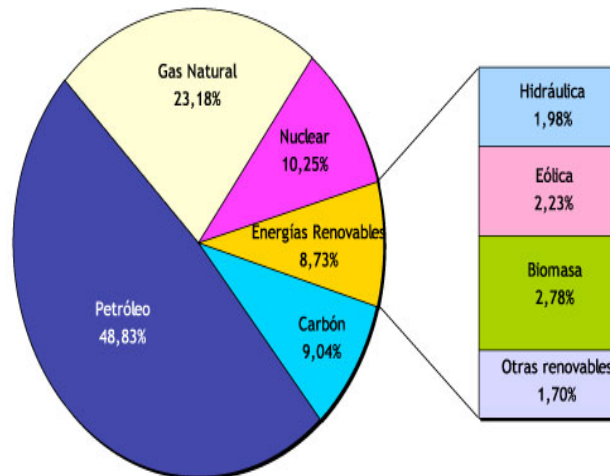


Figura 1.2: Fuentes de energía. Tomada de [18]

1.2. Biogás

En las últimas décadas, debido al alto impacto que han tenido los gases de efecto invernadero, se ha buscado una alternativa para los combustibles fósiles. Estos combustibles son la principal causa de daños en la capa de

ozono, daños en la salud, calentamiento global, etc. Se han presentados distintas alternativas, como la energía solar, la eólica y el gas natural. Esta última alternativa se ha encontrado que puede ser producida a partir de biomasa obteniendo el biogás [25, 46].

El biogás es una mezcla de gases naturalmente producida a partir de una descomposición anaerobia de materia orgánica. La digestión anaerobia se basa en una cadena de reacciones bioquímicas producidas por un grupo de microorganismos. Este gas puede ser producido en rellenos sanitarios, desechos agrícolas y ganaderos y lodos de plantas tratadoras de agua. El biogás presenta una composición como la que se presenta en el cuadro 1.1. Su composición es afectada principalmente por la temperatura, humedad y presión del medio [17].

Cuadro 1.1: Composición del biogás. Tomado de [12]

Compuesto	Porcentaje
Metano (CH_4)	40-60
Dióxido de Carbono (CO_2)	40-55
Vapor de agua	2-7
Sulfuro de hidrógeno	0.1-1 (20-30000 ppm)
Otros gases	0-5

El biogás presenta una serie de ventajas y desventajas. Entre las ventajas encontramos:

- Disminución de daño ambiental: disminución del calentamiento global y contaminación de aire,
- la materia prima existe en cualquier lugar,
- se aporta a la prolongación de la vida útil de las reservas mundiales de combustibles,
- agregar valor a los residuos o desechos de otros procesos,
- el subproducto en la digestión tiene un alto poder de fertilización,
- actuá como fuente de energía para sistemas microbianos que mejoran la calidad del suelo.

Entre las desventajas, la de mayor importancia es la falta de control sobre el proceso microbiano. Las consecuencias de ésta puede ser:

- La carga volumétrica, y el porcentaje de composición dependen principalmente de la temperatura,

- el tiempo de retención hidráulica puede verse afectado, es decir el tiempo que dura la carga dentro del biodigestor,
- dificultad en control de la acidez,
- el grado de mezclado de la carga dentro del biodigestor puede ser variado,
- formación de gases indeseados.

1.2.1. Biogás en México y el mundo

Los principales productores de biogás a nivel mundial son China, India y la Unión Europea. China promovió un programa en la implementación de biodigestores para uso doméstico. La India presenta también una alta implementación de biodigestores. En la India se han instalado 2.8 millones, hasta el 2004. En la Unión Europea (UE), Alemania es el principal productor de biogás. En el 2010 producía el 61 % de biogás de la UE. Su principal fuente de biogás es el uso de desechos agrícolas y ganaderos. Los gobiernos de la UE, han presentado subsidios a la población que cuente con digestores, para la disminución de combustibles fósiles [6, 34].

En México, la SENER considera que existe capacidad para un potencial de 3000 MW. En el 2010, existe un registro de 751 digestores, de los cuales 357 estaban en operación. Las granjas porcícolas generan 5.7MW, con sólo el 70 % de motogeneradores trabajando. Del año 2008 al 2012, FIRCO apoyó 371 proyectos de construcción o mejora de biodigestores. En estos años, la producción de biogás fue la segunda rama de las energías renovables más apoyadas para su realización, sólo después de los sistemas fotovoltaicos [37].

1.2.2. Biogás: situación regional

La producción de biogás se genera a partir de descomposición de materia orgánica. Una de las principales formas de producción de biogás es por medio de la excreta de la ganadería. En México, la región que comprende Chihuahua, Coahuila y Durango tiene una alta actividad ganadera. En 2007, se contaba con un potencial en esta región de 300-400 mil toneladas de metano. Esto se traduce a 3.3-4.4 millones de toneladas equivalentes de dióxido de carbono [55, 52].

En el estado de Chihuahua, se tiene el registro de 10 biodigestores. Entre éstos, se encuentra el establo “los Arados”, el cual tiene una producción de 203,148 m³/año de biogás. Este biodigestor ha presentado problemas por su contenido de sulfuro de hidrógeno. Este gas presenta problemas por corrosión en los motores para la producción de energía eléctrica [53].

1.2.3. Uso de biogás

Este gas es utilizado en la producción de energía eléctrica y térmica. A nivel mundial se ha usado para creación de combustibles de poder calorífico mediano y alto. En energía térmica, las aplicaciones se han limitado al uso en calderas, invernaderos y hornos. El principal uso es en biodigestores para uso doméstico. El uso de biogás de forma doméstica permite el uso de desechos locales y la disminución en la necesidad de fuentes de energía no renovables [17].

En la generación de energía eléctrica se requiere el uso de motogeneradores. Estos motogeneradores, al ser equipos con partes mecánicas, tienen limitaciones en su uso. Estos equipos se ven dañados al manejar biogás, por el contenido de H_2S . Este gas produce una corrosión en los equipos y en las tuberías donde circula el gas. Los motogeneradores en su mayoría son capaces de trabajar adecuadamente con hasta 200 ppm de H_2S . Esta limitación genera una necesidad de desulfurar el biogás [49, 3, 2, 6].

1.3. Sulfuro de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno (H_2S), es un gas corrosivo, inflamable y tóxico. El H_2S es característico por su olor a “huevo podrido”. Este gas suele ser tóxico a mayor de 500 ppm y mortal a mayor de 1000 ppm [27]. En los motores este gas causa daños en las cadenas del tiempo y otros componentes mecánicos. Los motogeneradores usados generalmente en biogás soportan 200 ppm.

El biogás de forma natural tiene en su composición H_2S . La composición en el biogás va desde 1,000 hasta 30,000 ppm de H_2S . La composición depende de las condiciones del consorcio microbiano. En estudios realizados se demuestra que a menor temperatura ambiental, mayor es la concentración.

1.4. Métodos de remoción

El biogás es una buena opción de combustible. La utilización de este gas es para la producción de energía eléctrica. Como se mencionó, el sulfuro de hidrógeno es un componente no deseado del biogás. Se ha estudiado la remoción del sulfuro de hidrógeno por diferentes métodos. Existen métodos de separación biológicos, alternativos y fisicoquímicos [2].

1.4.1. Métodos biológicos

El uso de estos métodos se limita al uso de microorganismos y materia orgánica. Estos métodos se basan en la oxidación para llegar a compuestos fáciles de eliminar. Las ventajas y las desventajas de estos métodos se encuentran en el cuadro 1.2.

Cuadro 1.2: Ventajas y desventajas de métodos biológicos de remoción

Ventajas	Desventajas
Bajo costo de mantenimiento	Tiempo largo de proceso
No genera contaminantes	Condiciones limitadas de presión, pH y temperatura
Menor consumo energético	Se encuentran en consorcio

Estos métodos son aplicados en diferentes equipos, algunos ejemplos de métodos son:

- Biolavadores: Es un proceso secundario a una columna de adsorción con agua. Los microorganismos funcionan como regeneradores del agua.
- Biofiltro: Debe de existir un soporte fijo en donde los microorganismos estén soportados. El material de soporte es indistinto a los microorganismos. El soporte debe de ser inerte para los microorganismos.
- Biofiltros de escurrimiento: la cama donde están soportados los microorganismos no es fija. El consorcio entra al filtro por medio de un líquido, junto con materia inerte [2].

1.4.2. Métodos alternativos

Estos métodos se aplican a grandes producciones de biogás (>1000MW). Estos procesos son de alto costo pero tienen altas eficiencias. Es por ser de alto costo que se utilizan en producciones de gran capacidad [8]. Entre los métodos utilizados se encuentran:

- Separación criogénica: Esta separación tiene eficiencias hasta del 99 %. Se lleva a cabo congelando todo el gas y por diferencia de puntos de fusión y ebullición se separan los componentes deseados. Dentro de esta separación también podemos remover el CO₂.
- Codigestión: Esta separación es por medio de microorganismos como los biológicos. Ésta no se clasifica como biológica ya que los microorganismos usados son más especializados y seleccionados, por lo cual requieren un sistema más controlado. Estos sistemas dan altos porcentajes de remociones.
- Remoción In-situ: Esta remoción se lleva a cabo dentro del biodigestor. Se lleva a cabo por medio de oxigenación y al reaccionar con el H₂S, lleva al azufre a su forma elemental. también es posible realizarla agregando ciertos iones metálicos. En base a este método que es de alta eficiencia pero alto costo, se estudian los procesos fisicoquímicos de separación [20].

Cuadro 1.3: Ventajas y desventajas de métodos fisicoquímicos

Ventajas	Desventajas
Las condiciones de operación pueden ser ambientales en ciertos procesos	Alto costo de operación
Tiempos más cortos de operación	Eficiencia desde 60-90 %
Bajos costos en ciertos procesos	Mayor consumo energético

1.4.3. Métodos fisicoquímicos

Existen diferentes tecnologías fisicoquímicas para la remoción del sulfuro de hidrógeno. Éstos se basan en la reacción química o física de los compuestos utilizados para remoción y el contaminante. A comparación de otros métodos, éstos presentan una menor remoción al tener un máximo de 90 %. En el cuadro 1.3 se observan las ventajas y desventajas de éstos.

Los métodos fisicoquímicos se llevan a cabo por diferentes procesos, los cuales se presentan a continuación:

- Absorción con carbón activado: Éste es uno de los procesos más utilizados en la actualidad. Aunque estos procesos son de buena utilización y presentan eficiencia, el tiempo de vida del carbón activado es bajo y se presenta desorción.
- Absorción con agua: Este proceso es por medio de columnas ya sea con lecho de agua o con materia de empacado. Esta absorción requiere altas presiones para que sea útil, ya que la solubilidad del H_2S en agua es baja a diferencia de otros compuestos. Entre sus ventajas se presenta que también retiene el CO_2 , lo cual permite hacer un biogás de mejor calidad.
- Absorción con compuestos orgánicos: Las aminas son los compuestos por excelencia para la purificación del biogás. Estos materiales presentan una buena eficiencia y son capaces de regenerarse. Dentro de sus desventajas, se puede mencionar que el proceso es de alto costo de operación y se requieren condiciones de alta temperatura y presión, por lo cual también es un proceso peligroso.
- Adsorción con hierro: Estos procesos son de gran utilidad a comparación del carbón activado. Éstos presentan la ventaja de que son capaces de llegar a un equilibrio químico, buscando llevar el H_2S a

azufre elemental. Estos procesos permiten su desarrollo a condiciones ambientales, lo cual baja el costo. La principal desventaja es que al ser adsorción, ésta depende sólo del área superficial para su operación. A base de esta limitante se ha buscado un compuesto de mayor área superficial. Una solución a esto son los materiales nanoparticulados [17, 25, 46].

1.5. Medio poroso

Se entiende como medio poroso cuando existe una matriz sólida con “huecos” interconectados. A estos huecos es a lo que le llamamos poros. Al estar conectados entre ellos permiten el flujo de un fluido. Existen diferentes ejemplos de medios porosos, éstos pueden ser naturales o sintéticos. Entre los naturales encontramos la piel, esponjas, madera entre otros. La permeabilidad se considera una propiedad de gran importancia para estos medios. La permeabilidad se define como la capacidad que tiene cierto material para dejar pasar un fluido sin alterar su estructura. Mientras mayor sea su permeabilidad, mayor será el flujo que puede pasar. La velocidad del fluido en un medio permeable depende de 3 factores: densidad, presión y porosidad [40, 22].

Mientras que la presión depende del proceso en general, la porosidad y la densidad dependen del material de la matriz sólida. La porosidad se define como la fracción del volumen ocupado por los huecos entre el volumen total. Para la representación de la porosidad se utiliza el símbolo φ . En materiales naturales no se tiene una porosidad mayor de 0.6. La porosidad de un material, si no se puede obtener experimentalmente, se obtiene de:

$$\varphi = \frac{\rho_a - \rho_r}{\rho_a} \quad (1.1)$$

Donde ρ_a es la densidad aparente y ρ_r es la densidad real. Existen diferentes leyes que explican el comportamiento de un fluido en un medio poroso [41].

1.5.1. Ley de Darcy

La ley de Darcy es la principal ley para la explicación del flujo de fluidos a través de un medio poroso. Darcy estudió el comportamiento de un fluido en un medio poroso unidimensional. De sus experimentos concluyó que la velocidad de un fluido en un medio poroso unidimensional es proporcional al gradiente de la presión. En la ecuación 1.2, se presenta de forma matemática esta ley.

$$v = -\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (1.2)$$

Donde K es la permeabilidad del medio, μ es la viscosidad del fluido y $\frac{\partial P}{\partial x}$ es el gradiente de presión con respecto a la dirección del flujo. La ley de Darcy es utilizada en varias áreas para la aplicación en medios porosos [41]. Esta ley tiene limitaciones y no puede aplicarse si se cumple una de las siguientes razones:

1. La constante de proporcionalidad no es propia y característica del medio poroso,
2. la relación entre el caudal y el gradiente hidráulico no es lineal.

En referencia al último punto interviene la porosidad, si ésta es de alto valor entonces esta relación debe de calcularse experimentalmente y modificaría la ecuación. En otras palabras, si la porosidad es mayor al de un medio natural (<60 %) entonces la ley de Darcy no puede ser utilizada.

1.5.2. Ecuación de Brinkman

La Ley de Darcy habla sobre un fluido en movimiento a través de un medio poroso. Cuando esta ley fue modificada para considerarla junto con la ecuación de Navier-Stokes, se constituyó la ecuación de Brinkman (ecuación 1.3). La ecuación resultante representa las pérdidas de energía por medio de transporte viscoso.

$$\nabla P = -\frac{\mu}{K}v + \tilde{\mu}\nabla^2v \quad (1.3)$$

El primer término en la ecuación es el término utilizado en la ley de Darcy y el segundo término análogo al término de Laplace de la ecuación Navier-Stokes. Esta ecuación es utilizada cuando se considera que no existe un desplazamiento en las paredes. Las condiciones de frontera para un medio poroso provienen de la de frontera que tiene la ecuación de Darcy.

1.5.3. Ecuación de Richards

Se considera que los poros son el espacio que puede ocupar un fluido, ya sea líquido o gas. Cuando se tiene un medio poroso en el cual la presión del gas es constante y sólo se modifica la presión que ejerce un líquido, se estudia el fenómeno con la ecuación de Richards. Se debe de considerar que se tiene un líquido no saturado en la matriz. La ecuación resultante es:

$$F = -\frac{K}{\mu}(\nabla P + \rho g \nabla D) \quad (1.4)$$

donde F es un término para representar una fuente líquida, D es la difusión del líquido. Para esa ecuación se considera la masa en el flujo. El estudio de la conservación de masa se limita a la fase líquida. La principal limitante de esta ecuación es que debe existir una bifase y la fase líquida no debe saturar los poros [41, 50].

Cuadro 1.4: Diferencia entre fisiorción y quimisorción

Fisiorción	quimisorción
Enlace por fuerzas de Van der Waals	Enlace por fuerza intermoleculares
Interacciones débiles	Interacciones fuertes
Proceso exotérmico	Proceso exotérmico
Energía entre 10-40 kJ/mol	Energía entre 40-500 kJ/mol
Las moléculas mantienen su identidad	Se tiende a formar nuevos enlaces
Adsorción multicapa	Adsorción principalmente monocapa

1.6. Adsorción

La adsorción es un método de separación fisicoquímica. Existen dos tipos de adsorción: física (fisiorción) y química (quimisorción). En la tabla 1.4 se muestran las principales diferencias entre fisiorción y quimisorción.

La adsorción se basa en la interacción de la capa (adsorbente) y el contaminante (adsorbato). El adsorbato es un líquido o gas. En la figura 1.3 se muestra gráficamente como es la adsorción de un gas en un material sólido. Se observa que el fluido se adhiere al sólido, generando una capa superficial [48].

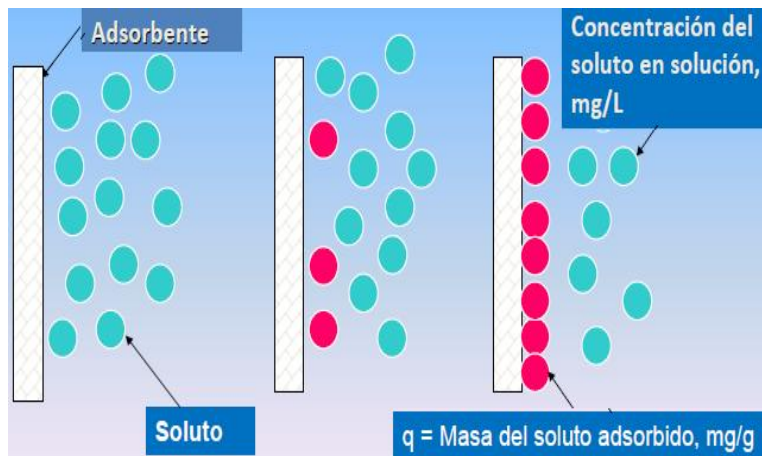


Figura 1.3: Proceso de adsorción. Tomada de [38]

Como la adsorción es un fenómeno superficial, se requiere de alta área superficial. Al aumentar el área superficial la capacidad de adsorción aumenta. Por este motivo se estudia el uso de materiales nanoparticulados para aumentar la adsorción del contaminante.

La adsorción se lleva a cabo principalmente en filtros o lechos empacados. Estos lechos empacados o columnas son formados por sólidos ya sea de forma ordenada o desordenada. El funcionamiento de la matriz depende de la longitud del filtro así como su radio, el material y la porosidad [58].

1.6.1. Curvas de ruptura

Las curvas de ruptura son una representación gráfica de la saturación de una columna de adsorción. Estas curvas son características de cada proceso. Estas pueden considerarse como una huella de cada columna a ciertas condiciones. El tiempo de saturación de una columna se basa en la longitud y diámetro de la columna, capacidad máxima de adsorción, el tipo de adsorción y la velocidad del gas. Estas curvas estudian el comportamiento de la concentración de salida con respecto a la de entrada (C_s/C_o), en el tiempo. En la figura 1.4 se observa el aspecto típico de una curva de ruptura.

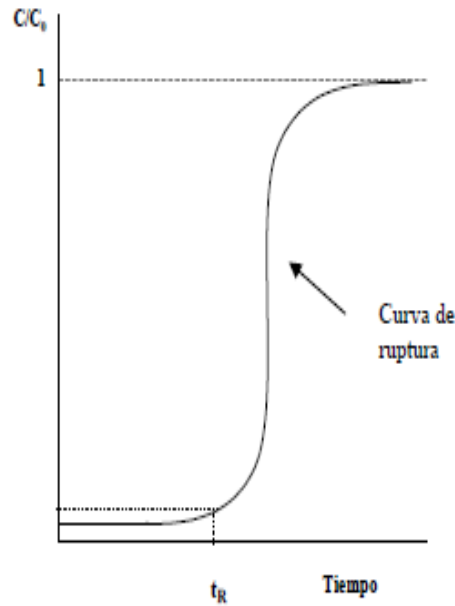


Figura 1.4: Curva típica de ruptura para adsorción. tomada de [39]

En la figura 1.4 encontramos puntos importantes para su representación. Cuando necesitamos que en nuestros procesos la concentración de salida esté

por debajo de un umbral permitido, se debe de conocer el tiempo a partir del cual la concentración rebasa el umbral, a esto se le llama tiempo de ruptura. Este tiempo se obtiene en base a los requerimientos individuales del proceso a la salida. Lo que se conoce como la zona de agotamiento es cuando el filtro se encuentra totalmente saturado. En esta parte ya no existe un proceso de adsorción ocurriendo dentro de la columna, es decir, $C_s/C_0=1$. La zona de transferencia de masa (MTZ), habla de la posible adsorción del fluido con el adsorbente. La MTZ se desplaza con respecto al tiempo [44].

1.7. Modelación y simulación

El modelado es la representación de un proceso. Un modelo debe ser capaz de formalizar el conocimiento de un sistema. Un modelo debe de considerar que:

- Se desarrolla a partir de una serie de aproximaciones e hipótesis,
- se construye para una finalidad en específico,
- el plantamiento matemático debe ser simple y considerar los aspectos más importantes de un sistema,
- un modelo puede ser modificado y utilizado en diferentes aplicaciones.

Los modelos se pueden clasificar de diferentes formas. Los modelos pueden ser estocásticos, deterministas, continuos o discretos. Los modelos estocásticos son aquellos que se basan en la probabilidad de que un evento suceda. Un modelo determinista ofrece un único conjunto de datos de salida por un conjunto de datos de entrada. Los modelos discretos se caracterizan por representar la solución de forma discreta, mientras que en el continuo, su evolución es continua, como por ejemplo en una ecuación diferencial ordinaria con respecto al tiempo.

La simulación consiste en correr una serie de soluciones para el modelo. El resultado generado prevé el comportamiento de dicho experimento en campo o laboratorio. La simulación puede realizarse a mano o por computadora [5].

1.8. Método numérico

Un método numérico es el procedimiento en donde se puede obtener una solución aproximada de una función dada. Para resolverlo sólo se utilizan cálculos puramente aritméticos y lógicos. Existen diferentes resoluciones por métodos numéricos. Los métodos numéricos ayudan a resolver problemas matemáticos, de ingeniería y científicos en una computadora [16]. algunos ejemplos de sus aplicaciones son:

- Cálculo de derivadas,

- integrales,
- ecuaciones diferenciales,
- operaciones con matrices,
- interpolaciones,
- ajuste de curva.

Existen diferentes métodos para resolver ecuaciones no lineales como lo son:

1. Bisección: Es el método más antiguo y simple. Se basa en el teorema del valor intermedio y supone que las funciones cambian de signo alrededor de la raíz buscada. Debe de tener una raíz única en un intervalo dado. Como en todo método se llega a una solución cuando el error es menor al error aceptable o que cumple con el máximo de las iteraciones.
2. Punto fijo: Es un método iterativo. Éste se basa en encontrar la solución de la ecuación al proponer un punto fijo, el cual se construye a partir de un valor semilla. El proceso termina cuando la diferencia del valor que considera y el valor obtenido es menor al error tolerado.
3. Newton- Raphson: Éste es el método más utilizado y eficiente. Se basa en un proceso iterativo, y sus valores parten de un valor semilla. Para aplicar este método se requiere que las funciones sean diferenciables. La fórmula de Newton-Raphson se deduce a partir de la pendiente:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (1.5)$$

El valor absoluto de la diferencia del punto anterior calculado y el nuevo calculado debe ser menor al error establecido. Si éste no es menor entonces no se ha encontrado la raíz y el proceso continúa y puede ser detenido por medio de un máximo de iteraciones. Si el método diverge, es decir, oscila, entonces no se ha encontrado la raíz y esto sucede comúnmente cuando la raíz está cerca de un punto de inflexión [35].

Capítulo 2

Antecedentes

En trabajos anteriores se han estudiado distintas formas de llevar a cabo la remoción de un gas contaminante: el estudio en materiales nuevos para la separación de gases, el tipo de fenómeno que se lleva a cabo y modelos matemáticos capaces de predecir estos comportamientos. Estos estudios demuestran que el método de remoción por adsorción es eficiente cuando el área superficial es grande. El principal problema de este método es que los modelos que lo describen no son los típicos para un medio poroso o son muy complicados. Por lo tanto, se lleva a cabo un estudio de literatura para lograr llegar a un modelo que sea capaz de predecir el comportamiento de una curva de ruptura.

2.1. Métodos de remoción

Varnero et al., realizaron un resumen de diferentes tecnologías, clasificándolas como biológicas y fisicoquímicas [57]. Los autores resaltan la importancia de la investigación en la purificación del biogás. Dentro de sus conclusiones destacan que los métodos biológicos son los únicos que no generan subproductos y el proceso se realiza a presiones bajas.

En la aplicación de la remoción de H_2S del biogás han destacado diferentes materiales. Entre los principales encontramos el carbón activado, zeolitas, y diferentes tipos de óxidos metálicos.

Entre ellos uno de los materiales más utilizados es el carbón activado. El uso de este material en condiciones ambientales fue estudiado por Bandy [10]. Este trabajo se basa en las condiciones en el que se lleva a cabo la adsorción. De este trabajo es importante mencionar que las energías de reacción rondan los valores entre 38-54 kJ/mol. Este trabajo nos presenta resultados importantes para una simulación de adsorción, pero se limita a fisisorciones.

Inoue y Matsumoto, presentan al carbón activado como un material de soporte para remoción, estudiando los tiempos de saturación al mezclarlo con otros materiales [26]. Los materiales estudiados son el óxido de zinc

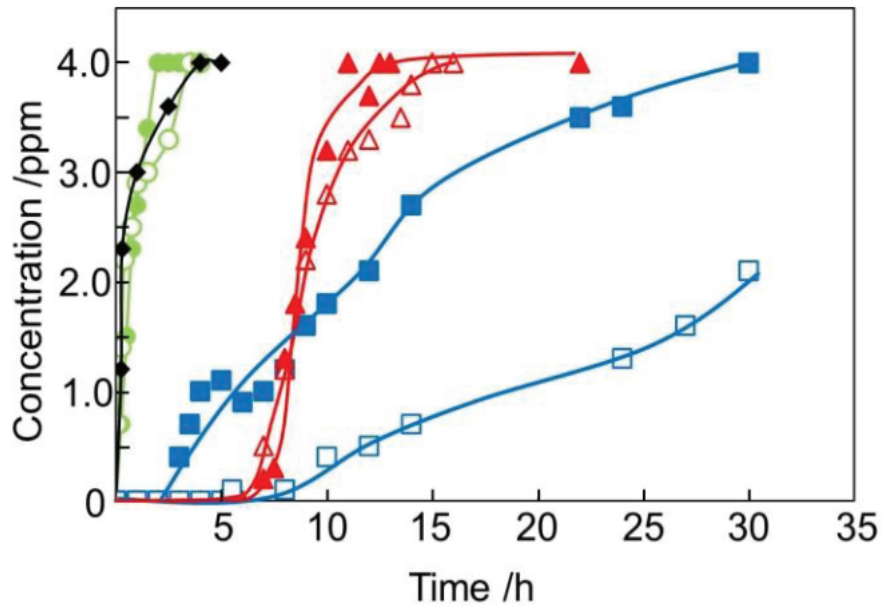


Figura 2.1: Curvas de comparación de mezcla carbón activado (AC). Claves: verde: AC en diferentes síntesis; rojo: Ac/ZnO, diferentes concentraciones; Azul: AC/Fe₃O₄ diferentes concentraciones. Tomada de [26]

(ZnO) y el óxido de hierro (Fe₂O₃). En la figura 2.1, se observa como al ser una mezcla de carbón activado con óxido de hierro se aumenta el tiempo de ruptura. Se estudió cómo varía el tiempo de ruptura para llegar a una concentración de 4ppm.

Este trabajo es de gran importancia ya que se observa cómo los materiales tienen su selectividad de contaminantes. Las mezclas con hierro son las que presentan mejores resultados, lo cual conduce a una línea de investigación para la remoción de H₂S.

Liu et al., presentan una mezcla entre zeolitas (compuesto de aluminosilicato) y óxido de titanio (TiO₂/zeolita) para la remoción selectiva del H₂S[32]. Esta mezcla es capaz de auto-regenerarse, es por ello que se estudia como una buena opción con alta eficiencia. En la figura 2.2, se presenta uno de sus resultados más destacados. En ésta se observa cómo al agregar zeolita, el tiempo de saturación es mayor pero tiene un límite para esta mezcla. Se encuentra la máxima concentración de zeolita para obtener el mejor resultado.

Dentro de los estudios realizados por Abatzoglou y Boivin en donde realizaron una recopilación de información de los óxidos de hierro y ferritas [2]. En este estudio, una de las reacciones que se llevan a cabo es la siguiente:

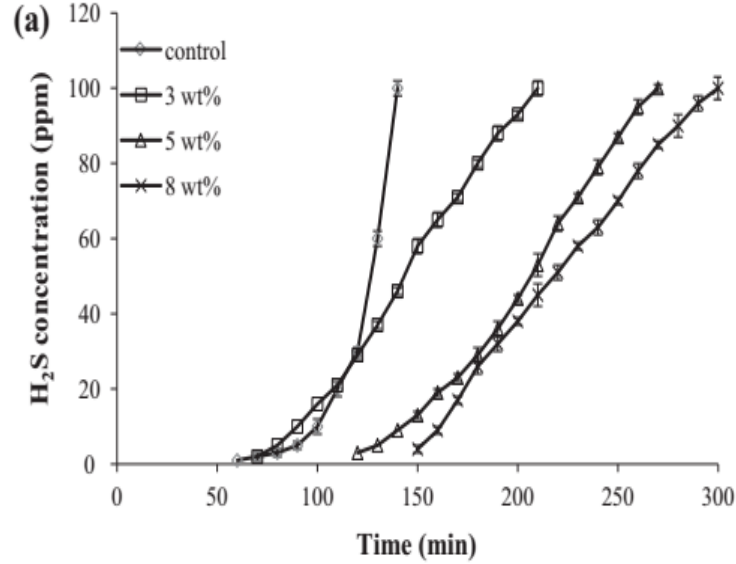
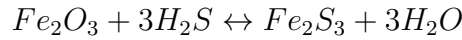


Figura 2.2: Curva de ruptura de H₂S con la mezcla TiO₂/Zeolita. Tomada de [32]



Ésta es una reacción espontánea y exotérmica. En este trabajo destacan que este material es regenerable y por ello es capaz de adsorber 2.5kg de H₂S por cada Kg de Fe₂O₃. La reacción presenta buenos resultados para la desulfuración del biogás y es factible a nivel industrial. Esta factibilidad es principalmente por la regeneración a pesar de que su eficiencia es cercana al 15 %.

En el trabajo de Janetaisong et al., los autores estudian dos diferentes óxidos: Fe₂O₃ y Fe₃O₄. Los autores comparan si el material con mayor capacidad tiene mejor eficiencia en pellet o en polvo [29]. De sus resultados se observa que el Fe₃O₄ tiene una mayor área superficial siendo casi 5 veces mayor como polvo, lo cual lo hace la mejor propuesta para adsorción. De las curvas de ruptura se observa que el mayor tiempo de ruptura es cuando el material se encuentra el polvo (ver figura 2.3).

La síntesis de nano-ferritas se ha llevado a cabo por diferentes métodos. En el estudio de Wu et al., se estudian diferentes síntesis comparando el tamaño obtenido y la complejidad para realizar dichas síntesis [59]. La coprecipitación se presenta como una buena opción ya que requiere condiciones ambientales, se realiza en minutos y es posible su escalamiento. Por su fácil dispersión en medio acuosos, poliméricos y manejo en polvo, se consideran

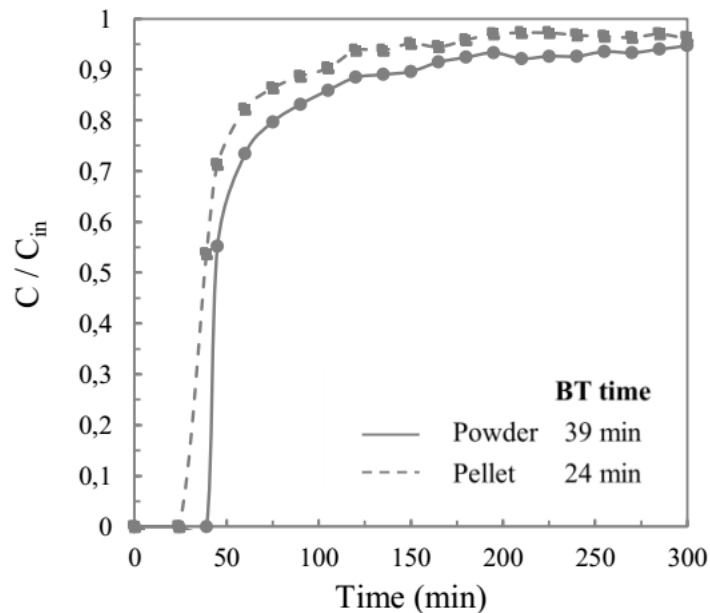
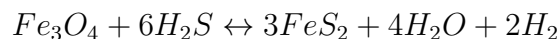


Figura 2.3: Comparación de pellet y polvo de Fe_3O_4 para remover H_2S . Tomada de [29]

óptimas para su escalamiento. Por ello, estas nanopartículas son aplicadas en diferentes áreas de las ciencias, tanto en materiales como en salud.

Se han realizado distintas tesis sobre este tema. Una de ellas en el 2012, por Elizondo y Herrera, donde comparan la eficiencia de 2 filtros para la remoción [19]. Comparan la eficiencia de filtros: carbón vegetal y bokashi (material fermentado), donde el de mayor eficiencia fue el carbón vegetal con un 97.08 % a comparación de un 96.01 %.

El estudio de nanopartículas de Fe_3O_4 para la remoción de H_2S en biogás, lo presenta Merino, M. En esta tesis se estudió la síntesis de nanopartículas, las curvas de ruptura con un biogás proveniente de materia fecal y la simulación para la predicción de las curvas [37]. Se encontró que este material es factible y da buenos resultados, en laboratorio y en campo. La reacción que se lleva a cabo en el filtro es:



En la simulación se encontró que los modelos existentes en simuladores de adsorción son complejos y no son buenos para llevar a cabo la predicción. Se estudió la adsorción con la Ley de Darcy. Sobre una fracción de C/C_0 en las curvas se encuentra una diferencia importante (ver figura 2.4).

En este trabajo se concluye que la limitación en el uso del modelo de Darcy se debe principalmente por la alta porosidad en el material. Las po-

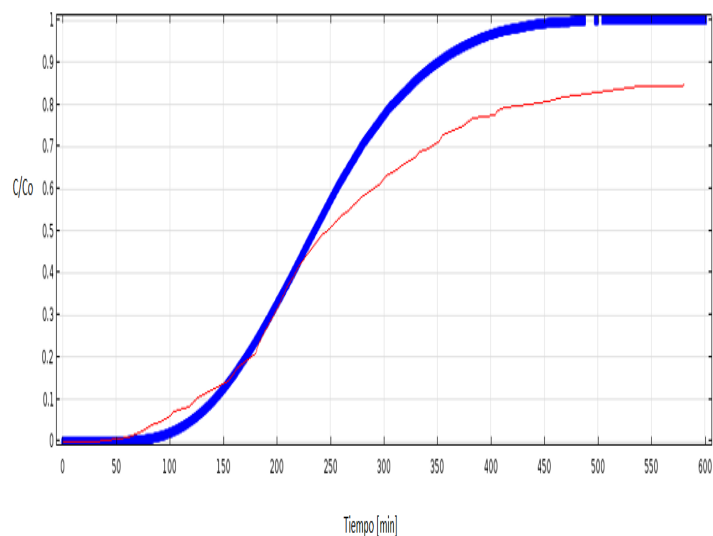


Figura 2.4: Simulación Ley de Darcy vs experimental: Experimentación (línea roja), simulación (línea azul). Tomada de [37]

rosidades en este trabajo son de entre 80 y 85%. A partir de este estudio se busca hacer un modelo que prediga estas curvas con mayor exactitud.

2.2. Estudios moleculares

El conocer cómo se lleva a cabo la reacción en un medio filtrante por adsorción es primordial para el estudio. Es necesario identificar si es reacción de fisisorción o quimisorción, espontánea o no, y si es exotérmica o endotérmica. El área conocida como química computacional ha sido de gran aportación para estudiar reacciones y conocer las propiedades moleculares del material.

Noh et al., estudia la molécula de ferrita Fe_3O_4 [42]. Se estudia para conocer la geometría molecular y por su área de aplicación en química, magnetismo, óptica, etc. Lo más destacado de este trabajo es conocer las zonas donde reacciona este gas con otras moléculas y el plano que se debe de estudiar, es este caso fue el plano (1 1 1). Se considera una molécula termodinámicamente estable.

La estructura de magnetita (Fe_3O_4) se considera dentro del grupo espinela. Es conocida su estructura molecular (ver imagen 2.5) y se ha estudiado esta molécula por sus propiedades magnéticas. A nivel superficial los sitios activos son los cationes de hierro. En un plano (1 1 1) los de principal acción son los Fe^{+3} y este plano también permite la reacción del oxígeno presente. Estos sitios lo caracterizan como un buen catalizador.

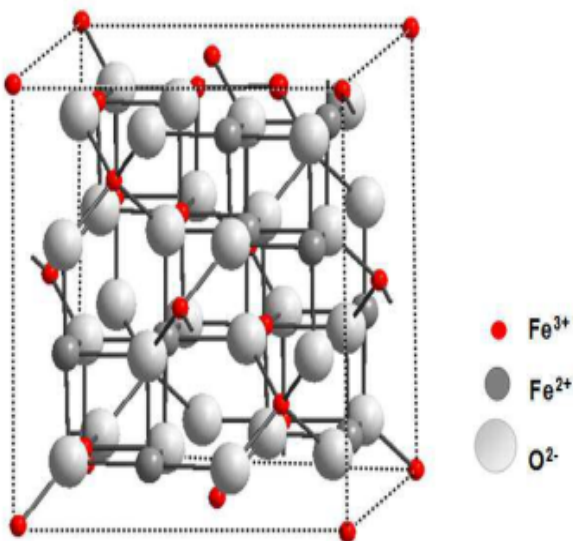


Figura 2.5: Estructura de espinela de Fe_3O_4 . Tomada de [42]

En 2013, Peng y Cao, comparan zeolita, óxidos metálicos de referencia y carbón activado para desulfuración y descarbonación del biogás [46]. Los óxidos se estudio con una aleación con vanadio, cobre, cobalto, níquel, zinc, sodio e indio. Se obtiene que para sólo desulfuración la zeolita es la mejor opción. En desulfuración y descarbonatación los óxidos metálicos son mejores. Se resalta que para la selección de material es necesario conocer las propiedades del gas y los requerimientos de salida en base a la concentración máxima permitida. Los autores resaltan que es importante la simulación molecular para la operación y optimización de un proceso de adsorción.

En el estudio de la interacción adsorbente/absorbato Yahya et al. presentan diferentes materiales para el estudio de la energía de adsorción [61]. En este caso el absorbato es una mezcla de H_2 , N_2 y CO_2 . Para la finalidad de este trabajo se estudia la interacción de estos gases con la ferrita. En el trabajo habla que la energía requerida para la reacción es de de -3.9 kcal/mol (-16.3 kJ/mol). Esto nos habla que para estos gases se lleva a cabo una fisorción. La fisorción se comprende ya que para que ésta suceda su principal enlace es de Van der Waals.

Xu et al., estudiaron por simulación computacional de la adsorción y separación de H_2S con mezcla de otros gases, principalmente componentes del biogás [60]. Para ello utilizan las moléculas inorgánicas con halógenos. De estos compuestos el H_2S es su gas selectivo. En la mayoría de los casos, el sustituir un átomo por un halógeno no marcará diferencia en la adsorción. Todos estos procesos se estudiaron en forma teórica a temperatura ambiente. En la figura 2.6 se observa como estas moléculas adsorben al H_2S en mayor cantidad. Se observa que se genera una mayor densidad cerca de las moléculas con halógenos.

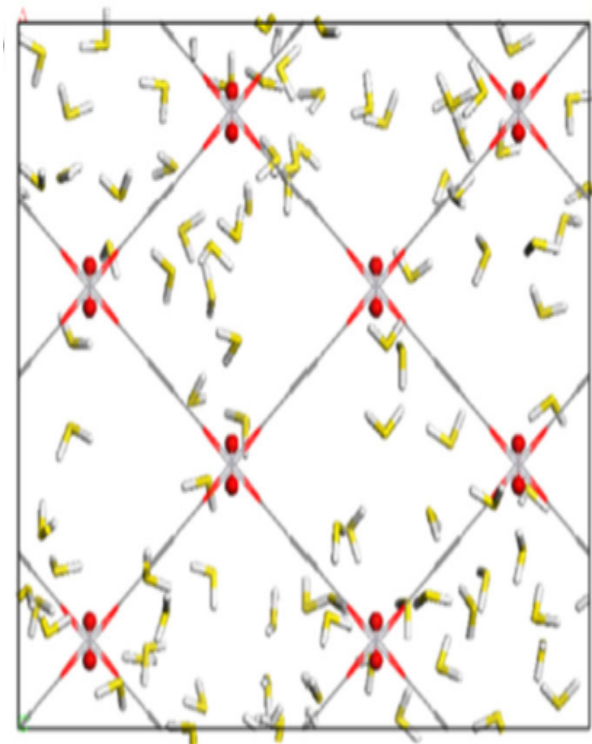


Figura 2.6: Diagrama de H_2S adsorbido en moléculas inorgánicas. Clave: H_2S se representa con amarillo y gris. tomada de [60]

Estos estudios sugieren que se complementen los estudios experimentales con teóricos. Los estudios teóricos permitirían predecir temperatura, reacciones o subproductos sin necesidad de realizarlo en laboratorio. Además sería de gran apoyo cuando se requieren seleccionar parámetros para optimizar.

2.3. Modelos matemáticos

Los modelos matemáticos son capaces de reproducir una idea, un fenómeno o un sistema. Existen diferentes subcategorías de ellos. El desarrollo de estos modelos facilita la explicación de fenómenos que pasan en la naturaleza y de forma sintética.

2.3.1. Modelos estocásticos

Estos modelos son utilizados en química computacional, ya que por medio de probabilidad se predice como reaccionará, se formará, o que energía se requiere para llevarse a cabo una reacción molecular. Bowker et al., presentan un modelo que por medio de ciertas condiciones iniciales y de química teórica puede predecir la adsorción de CO con TiO_2 [11]. La probabilidad de que

ocurra depende de la energía que tenga cada molécula; donde si la energía es mayor a la requerida entonces será posible una reacción. Existen fenómenos donde es posible la desorción. Para conocer si se lleva a cabo una adsorción o desorción se requiere conocer las energías para cada uno.

Dentro de estos modelos se pueden encontrar ciertos métodos, como el método de Monte Carlo. Macedonia y Maginn lo utilizan para estudiar la simulación de adsorción de todos los átomos [33]. Hacen el estudio de la adsorción por medio de las fuerzas intermoleculares, energías necesarias de activación y distancia de un átomo a otro. Aunque este modelo es aproximado, es muy complejo para entender un fenómeno y se requieren altos estudios de química computacional y dinámica molecular para poder llevar a cabo este método. Modelos como éste son óptimos para estudios cuando se quiere saber qué pasa cuando la molécula gira, o queremos predecir la zona de reacción.

Es posible tener un fenómeno híbrido, es decir que tenga ecuaciones estocásticas y deterministas, como el que presentan Ghanem y Dham [23]. Estos autores utilizan un modelo probabilístico para explicar la permeabilidad de un fluido en un medio poroso. El método de elemento finito se presenta como el modelo determinista que explica la discretización de las ecuaciones de flujo. Este método es aceptado cuando se quiere comprender un problema con un medio desconocido. Se deja con menor sensibilidad la fluctuación en el medio, pero en general es un modelo que presenta buenos resultados.

Panczyk y Rudzinski estudian la cinética de adsorción de un gas en carbón activado [45, 51]. Este estudio se lleva a cabo por medio de la Teoría Estadística de la Tasa de Transporte Interfacial (SRTIT). Se estudia un proceso con condiciones más controladas de forma experimental en donde se considera el modelo Lineal de Fuerza Motriz. Este modelo nos explica como es la concentración de material sólido con respecto al tiempo. Esa ecuación, con la probabilidad de que una molécula del gas se encuentre con una molécula de carbón activado que sea capaz de reaccionar, hace posible predecir una curva de ruptura. La ecuación resultante sería:

$$\theta_t(t) = \exp\left\{-\left(-\frac{kT}{\delta} \ln[Kpe^{e_0/kT} \tanh\{2pK_{gs}t\}]\right)^r\right\} \quad (2.1)$$

en donde k es el coeficiente de transferencia de masa, δ y r son propiedades del material, K es una constante que relaciona la adsorción y la desorción, p es la presión del gas. Este modelo predice curvas de ruptura como la que se observa en la figura 2.7

La limitante que se encuentra en este modelo es que sólo es aplicable para fisorción ya que depende de una desorción del material, en donde la quimisorción no es tomada en cuenta. Este modelo es uno de los más completos ya que considera diferentes difusiones y permite el estudio de un medio con alta porosidad. Tartakovsky y Tartakovsky crearon un modelo estocástico

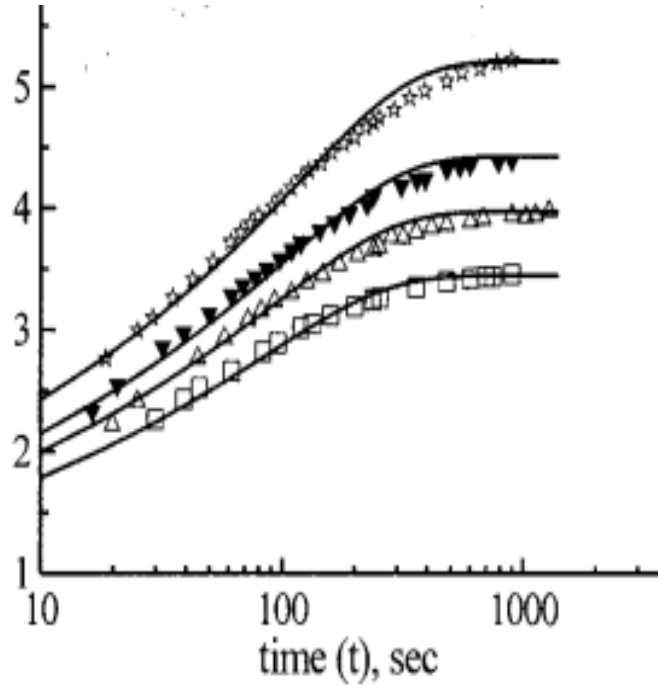


Figura 2.7: Comparación de resultados experimentales y del modelo obtenido. tomada de [51]

que describe el comportamiento de un fluido en un medio poroso [56], resuelven la ecuación de Langevin para un flujo y dispersión en un medio. Los autores comparan los modelos estocásticos con un modelo determinista. En la figura 2.8 se observa que los modelos dan resultados aceptables.

Aunque estos modelos presentan buenos resultados son sólo útiles para usarlos como primera aproximación.

2.3.2. Modelos determinísticos

Estos modelos arrojan mejores resultados que los estocásticos cuando se tiene un buen control de las variables de un fenómeno o proceso. La Ley de Darcy es el modelo determinista más utilizado para un flujo en medio poroso. Kendouci utiliza este modelo para predecir cómo es el comportamiento de un fluido dentro un medio poroso [31]. Para realizar este trabajo se utilizó un software comercial para el estudio en 2D. En este estudio la porosidad era de 50 % dando esta ley buenos resultados.

Perovic et al., estudian el comportamiento de un fluido en un medio poroso, pero en este caso combinan la Ley de Darcy y la ecuación Navier-Stokes [47]. Esto permite estudiar el medio tanto a microescala como a meso-escala. El estudio a estas dimensiones permite una mejor resolución del problema. En la figura 2.9 se presenta el comportamiento del fluido en una matriz con

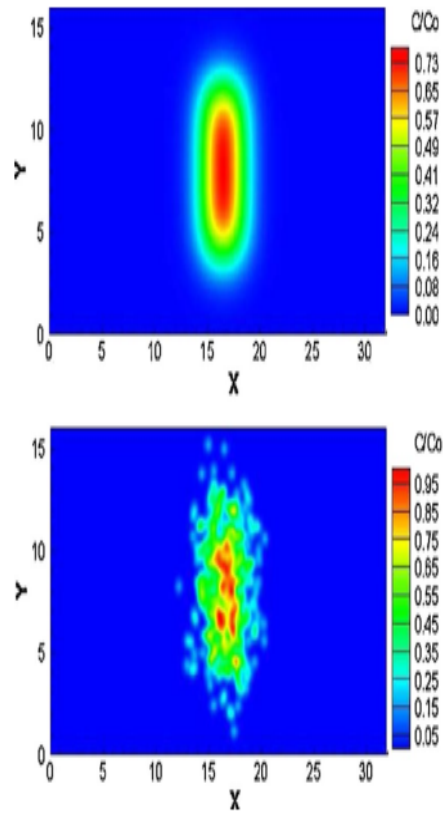


Figura 2.8: Simulación de modelo estocástico (abajo) y determinista (arriba). Tomada de [56]

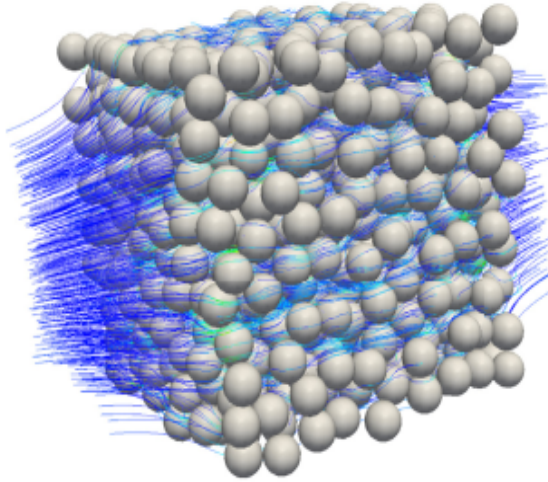


Figura 2.9: Diagrama de flujo en 3D. Tomada de [47]

esferas sólidas en 3D. Es importante destacar que aunque en este trabajo se estudia el medio a microescala, la máxima porosidad que se logra estudiar es de 65 %. Con esta porosidad, el modelo falla y no es fácil de simular un filtro.

En la memoria de titulación de Ibarra, se presenta un reactor poroso cargado de alúmina y óxido de zirconio (ZrO_2) para la purificación de biogás sintético. Este tipo de reactor es de flujo recíproco, el cual aumenta la eficiencia de la purificación del biogás [13].

El estudio sobre modelo en medio poroso tiene gran impacto ambiental, tal es el caso del trabajo de Reina et al [50]. En este artículo se habla sobre la resolución y modelación de la ecuación de Richards para problemas de infiltración en el suelo. Se desarrolla un modelo bidimensional para zonas saturadas del medio poroso. En sus conclusiones, los autores destacan que se recomienda el hacer un modelo corregido para 3D.

Balladares et al., estudian la formación de arseniato férrico[9]. Estudian diferentes condiciones de control, como son la temperatura y porosidad del pellet; obtienen finalmente una ecuación global. Esta ecuación (ver ecuación 2.2) representa la tasa de reacción. En este trabajo se logra obtener resultados con porosidades de 88 %, lo cual se considera alto, pero presenta energías de activación baja, lo cual habla de fisorciones. La constante de velocidad aparente (k') es dependiente de la presión y la constante cinética química. Esta constante depende directamente de la temperatura. La desorción en la fisorción se lleva a cabo a diferentes temperaturas.

$$X_{Fe_2O_3} = \lambda \ln \left[1 + \frac{k't}{\lambda} \right] \quad (2.2)$$

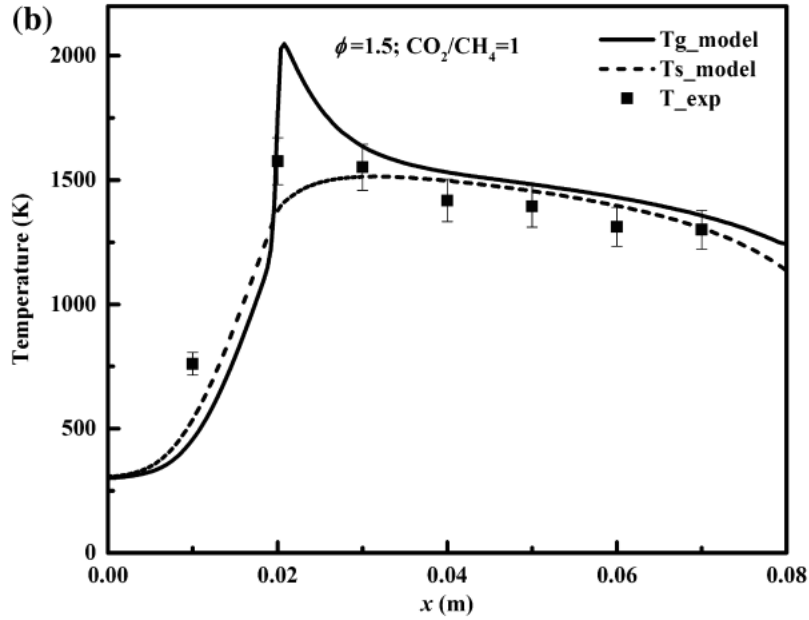


Figura 2.10: Validación de los modelos vs experimental. Tomada de [63]

Los modelos también son capaces de representar reacciones químicas. Zeng et al, presentan un sistema donde se compara un modelo de reacciones y una experimentación de una combustión del biogás [63]. El modelo resuelve 58 reacciones químicas simultáneas, Estas reacciones son principalmente de combustión. Se presentan dos modelos que se resuelven. En la figura 2.10 se presenta la validación de los modelos con el experimental. Se observó en la figura 2.10 también cómo cambia la temperatura dentro del reactor. De esta imagen podemos obtener las temperaturas a lo largo del reactor. Se observa que la mayor temperatura se registra a una longitud de 0.02m, diciéndonos donde está la reacción con mayor energía liberada.

2.3.3. Modelo para curvas de ruptura

Los modelos predicen diferentes comportamientos y es su principal función. Se han estudiado por años modelos que predigan las curvas de ruptura de saturación. Aunque existen modelos que permiten obtenerlas, el principal problema es cuando la matriz tiene una alta porosidad. Es entonces cuando es necesario hacer modificaciones a los modelos clásicos de la mecánica de fluidos.

Aguilera y Gutiérrez, estudian un modelo que prediga curvas de ruptura de un reactor de lecho fijo, pero estudiando principalmente la dispersión axial[3]. Para llevar a cabo esto, requirieron diferentes software para su solución: Comsol Multiphysics y Aspen Adsorption. Para este estudio se basaron

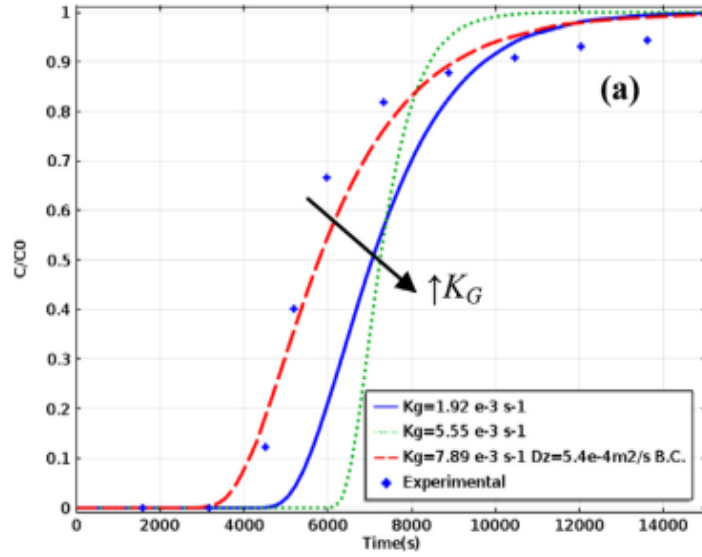


Figura 2.11: Curvas de ruptura con diferentes coeficientes de transferencia de masa. Tomada de [3]

en el modelo Lineal de Fuerza Motriz. De sus resultados obtenemos cómo se comporta el modelo a diferentes coeficientes de transferencia de masa (ver figura 2.11). Suponiendo un punto de ruptura cuando la C_s/C_o es diferente de cero, se obtiene que a mayor valor numérico del coeficiente, mayor será el tiempo de ruptura. Este trabajo nos habla de que la difusión es importante en este coeficiente. También se observa comparando contra el resultado experimental, el modelo tiene un error en la parte final de la curva. Este error es parecido al que se tiene con la Ley de Darcy.

En el estudio de una curva de ruptura, Ortega nos presenta su trabajo [44]. Donde estudia la adsorción de un colorante sobre un carbón activado. Su modelo (ver ecuación 2.3) predice las curvas para esta adsorción. Para este proceso se considera un punto de ruptura con una salida del 10 % de la concentración inicial:

$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_0}{1000m} \quad (2.3)$$

donde q_b es la cantidad adsorbida en el punto de ruptura (10 %), Q_v es el flujo volumétrico, m la masa y C_o es la concentración inicial. Este modelo se basa en las isothermas de Freundlich y Langmuir. Este modelo nos arroja una curva como la que se presenta en la figura 2.12. Se observa en la figura que a mayor longitud mayor será el tiempo de ruptura y por lo cual mayor será la cantidad adsorbida del contaminante. Aunque este modelo presenta buenos resultados, esto sólo se aplica a líquidos.

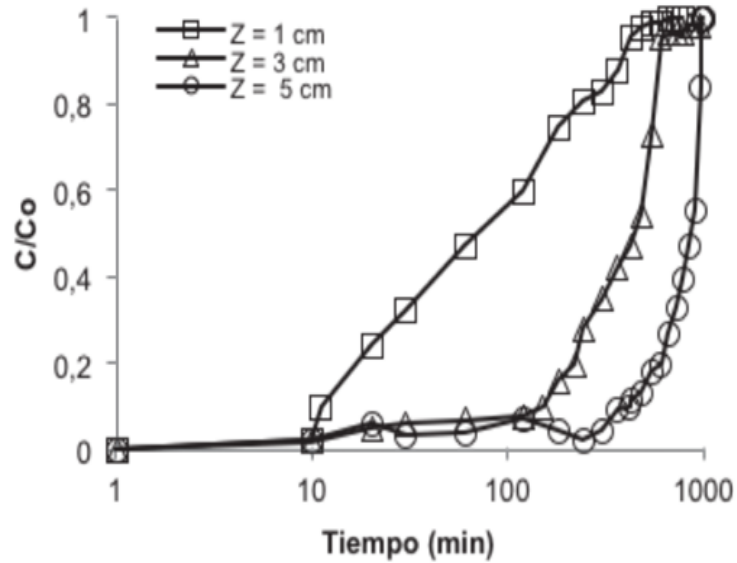


Figura 2.12: Curva de ruptura para adsorción a diferentes alturas de la columna. Tomada de [44]

La bioadsorción se presenta con buenos resultados en la remoción de contaminantes acuosos. Gonzalez et al., presentan la bioadsorción de Cr(VI) en un modelo que representa este fenómeno [24]. Este modelo puede ser resuelto de forma analítica, pero presenta una gran cantidad de parámetros. En la figura 2.13 se presentan los resultados del modelo contra el experimental. Pese a que este modelo presenta buenos resultados, su complejidad no lo hace óptimo para su empleo. Se requiere del resultado de varios parámetros y su funcionamiento sólo se ha utilizado para sistemas de remoción de forma biológica.

Existen distintos trabajos en donde estudian un modelo para predecir las curvas de ruptura para la remoción H_2S de una corriente gaseosa con ZnO y oxihidróxido de hierro. Para realizar este trabajo se suponen que los reactores son del tipo agitación continua (CSTR). El modelo se presenta en la ecuación 2.4:

$$\frac{\partial C_{H_2S}^{f,i}}{\partial t} + \frac{u}{L\varepsilon_i}(C_{H_2S}^{f,i} - C_{H_2S}^{f,i-1}) + \frac{k^m S^m}{V\varepsilon_i}(C_{H_2S}^{f,i} - C_{H_2S}^{m,i}(r = Rp)) = 0 \quad (2.4)$$

donde f y m indican extragranular e intragranular, respectivamente. L, k^m , S^m , V y ε_i son la longitud por CSTR, el coeficiente de transferencia de masa volumétrica, el área superficial de la partícula, el volumen y la

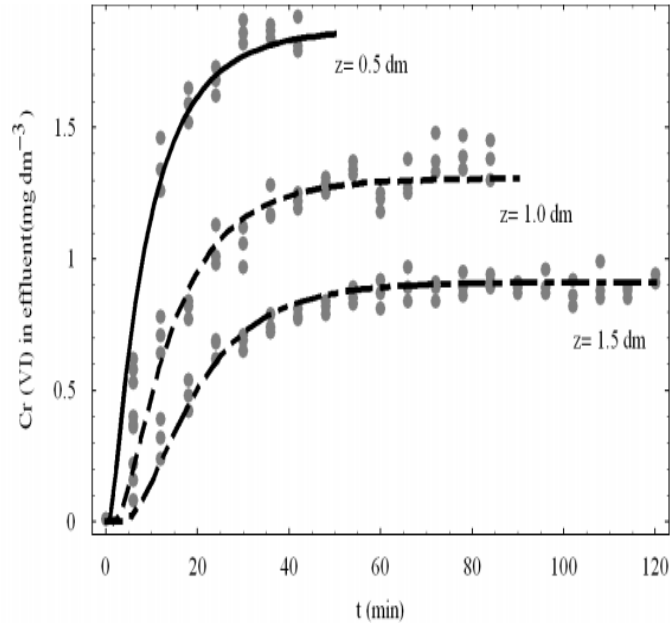


Figura 2.13: Comparación de datos experimentales y teóricos para la bioadsorción a diferentes longitudes de cama. Tomada de [24]

porosidad extragranular. Estos procesos en la vida real no se llevan a cabo en CSTR, si no en PFR (reactor de flujo continuo), el cual para ser representado necesita tener una relación de L/D mayor a 10. En este caso el diámetro depende del tamaño de la esfera del aglomerado. Para conocer el número de CSTR que representa al sistema real es necesario conocer el número de Peclet (Pe). Con este número se resuelve la siguiente ecuación:

$$Pe = 2(N_{CSTR} - 1) \quad (2.5)$$

Al resolver las ecuaciones existen constantes que se desconocen de forma experimental y es por ello que se hace una optimización por el método de Levenberg-Marquard. Entre los trabajos que utilizan este modelo se encuentra el realizado por Yamamoto et al., en donde los autores estudian la remoción de H_2S con el oxihidróxido de hierro [62]. Para su estudio, se considera que es un sistema formado por 3 CSTR. En sus resultados más destacados se encuentra el comportamiento que tienen las curvas a distintas condiciones de concentración inicial (ver figura 2.14).

Otro trabajo que utiliza la aplicación de este modelo es el que presenta Babé et al., en donde estudian la remoción de H_2S con nanopartículas de ZnO [7]. En este trabajo se tienen porosidades arriba del 65%. Para este trabajo se consideran 4 CSTR. El trabajo compara cómo el modelo se comporta a

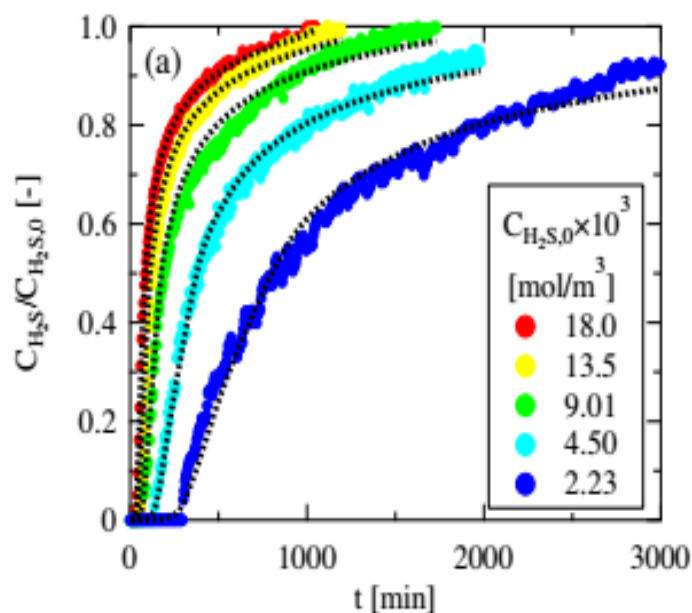


Figura 2.14: Curva de ruptura a diferentes condiciones iniciales de concentración obtenida por el modelo (negro) contra el experimental (colores). Tomada de [62]

diferentes condiciones de síntesis. En la figura 2.15 se observa una de las curvas obtenidas.

Estos modelos, si bien presentan buenos resultados, su resolución es compleja y requieren de caracterizaciones del material más extensas y lo que implica un mayor trabajo experimental. También, estos modelos presentan otro inconveniente pues se tienen que conocer las longitudes de los diferentes aglomerados.

La mayoría de los modelos donde se ve involucrado una adsorción consideran un modelo Lineal de Fuerza Motriz (LDF), fenómenos de transporte y la conservación de materia. De forma resumida, encontramos que los principales factores que influyen en la remoción de un contaminante son el largo del reactor, la relación L/D , la masa de la matriz sólida y la concentración inicial del gas. En base a esto, esta tesis busca un modelo simple que sea capaz de predecir las curvas de ruptura, considerando su alta porosidad.

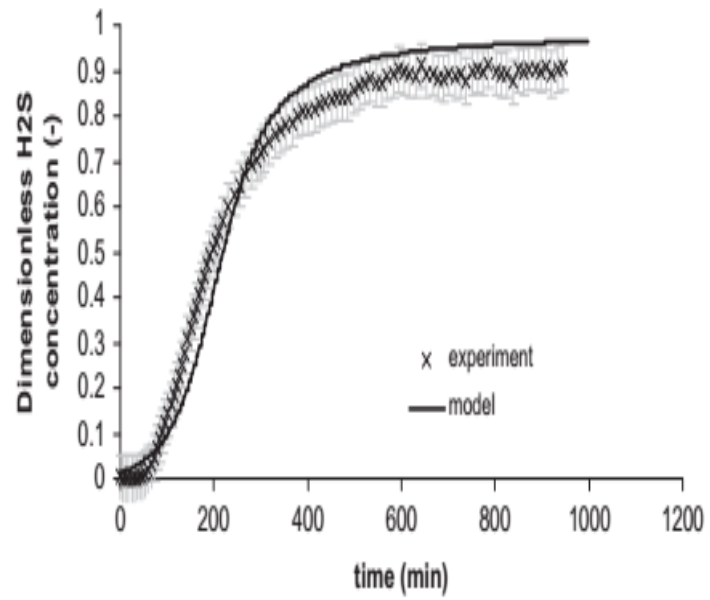


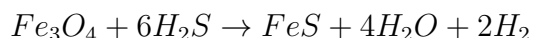
Figura 2.15: Curva de ruptura simulada y experimental para ZnO-800°C. Tomada de [7]

Capítulo 3

Metodología

3.1. Química computacional

El estudio de la interacción entre unas moléculas con otras es fundamental para la investigación en las aplicaciones de nuevas tecnologías. En este trabajo se estudia el comportamiento que tiene una corriente de gas de sulfuro de hidrógeno (H_2S) al interactuar con una matriz de nanopartículas de Fe_3O_4 . La reacción que tiene esta interacción se presenta a continuación:



Esta reacción se caracteriza por ser espontánea y exotérmica. La tesis se realizó por medio del software Material Studio en su módulo “adsorption location”. Este módulo es especializado en la búsqueda del sitio óptimo de adsorción al poner en contacto diferentes compuestos. En el caso particular, se estudió cómo interactuó una celda unitaria de Fe_3O_4 con una corriente de gas de H_2S . Los tipos de planos más comunes para este tipo de estudios son los que se muestran en la figura 3.1. Basados en la literatura, se seleccionó el plano (1 1 1).

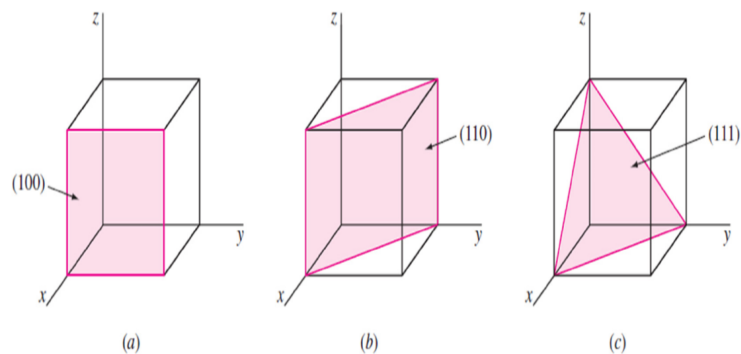


Figura 3.1: Planos cristalográficos para el estudio en química computacional, donde (a) es (1 0 0), (b) es (1 1 0) y (c) es (1 1 1)

Dentro del Material Studio se utilizó la celda unitaria con la que cuenta el programa en su librería. Se puede usar la celda unitaria de la magnetita, ya que presenta las mismas propiedades que la carta cristalográfica para las ferritas obtenidas comparándolas con las caracterizadas. Para la molécula del gas, se dibujó ésta dentro del módulo del Material Studio y se optimizó la geometría. Se llevó a unas dimensiones de 4nm por 2 nm, en las cuales se considera un vacío y se seleccionó el plano (1 1 1), ya que es uno de los planos con mejor aproximación para el estudio de la interacción en las tres dimensiones.

Se busca obtener la energía de activación para la interacción de estas moléculas y conocer cuál es el tipo de enlace. Este software se maneja por medio de probabilidades, donde con 1000 moléculas determina cuál es la energía de adsorción y se conoce cuál es la que tiene mayor probabilidad, siendo ésta la que rige la interacción de magnetita-H₂S. Para el cálculo de química computacional se utiliza un campo de fuerza COMPASS, el cual según su manual, nos permite predecir propiedades como densidad, difusión, propiedades mecánicas y parámetros de solubilidad. Se utiliza principalmente en el estudio de la difusión. En donde cada paso es una configuración diferente tanto en ángulo de la molécula del H₂S como en distancia a la celda de ferrita. Se efectúan 5 ciclos de 50000 pasos por ciclo.

3.2. Modelo matemático

Se conoce que existen múltiples modelos para la explicación de diferentes fenómenos. Existe un problema cuando los modelos clásicos no se ajustan a un nuevo estudio, por ello se busca uno capaz de describirlo. En el caso particular que se presenta, se debe de encontrar un modelo capaz de predecir el comportamiento de las curvas de ruptura para un filtro para la remoción de H₂S de una corriente de biogás, en donde la matriz sólida presenta una alta porosidad (>0.75).

En este trabajo se estudia una corriente de biogás con una velocidad (V) a la entrada, a la cual se requiere remover el H₂S. El gas contaminante (H₂S) tiene una cierta concentración (N_g), en ppm, la cual es función de la posición (variable x) y del tiempo (variable t). El gas presenta una selectividad química con respecto a ciertos sólidos, llevando a cabo una reacción química espontánea. Por lo cual, para su remoción se propone utilizar una matriz sólida que por medio de quimisorción se pueda llevar el biogás debajo de los límites permisibles para trabajar (<200 ppm).

La matriz sólida propuesta es un lecho fijo compuesto de nanopartículas de Fe₃O₄ cuya concentración inicial se expresa en unidades de densidad aparente: moles iniciales de Fe₃O₄ por volumen del lecho fijo (mol/m³). Los moles de las ferritas varían con respecto al tiempo, ya que reaccionan con el sulfuro de hidrógeno. La concentración de sólido varía con respecto a

la concentración del gas en cada instante. Al reaccionar Fe_3O_4 con el H_2S se forma sulfuro de hierro (FeS), para el cual su concentración (N_s), con unidades de mol/m^3 , es función del tiempo. Existe un límite de los moles capaces de reaccionar, los cuales dependen de la masa disponible y de la estequiometría de la reacción química, a esto se le llama capacidad máxima de adsorción, recordando de la reacción química que cada mol de Fe_3O_4 es capaz de adsorber 6 moles de H_2S . La diferencia que existe entre la capacidad máxima (N_s^{max}) y lo generado de FeS , nos habla de cuántos moles disponibles existen de Fe_3O_4 en ese instante. En base a esto, se propone el siguiente modelo:

$$\frac{\partial N_s}{\partial t} = K[N_s^{max} - N_s]N_g \quad (3.1)$$

donde N_g es el número de moles de gas H_2S por unidd de volumen. Esta ecuación permite calcular los moles por volumen de FeS que se han generado en el tiempo en función de x (la variable de espacio en la dirección del flujo en la columna). El factor K es el coeficiente de transferencia de masa, el cual nos habla de la rapidez con la que se lleva a cabo la reacción química. Este coeficiente depende de dos parámetros: la difusión (k) y la fracción de saturación ($\frac{N_s}{\sigma}$) donde σ es un factor constante. La fracción de saturación depende directamente de la cantidad de sólido disponible para reaccionar. El factor K se calcula por medio de la ecuación 3.2.

$$K = k * \left(\frac{S}{\sigma}\right)^2 \quad (3.2)$$

La conservación de la masa en el proceso arroja la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial N_g}{\partial x}V + \frac{\partial N_g}{\partial t} = -\frac{\partial N_s}{\partial t} \quad (3.3)$$

En donde V es la velocidad del gas de arrastre y la concentración del has H_2S de la posición y del tiempo. El signo negativo significa que cuando existe una generación de sólido se consume gas. Se debe de tener en cuenta que la entrada del gas es una condición de frontera, esto ya que depende del proceso en tal y se conoce el valor que tiene, siendo la concentración inicial (C_o). La resolución de las ecuaciones permite determinar la concentración del gas a la salida del filtro. La concentración de salida (C) varía con el tiempo. Al dividir ésta por la concentración de entrada (C/C_o) y al graficar esta fracción con respecto al tiempo se obtiene una curva de ruptura.

3.2.1. Discretización

Para la resolución numérica de cualquier modelo con variables continuas se requiere discretizar el dominio donde varían dichas variables. En este trabajo se realiza la discretización del intervalo del tiempo (variable t) y de la longitud del filtro (variable x).

La concentración del contaminante H_2S es $N_g(x_i, t_j)$ en el instante t_j y la posición x_i en el filtro, a partir de ahora se representará como g_{ij} . La concentración del sólido N_s , será s_{ij} , donde i es el subíndice que describe la posición en la longitud (x_i) y j el instante (t_j).

3.2.2. Condiciones iniciales

El método numérico propuesto requiere para su resolución condiciones iniciales. Dichas condiciones iniciales son:

$$\begin{aligned} g_{i,1} &= 0 \quad \forall i \\ s_{i,1} &= 0 \end{aligned}$$

3.2.3. Condiciones de frontera

La condición de frontera se entiende como una condición conocida de entrada o salida del filtro para su resolución. En este caso se sabe que la concentración de entrada al filtro siempre es constante, después de un tiempo determinado. La apertura de la válvula de gas genera un tiempo donde la concentración es diferente a la máxima. Este tiempo es un minuto.

$$\begin{aligned} N_g(x=0, t > t_1) &= N_g^o \\ N_g(x=0, t \leq t_1) &= N_g^o(t) * t/t_1 \end{aligned}$$

donde N_g^o es la concentración de H_2S en la entrada del filtro después de la estabilización.

3.2.4. Ajuste de curva

El modelo propuesto en este trabajo requiere de una caracterización para determinar los coeficientes que aparecen en el modelo, como lo es el factor de transferencia de masa (K). De la literatura se conoce que éste depende de la siguiente expresión:

$$K = k * \left(\frac{N_s}{\sigma}\right)^2 \quad (3.4)$$

En donde k es una constante de difusión, N_s es la concentración del material sólido y σ es una constante para el cambio de la difusión según ocurra la reacción. Las constantes k y σ se deben de determinar por medio de un ajuste del resultado del modelo matemático presentado a una curva de ruptura experimental.

Un ajuste de curva es un procedimiento en el cual se determina una función matemática que minimice el error cuantificado por suma de los errores cuadrados entre el experimental y el teórico, que consiste en encontrar los parámetros k y σ que arrojen el mínimo de la suma anterior. Existen distintos métodos para este ajuste o optimización. El método de Nelder-Mead es un método simple de optimización que busca minimizar una función costo. Éste hace una serie de iteraciones hasta que localiza un mínimo. Se basa en

la formación de poliedros, los cuales son modificados según se acerque o no al valor mínimo. En [35] se puede encontrar mayor información acerca del algoritmo de Nelder-Mead.

3.3. Experimentación

Para el ajuste de parámetros y la validación del modelo se requiere hacer experimentación. Ésta se lleva a cabo por medio de un filtro de nanopartículas de Fe_3O_4 , en el cual pasa biogás sintético con H_2S . Las nanopartículas se sintetizaron en el laboratorio del INIFAP por medio de la técnicas propuestas por Barrientos en su trabajo [30].

Síntesis y caracterización nanopartículas

La síntesis de las nanopartículas es realizada por medio del método de coprecipitación química. Se lleva a cabo a una temperatura de 343 K con una mezcla entre una solución de Fe^{+3} al 0.48 M y Fe^{+2} al 0.17 M, la mezcla es agitada a 2800 rpm. Se utiliza hidróxido de amonio en exceso como agente precursor, el cual permite la precipitación de las nanopartículas. La mezcla final es agitada durante 5 minutos a 2800 rpm. La solución es lavada para neutralizar el pH. La mezcla es separada y lavada con imanes de neodimio. El volumen recuperado es secado en un crisol en una mufra Sybron Thermolyne 1500 a 373 K por cuatro horas. El material seco se molió y cribó a malla 40 (abertura de 0.42 mm). Para la caracterización de las nanopartículas se utilizaron diferentes técnicas: DRX, Microscopía Electrónica de Barrido y BET. Las pruebas se realizaron a una muestra de nanopartículas. En el cuadro 3.1 se presenta cada una de estas técnicas, sus equipos para realizar las pruebas y la información que nos proporciona.

Cuadro 3.1: Técnicas de caracterización e información dada

Técnica	Equipo	Información
Difracción de rayos X	PANanalytical X'Pert PRO	Identificación de fases cristalográficas presentes en las NP's
BET	ASAP 2020 PLUS PHYSISORPTION Micromeritics	Determinación de área superficial total (intra y extra partícula), tamaño de poro
Distribución de tamaño	Mastersizer 2000	Distribución del tamaño de partícula y área superficial extra partícula
Densidad	Picnómetro de nitrógeno Ultrapycnometer 1000	Densidad real del material
Microscopia Electrónica de Barrido	JEOL JSM-7401F	Distribución de tamaño de nanopartículas y morfología de las NP's

Pruebas de adsorción

En la figura 3.2, se muestra un diagrama de flujo del sistema experimental para las pruebas de saturación. El reactor que se utilizó fue uno de tipo pistón (PFR).

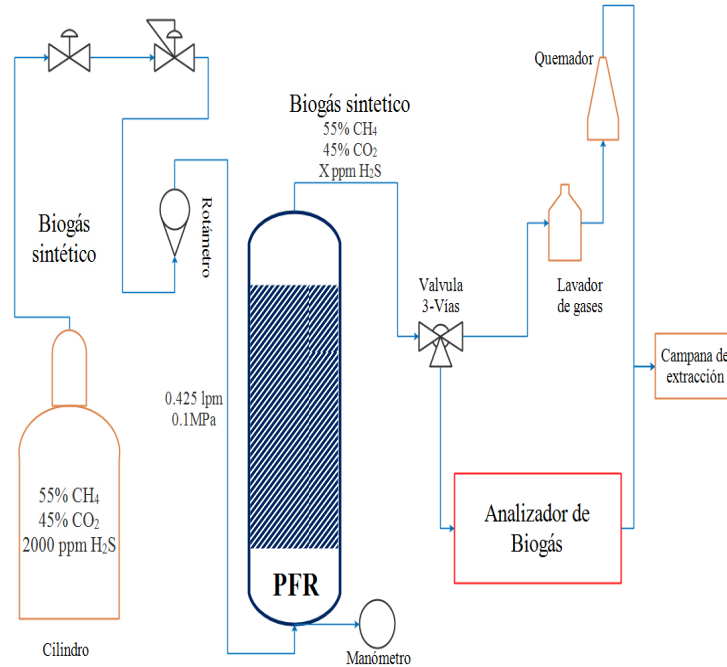


Figura 3.2: Diagrama de flujo de pruebas de saturación [37].

Para las pruebas de remoción de sulfuro de hidrógeno se utilizó biogás sintético con una concentración del 55 % en CH_4 , 45 % en CO_2 y diferentes concentraciones de H_2S , a una presión de 100kPa, sin variar la densidad aparente. La densidad que se utilizó fue de 1.1 g/ml. Se variaron flujos para observar la velocidad, relación L/D y composición del gas. Para estandarizar las condiciones del filtro se optó por mantener constante la masa del material nanoparticulado, y compactarla levemente por vibraciones hasta el volumen de la cámara del PFR, de manera que se obtuvo una densidad aparente. El biogás a la salida del PFR se hizo pasar a un lavador de gases con NaOH para remover remanentes de H_2S , y posteriormente a un quemador de metano. En intervalos de tiempo, por medio de una válvula de tres vías, se monitoreó a la salida el H_2S con la sonda Biogás CDM LandTec. Las pruebas se detuvieron en aproximadamente 1800ppm a la salida del PFR, cuando se considera asíntota. Esto porque se observó en pruebas preliminares que a una saturación del material de aproximadamente el 90 % (1800 ppm de H_2S a la salida del reactor), se vuelve impráctico, en tiempo y recursos, si se desea continuar hasta un 100 % de saturación.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Ajuste y validación del modelo matemático

Como ya se mencionó anteriormente, el modelo propuesto tiene 2 constantes por ajustar y que no se pueden obtener experimentalmente de una manera directa. Por medio de la optimización de tipo Nelder-Mead el valor de las constantes obtenidas para la ecuación 3.4 son: $\sigma = 28285.41$ y $k = 0.00032$. En base a estos parámetros esta ecuación se convierte en la ecuación 4.1, la cual quedaría como:

$$K = 3.2 * 10^{-4} * \left(\frac{N_s}{2.82 * 10^4}\right)^2 \quad (4.1)$$

La parte experimental de este trabajo es importante para la validación del modelo. En la figura 4.1 se muestra la presentación de una curva de saturación comparando los valores experimentales obtenidos y los calculados por el modelo. Esta curva de saturación es con 4.7 gramos de nanopartículas en el cual pasa biogás sintético con 2026 ppm a una velocidad de 0.0449 m/s, dentro de un filtro de 0.026 m de largo y un diámetro de 0.0135 m.

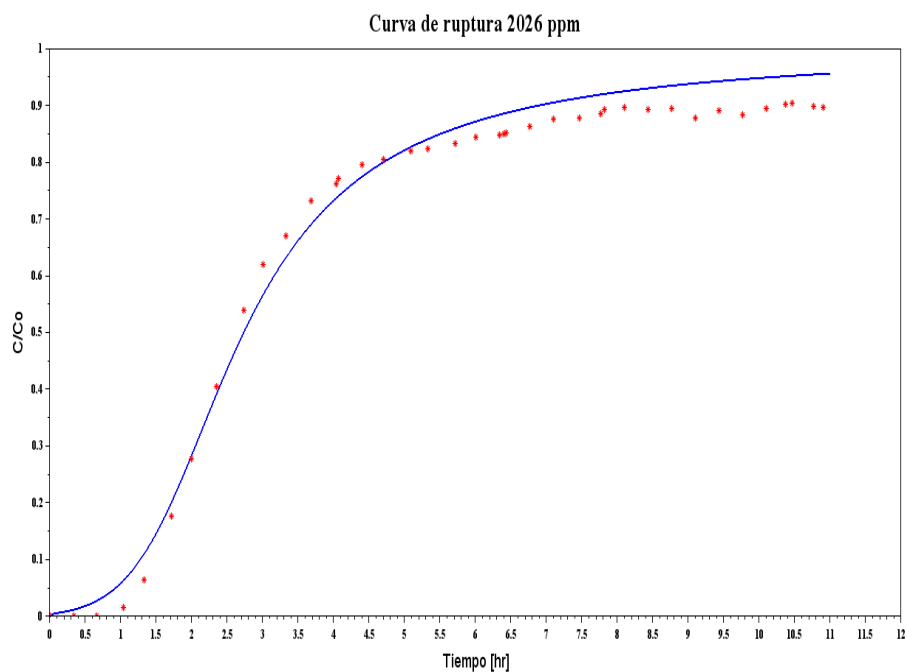


Figura 4.1: Curvas de ruptura a 2026ppm de entrada y L/D de 2: teórica(-) y experimental(*)

En la figura 4.2 se observa el comportamiento que tiene el filtro a estas condiciones, donde C_o es la concentración a la entrada del filtro. En la parte superior observamos cómo es el comportamiento de la concentración de H_2S en gas a diferentes tiempos. En la parte inferior se muestra de forma gráfica cómo es el grado de saturación de esta matriz.

Continuando en la figura 4.3 se observa el modelo calculado para una curva de ruptura. Esta curva es para 0.5 gramos de nanopartículas con un biogás sintético con 5000 ppm con una velocidad de 0.23 m/s, donde el filtro tiene una longitud de 0.034m y un diámetro interno de 0.0043 m.

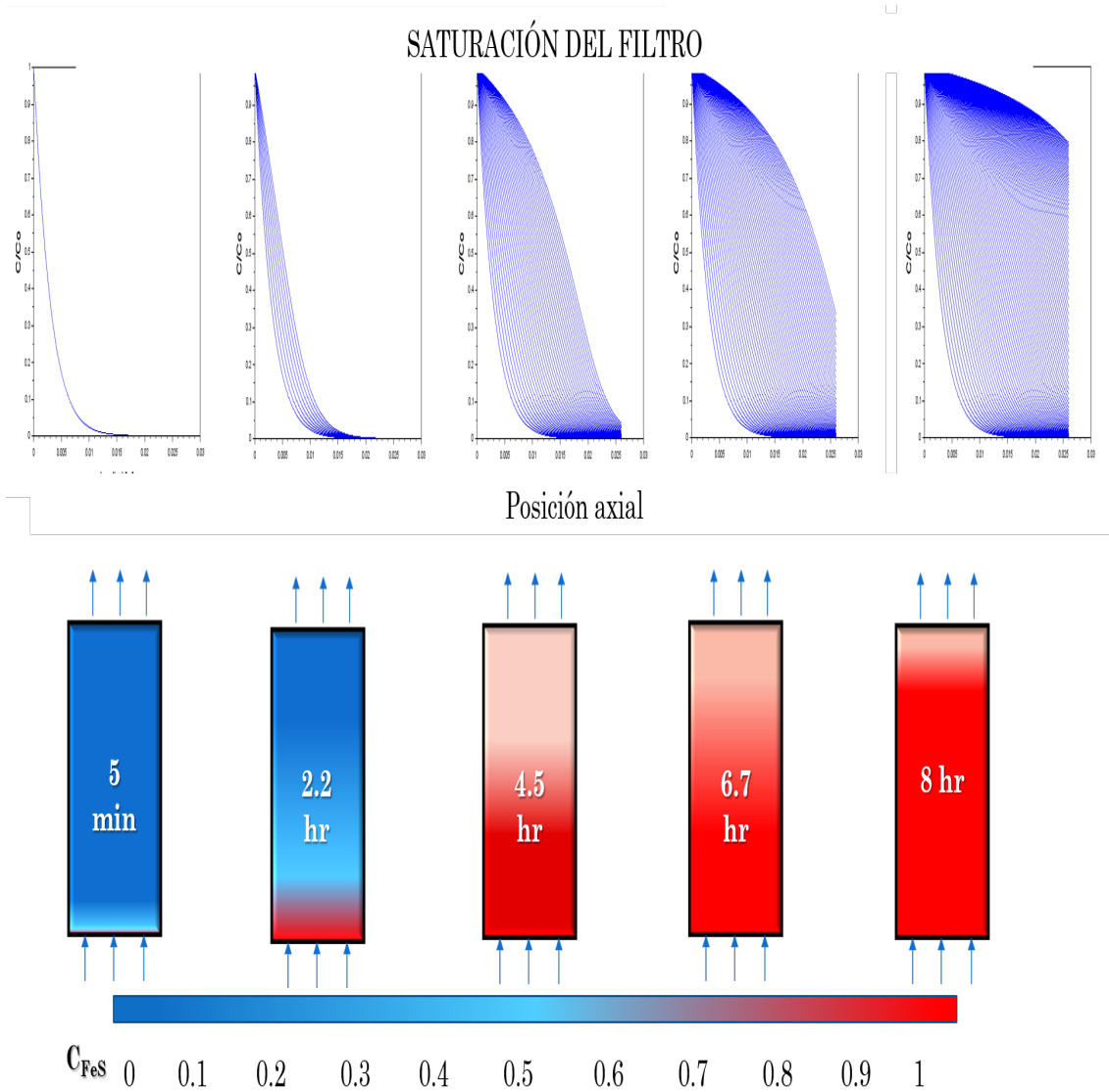


Figura 4.2: Gráfica de la concentración de H₂S en el gas en función de la posición del filtro ($C_0=2026\text{ppm}$ y $L/D=2$)

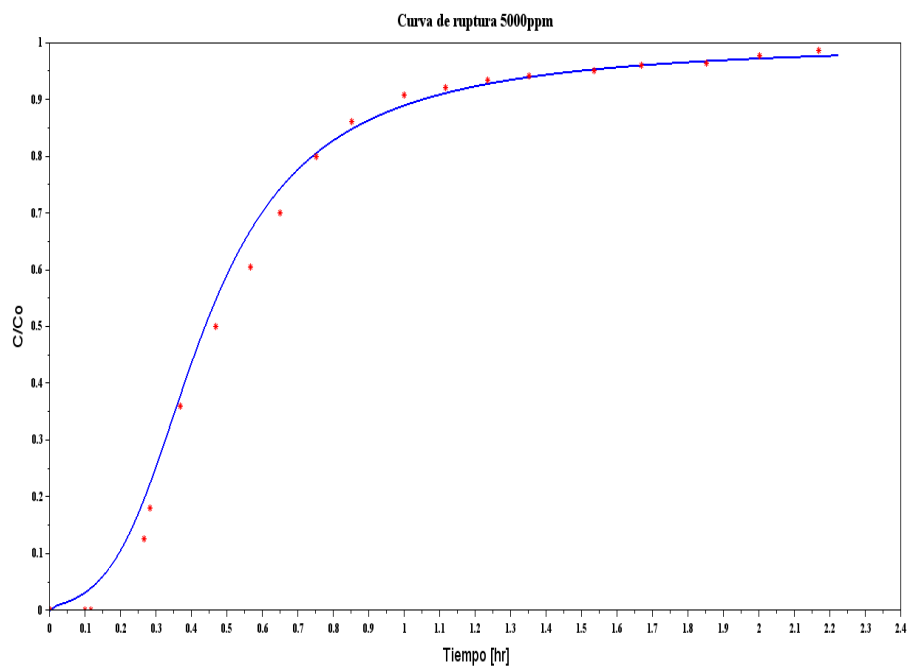


Figura 4.3: Curva de ruptura a 5000 ppm y L/D de 8: teorica(-) y experimental(*)

El comportamiento de la concentración de H₂S en el gas en diferentes instantes a lo largo del filtro se presenta en la figura 4.4. De igual manera se presentan las curvas obtenidas en diferentes instante y el grado de saturación del filtro en diferentes instantes.

Como tercera validación se presenta una curva de ruptura con 4.3 gramos de ferritas a una velocidad de 0.022 m/s con 5000 ppm. La figura 4.5 muestra ésta confrontando los resultados del modelo y los valores experimentales.

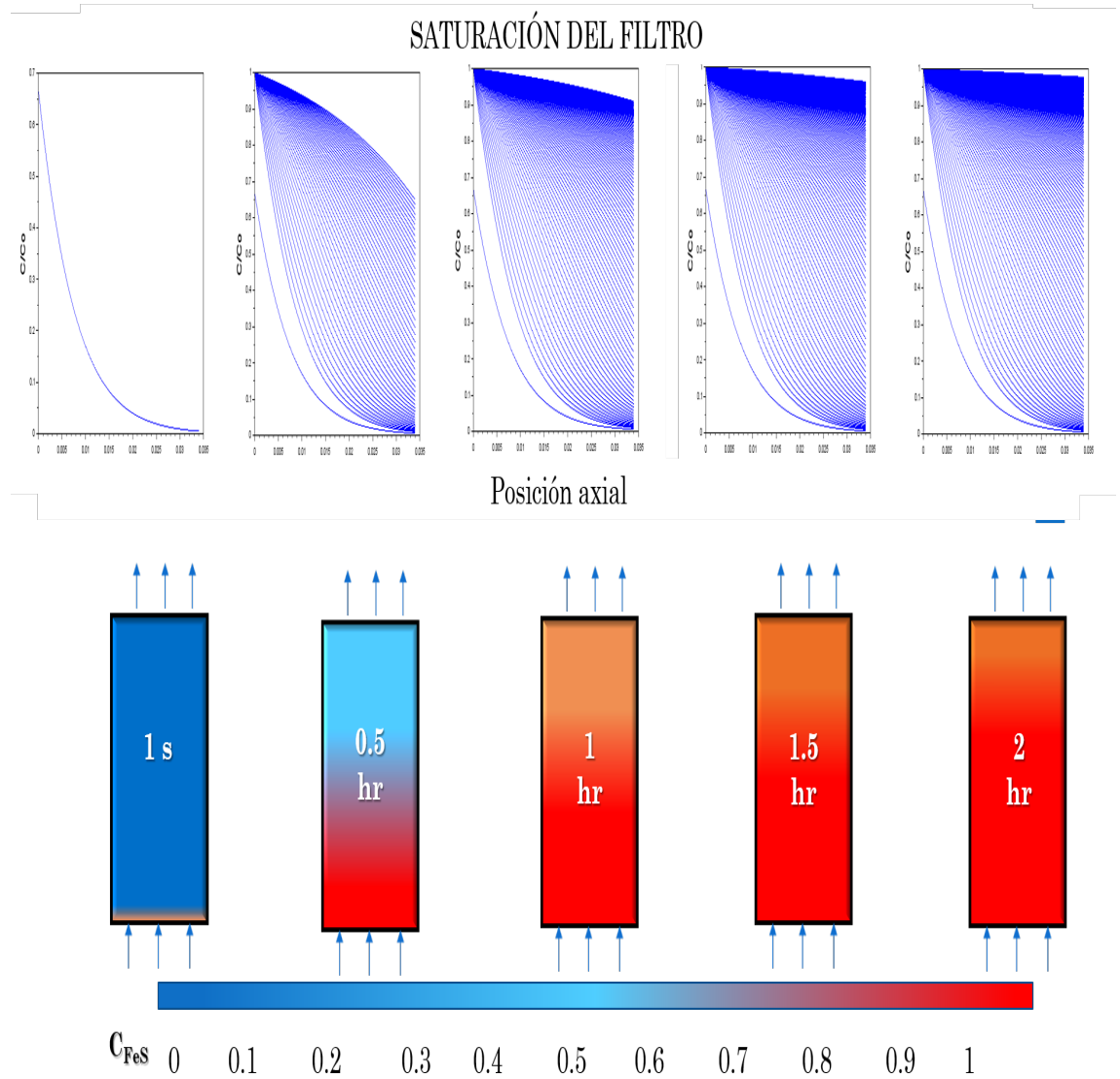


Figura 4.4: Comportamiento de la concentración del gas a diferentes distancias del filtro

Cuadro 4.1: Cuadro comparativo de las validaciones de modelo

Curva	Concentración H ₂ S	Velocidad	Desviación estándar
1	2026	0.0449	36
2	5000	0.23	29
3	5000	0.022	88

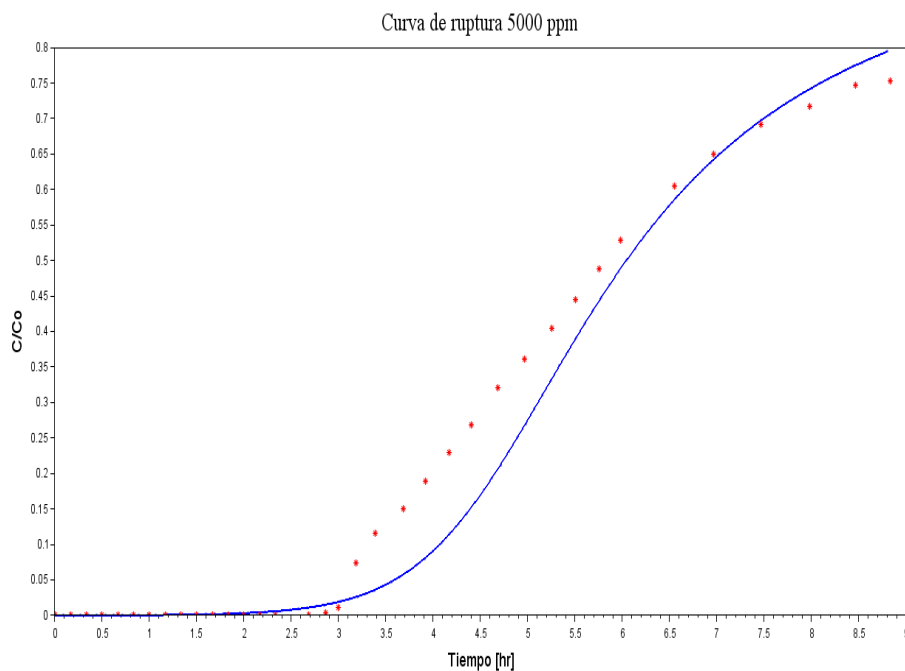


Figura 4.5: Curva de ruptura a 5000ppm con L/D de 8 teorica (-), experimental (*)

En la figura 4.6 se observa cómo es la concentración de H₂S en el gas a lo largo del reactor, a diferentes tiempos. Se presentan en la parte superior las curvas obtenidas a diferentes tiempos, en la parte inferior se muestra la saturación del filtro.

Evaluemos ahora el error cometido por las predicciones en las curvas de ruptura tomando como referencia los valores experimentales. En la tabla 4.1 se presentan la desviación estándar en ppm para cada una de las curvas anteriores. Esto tiene la finalidad de validar que el modelo es capaz de predecir una curva de ruptura.

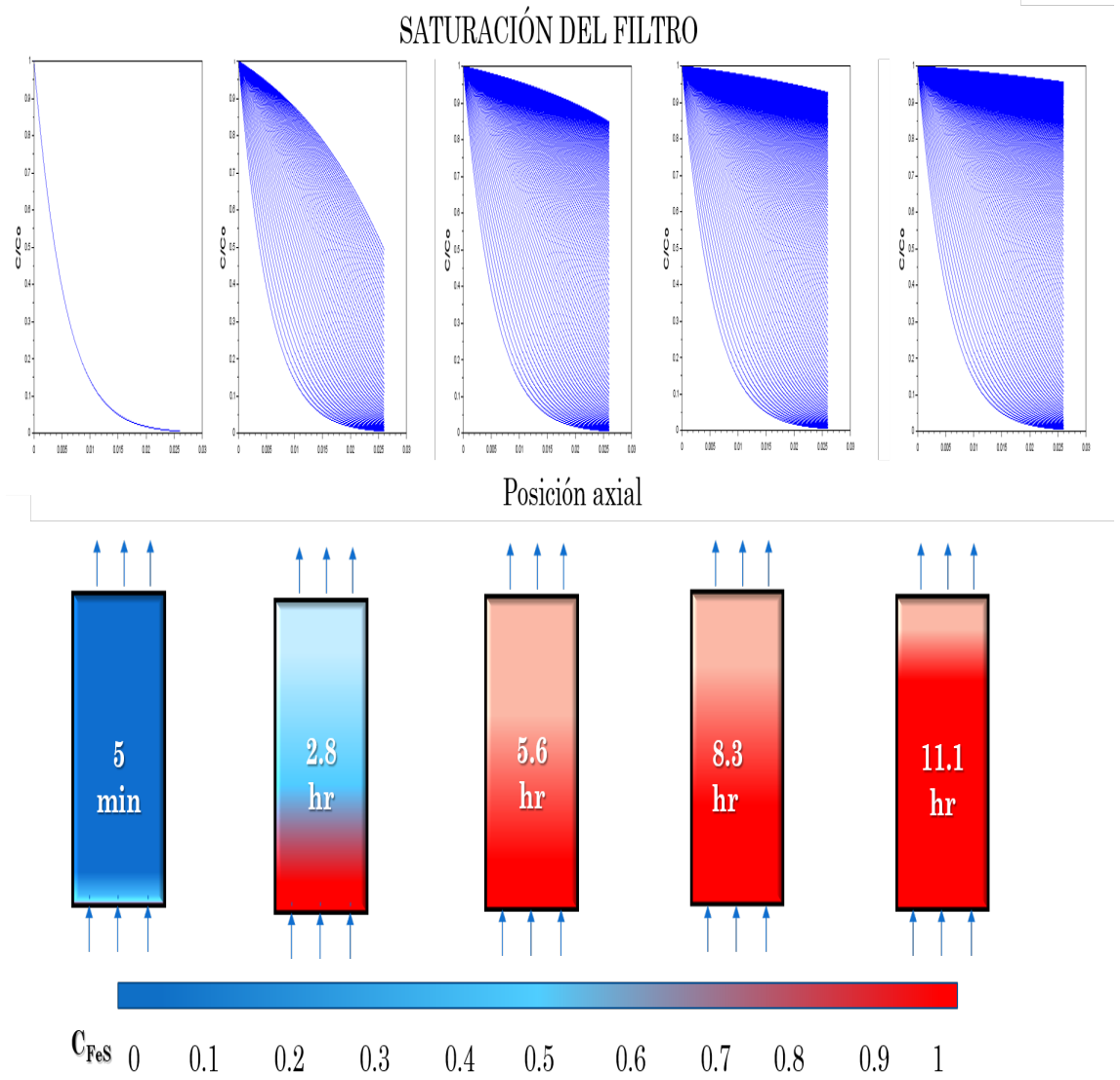


Figura 4.6: Comportamiento de la concentración del gas a lo largo del filtro

4.2. Química computacional

Para la simulación de la interacción, se logró obtener una celda unitaria, la cual se muestra en la figura 4.7. Esta celda está conformada solamente por ferritas, sus parámetros de cristal coinciden con los obtenidos en la carta cristalográfica del material después de la difracción de rayos X. Esta celda muestra una distancia de 4nm por 2nm.

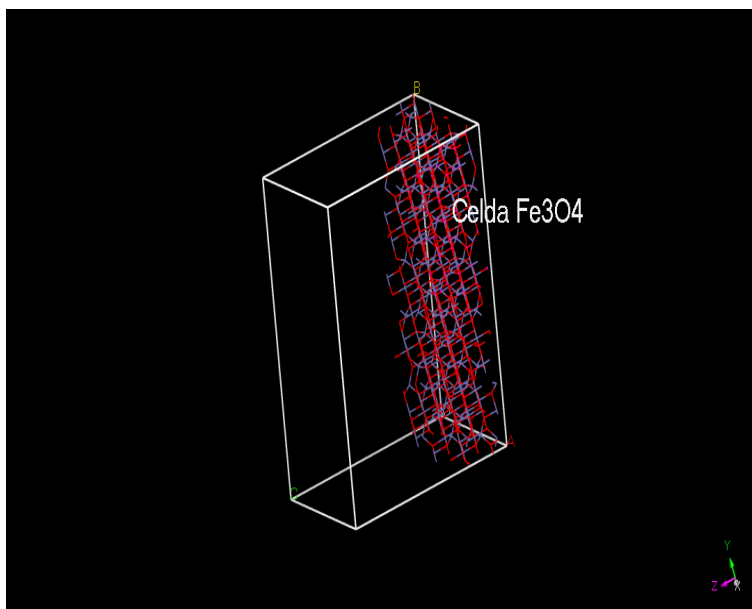


Figura 4.7: Celda para la simulación de magnetica y vacío para el estudio de adsorción

Del cálculo de adsorción por medio del módulo «adsorption location», se obtuvo un valor promedio de -104.05 kcal/mol (-435.34 kJ/mol). Este valor nos habla del tipo de reacción presente.

De los datos obtenidos se considera como la energía de adsorción a la energía, la mínima energía obtenida. El software trata como un método Monte Carlo, en donde considera diferentes escenarios y calcula la probabilidad de que un evento suceda. En la figura 4.8 se muestra la probabilidad de que una energía de activación se presente, en donde se observa que la de mayor probabilidad (Cercana a 0.65), es casi igual a -100 kcal/mol.

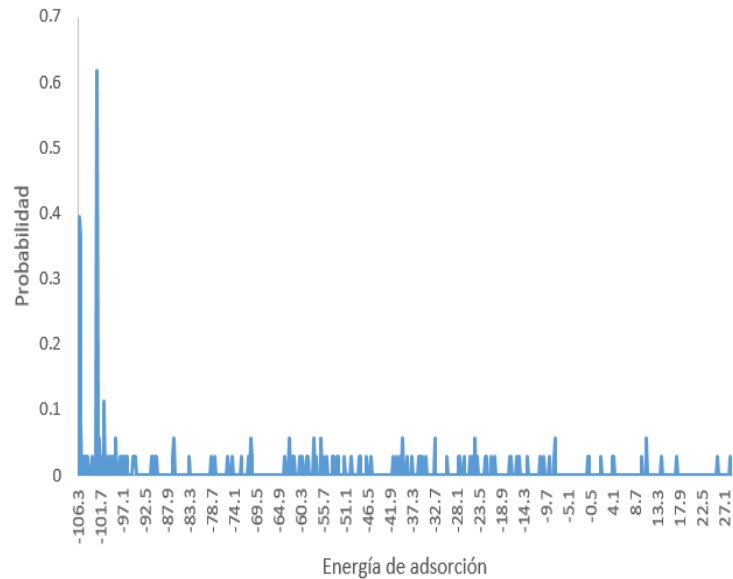


Figura 4.8: Probabilidad por método Monte Carlo para calcular la energía de adsorción

Para el cálculo de la interacción y el tipo de iteración se corrió de igual manera con un método Monte Carlo. Los resultados se presentan en la figura 4.9, en donde se observa nuevamente que el valor mínimo de energía de activación es cercano a -100 kcal/mol. También se puede ver que lo que más influye para esta energía es el enlace intramolecular.

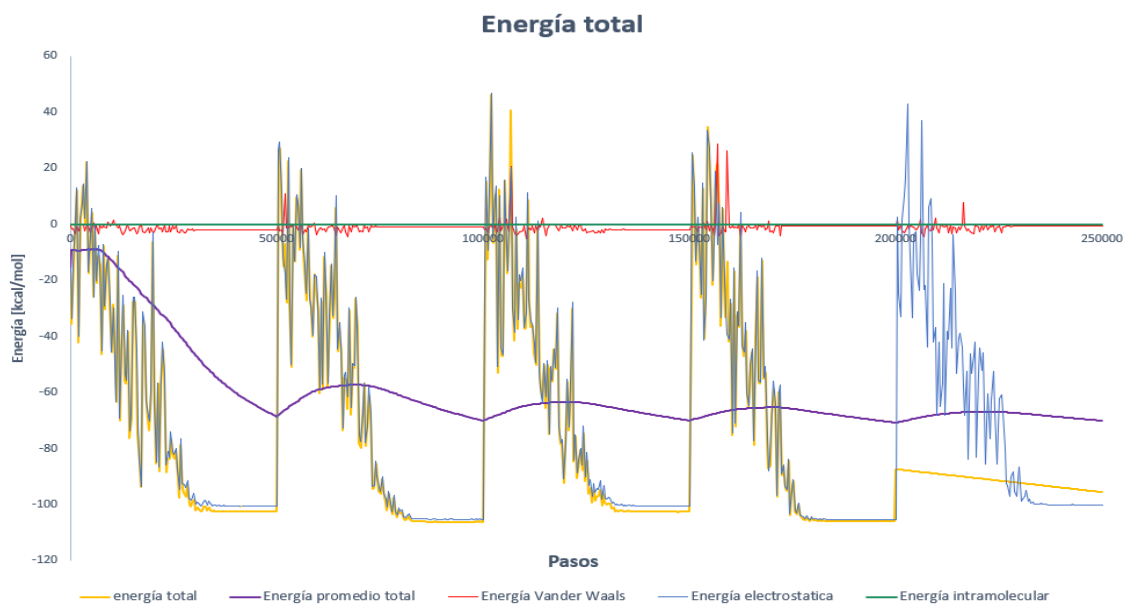


Figura 4.9: Tipos de energía y enlaces.

En la figura 4.10, se presenta la densidad que tienen las moléculas del H_2S en la celda unitaria. Se observa que la mayor densidad del gas se presenta cerca de las moléculas de ferrita, lo cual nos habla que existe una interacción entre ellas, ya que no se observa un enlace, se habla de enlaces intramoleculares.

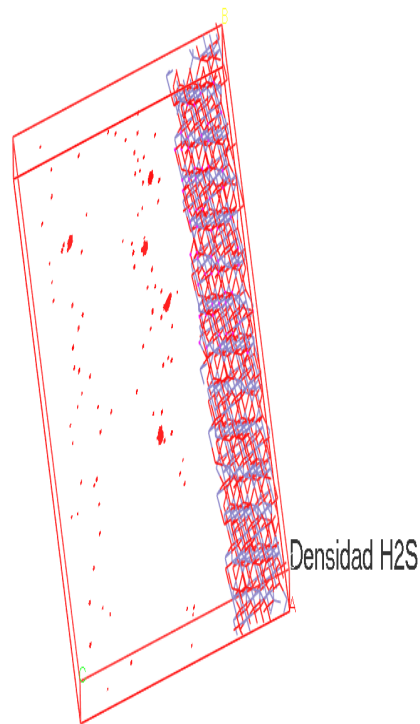


Figura 4.10: Densidad de H_2S en una celda con ferrita

Se percibe en la figura 4.11 la interacción entre una molécula del gas y la celda de ferrita. El enlace se genera entre Fe-S, lo cual confirma que al reaccionar óxido de hierro y ácido sulfhídrico se genera sulfato de hierro (FeS_2).

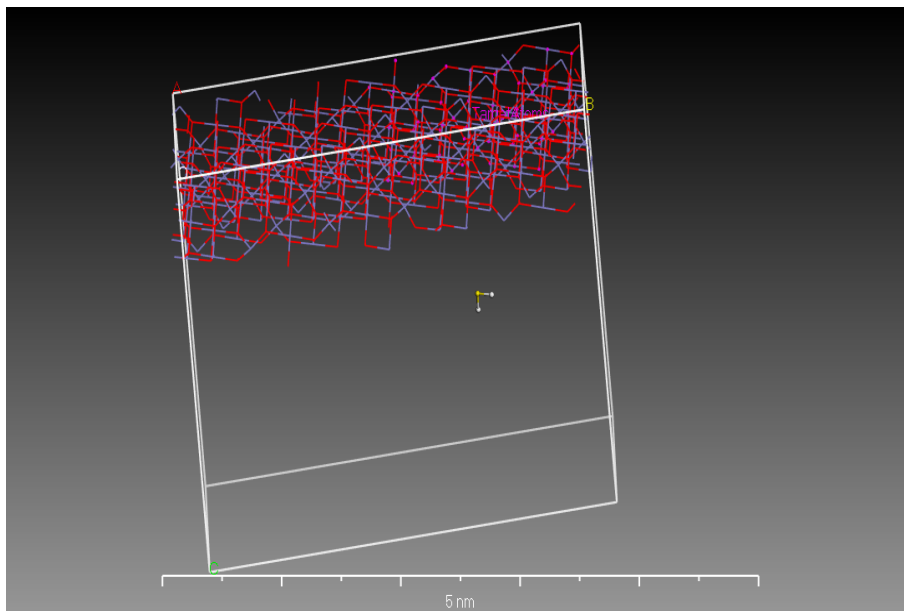


Figura 4.11: Molecula de H_2S interactuando con celda de ferrita

También se puede observar en la figura 4.11, que el tamaño de la celda unitaria creada en el software es de aproximadamente 4 nm. Esta medida es la encontrada en las nanopartículas sintetizadas de menor tamaño. El enlace que se encuentra es de aproximadamente 0.5nm.

4.3. Experimentación

En el cuadro 4.2 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la síntesis. Se pudieron sintetizar y recuperar 30 g. Antes del secado, el tiempo de síntesis es cercano a una hora. El método de síntesis permite la generación de mayor cantidad de gramos que otras técnicas, presentando esto una ventaja para el escalamiento del sistema.

Cuadro 4.2: Resultados de la caracterización de las ferritas

Tecnica	Equipo	Información
Difracción de rayos X	PANanalytical X'Pert PRO	Tamaño de cristal: 9.25nm
BET	ASAP 2020 PLUS PHYSISORPTION Micromeritics	Sin saturar 134 m ² /g Saturadas 68.7 m ² /g
Distribución de tamaño	Mastersizer 2000	153.154 μm
Densidad	Picnómetro de nitrógeno Ultrapycnometer 1000	1.724 gr/ml
Microscopía Electrónica de Barrido	JEOL JSM-7401F	10.98 nm

Pruebas de adsorción

Para ajustar el modelo, se han obtenido distintas curvas de ruptura, las cuales se presentan en forma de resúmenes la figura 4.12. En ésta podemos observar 3 comportamientos característicos que indica las velocidades para cada curva, relaciones L/D y concentración del gas contaminante.

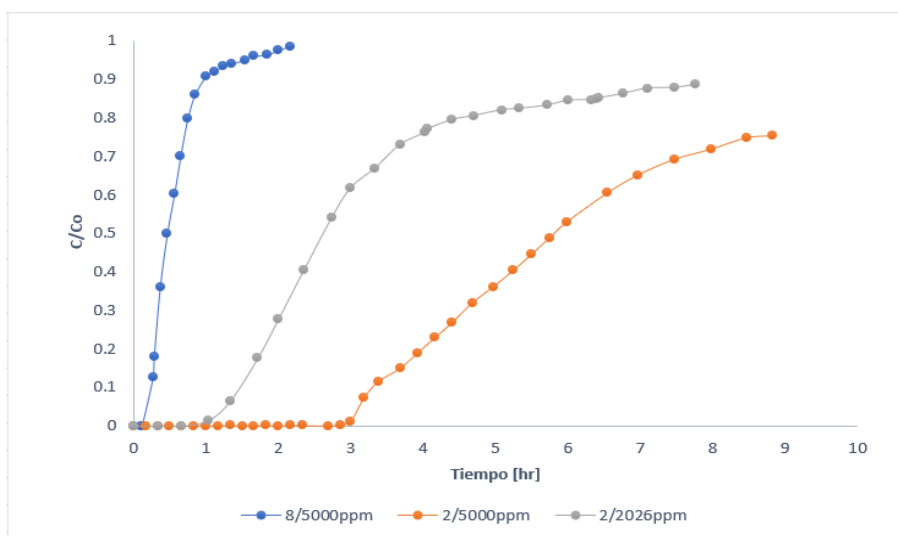


Figura 4.12: Curvas de ruptura a diferentes condiciones.

Cuadro 4.3: Eficiencia de remoción

Corrida	Color	Eficiencia
1	Azul	8.4 %
2	Gris	7.8 %
3	Naranja	4.8 %

En la figura 4.13 se observa un comportamiento típico de una de curva de ruptura con material mesoporoso. De estas curvas se encuentra el manejo de diferentes condiciones. En la tabla 4.3 se observa la eficiencia que tiene cada corrida experimental.

Capítulo 5

Discusión

Los resultados obtenidos muestran el estudio de un filtro con nanopartículas de ferritas para remover H_2S . Estos resultados se presentan en la interacción $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{S}$ y la validación del modelo para predecir sus curvas.

5.1. Interacción $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{S}$

El estudio de la interacción molecular nos presenta una energía de activación de aproximadamente -435 kJ/mol , lo cual nos indica que es una quimisorción [54]. La quimisorción también es demostrada en base a las energías totales (Ver imagen 4.9). Se observa que es la energía intramoleculares la que predomina. En la figura 4.11 se observa como el acercamiento es por el azufre del H_2S y el Fe del Fe_3O_4 , en donde esta distancia es de 5 \AA (0.5 nm). El enlace que se logra obtener de esta reacción es cercana a la encontrada en la literatura que es de 4.8 \AA para el FeS_2 [21].

En base a la figura 4.10, la densidad es mayor cerca de la celda de ferritas. Si la densidad es mayor después de un tiempo, entonces la reacción es posible por el acercamiento de las moléculas. La densidad de partículas junto con la energía requerida de adsorción habla de que la reacción es espontánea. La espontaneidad habla que las moléculas del gas contaminante al estar a una distancia menor de 10 \AA , éstas tienen una reacción con las moléculas del sólido instantáneamente [60]. La energía de activación también nos habla de que la reacción que se lleva a cabo es exotérmica, lo cual genera calor [15].

5.2. Modelo y su validación

Se logró encontrar un modelo que predice la curva de ruptura para un material con nanopartículas. El modelo es el presentando en la metodología con el ajuste de curva para el valor de K en la ecuación 4.1. Si bien este modelo no se basa en teorías de medios porosos, logró ser útil para predecir cuando se tiene una alta porosidad. Este modelo no sólo nos predice las curvas de ruptura de un filtro, sino que también nos puede ayudar para

conocer el comportamiento dentro del material del filtro. En las imágenes 4.2, 4.4 y 4.6, se observan los comportamientos, de ellos podemos destacar que aún cuando el filtro llega a su punto de ruptura, existe material totalmente saturado.

De las figuras 4.1, 4.3 y 4.5, se muestra que el modelo describe el comportamiento del experimental. En la tabla 4.1, se presentan estas desviaciones que tiene. Algo importante que se destaca es que el equipo con el que se mide la concentración no es de exactitud y su margen de error es de 70 ppm [1]. Estas desviaciones hablan del rango en el que se puede trabajar con el modelo. En el caso de la tercer curva con condiciones de concentración de 5000 ppm a una velocidad de 0.022 m/s y una L/D de 2, presenta una mayor desviación estándar. Esto es debido a que a velocidades bajas y relación L/D baja se debe de considerar la difusión transversal [3]. Esta difusión habla de que tan rápido el gas se mueve de forma transversal dentro del filtro, lo cual en este caso el modelo no lo considera. Pero hay que destacar que el modelo predice el tiempo en que la concentración del gas es mayor a 200ppm. Esta es de importancia, ya que es cuando el filtro requiere ser cambiado en la aplicación.

El ajuste de curva logró dar valores constantes para el cálculo de K. Recordando que el valor de éste depende de la difusión (k) y la fracción de sólido ya reaccionado (s/σ) [7, 24]. La constante de difusión tiende a disminuir. La saturación del gas depende de la difusión, ya que se observa que la reacción es espontánea y la difusión es lenta. Comparando las curvas de las figuras 4.1 y 4.5, ambas presentan velocidades bajas y la misma relación L/D pero el ajuste es de mejor calidad a menor concentración. Esta diferencia se basa en que la difusión depende de la velocidad y la concentración del gas. Como la concentración el gas es mayor en la tercera curva y el modelo no considera la saturación si existe un canal preferencial, es por ello que, se espera una concentración de salida mayor a la de forma experimental.

Se debe de considerar que como todo modelo tiene limitaciones. La validación por experimentación permite conocer éstas. Las limitaciones para este modelo es que si su relación L/D es baja (<5), la concentración debe ser menor a 3000 ppm. Este modelo optimizado es exclusivo para la interacción ferritas- H_2S . Para otros gases o material de empaque se requiere realizar un ajuste nuevo. Para este modelo la reacción debe ser espontánea ya que depende unicamente de la difusión y no aparece una constante de reacción [50].

5.3. Experimentación

En el estudio experimental se logró sintetizar, caracterizar y saturar el material sólido. Todo esto con la intención de realizar la validación experimental. Los resultados de la síntesis nos hablan de la factibilidad del escalamiento.

En la tabla 4.2, se observa la caracterización del material sólido. Esto sólo nos ayuda a conocer las propiedades del material sintetizado para con esto poder llevar a cabo el estudio de la interacción molecular. Se estudió el tamaño de cristal y se confirma la formación de nanopartículas, ya que para esta denominación necesitan éstas ser de tamaño menor a 100 nm. El tamaño promedio de cristal es de 10 nm [4]. La densidad real se compara con la densidad aparente ya que en base a esta última se consideraron los diferentes experimentos. En el estudio del BET, se observa cómo el área superficial disminuye al ser saturado, esto debido a que las ferritas se convertirán en piritas, lo cual tiene una menor área superficial y su tamaño es mayor, por lo cual en el mismo volumen pueden existir menos moléculas disponibles. En el BET saturado no se puede diferenciar si son ferritas o piritas. No se puede hacer un estudio de difracción de rayos X y SEM después de ser saturado, porque el resultante reacciona con el aire, lo cual modifica los resultados. Se requeriría hacer un estudio al vacío o con un gas inerte en una atmósfera, lo cual no es parte de este trabajo [36].

En la figura 4.12 se observan las curvas de saturación. Estas curvas presentan una aproximación en la densidad aparente. En la figura se ve que al tener mayor cantidad de masa y una velocidad menor, el tiempo de ruptura es mayor a los demás casos. En el caso de la curva azul (ver imagen 4.12) el tiempo de saturación es menor, pero esta curva presenta la menor cantidad de material y mayor concentración del gas. Comparando las curvas azul y naranja que tienen la misma concentración del gas, se observa cómo la velocidad y la cantidad de masa influye en la saturación. En la comparación de la curva gris y naranja, se tiene la misma relación L/D pero diferentes concentraciones, vemos cómo la de menor concentración es la que tiene un tiempo de ruptura mayor. Se considera como punto de ruptura cuando la concentración es mayor a 200 ppm. La curva de mayor concentración se observa que el tiempo de ruptura es el doble, pero la velocidad en la naranja es a la mitad. Dentro de esta comparación observamos cómo influye la velocidad [3]. Considerando nuestro punto de ruptura para la aplicación de este filtro, se presenta la curva naranja como la mejor opción. Esto es porque el tiempo de esta curva es más del doble del requerido para cambiar los filtros a otras condiciones.

Conclusiones

En esta tesis se propuso un modelo simple que es capaz de predecir las curvas de ruptura para un material con alta porosidad. El modelo fue resuelto en Scilab, esto por ser un software libre. Fue necesario desarrollar el modelo ya que los modelos convencionales de medio poroso no son capaces de resolver una simulación para altas porosidades. Éste se válido al ser comparado con experimentación.

Se estudió la interacción molecular de las ferritas con el sulfuro de hidrógeno. La interacción habla de la formación de FeS, con una energía de activación de -435.34kJ/mol . Esta energía de activación habla de una reacción exotérmica y espontánea. Se comprobó que se habla de una quimisorción.

Para la validación del modelo propuesto fue necesario llevar a cabo experimentación. De forma experimental se comparó el efecto de la velocidad, la concentración del gas contaminante y la relación L/D. De estas comparaciones se observa lo siguiente:

- La difusión molecular es lo que mayor afecta a la saturación del filtro. La difusión depende de la velocidad y la concentración. Si aumenta la velocidad y la concentración, más rápido será la saturación.
- La relación L/D debe ser considerada ya que cuando ésta sea mayor a 5, entonces existe una difusión transversal, que no es tomada en cuenta en el modelo (sólo se toma en cuenta el avance del gas en el eje del filtro). Con esta difusión cambia el tiempo de saturación. Para que la difusión transversal sea favorable es necesario que la velocidad sea baja, para que el flujo sea distribuido por todo el filtro y no forme un canal preferencial.

El modelo fue validado comparándolo con las curvas de ruptura obtenidas de forma experimental. El modelo requirió de una optimización para la obtención de constantes en el modelo. El ajuste de Nelder-Mead dio buenos resultados para obtener estos valores.

Considerando lo anterior, se validó la hipótesis planteada y se cumplieron con los objetivos propuestos, esto debido a que se desarrolló un modelo programado en Scilab que predice las curvas de ruptura. De los objetivos se logró estudiar la reacción teórica por medio de simulación de modelos moleculares. La aplicación de la simulación es de gran importancia tanto para el área ingenieril en su escalamiento, como al área ambiental, al disminuir

sus estudios en laboratorio generando residuos. El uso de estas tecnologías de energía tienen un gran futuro y al desarrollar tecnologías industriales hace factible la utilización de estas energías. El modelo presenta ventajas con respecto a otros, ya que describe sistemas con alta porosidad de una manera más simple de resolver. Este modelo presenta sólo 2 incógnitas (k y σ) lo cual simplifica el trabajo previo antes de obtener una predicción.

Recomendaciones a futuro

- Se recomienda hacer una interfaz amigable con el usuario, para que permita estudiar más fácil el modelo aún cuando no se tenga conocimiento en programación,
- considerar la difusión transversal, para con ello disminuir el efecto que tiene la relación L/D ,
- estudiar otros factores que puedan afectar al sistema y al modelo,
- hacer un estudio del biogás en química computacional, es decir, estudiar como toda la mezcla de gas se comporta con el medio sólido de ferritas.

Bibliografía

- [1] *Landtec biogas 5000*.
- [2] Nicolas Abatzoglou and Steve Boivin. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(1):42–71, 2009.
- [3] PG Aguilera and FJ Gutiérrez Ortiz. Prediction of fixed-bed breakthrough curves for h₂s adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design. *Chemical Engineering Journal*, 289:93–98, 2016.
- [4] Mercedes Arana. Síntesis, caracterización y funcionalización de diversos sistemas ferríticos nanoparticulados para aplicaciones específicas en nanotecnología. *Nanotechnology*, 2015.
- [5] Belkis Avalo and Alfredo Varela. Modelación y simulación de un evaporador de triple efecto para la concentración de jugos naturales. *Revista Tecnica*, 31(2):151–159, 2008.
- [6] Enrique Ávila Soler. *Biogas: opción real de seguridad energética para México*. PhD thesis, Instituto Politecnico Nacional, 2010.
- [7] Céline Babé, Melaz Tayakout-Fayolle, Christophe Geantet, Michel Vrinat, Gérard Bergeret, Thierry Huard, and Delphine Bazer-Bachi. Crystallite size effect in the sulfidation of zno by h₂s: Geometric and kinetic modelling of the transformation. *Chemical engineering science*, 82:73–83, 2012.
- [8] Jan Baeyens, Lise Appels, Liyu Peng, and Raf Dewil. The production of bio-energy by microbial (biogas through anaerobic digestion) or thermal (pyrolysis) processes. *Renewable Energy: An International Journal*, 96:1055–1055, 2016.
- [9] Eduardo Balladares, Roberto Parra, and Mario Sánchez. Kinetic aspects on ferric arsenate formation in a fix bed gas-solid reaction system. *Dyna*, 82(189):90–95, 2015.
- [10] Teresa J Bandosz. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. *Journal of colloid and Interface Science*, 246(1):1–20, 2002.

- [11] Michael Bowker, Peter Stone, Roger Bennett, and Neil Perkins. Co adsorption on a pd/tio₂(110) model catalyst. *Surface Science*, 497:155â165, 01 2002.
- [12] Marcos Bragachini. Biogas a partir de efluentes, 2014.
- [13] CLAUDIO IGNACIO IBARRA CASANOVA. Diseño e implementación de un reactor poroso de flujo recíproco para la generación de gas de síntesis. ., 2015.
- [14] Emilio Cerdá. Energía obtenida a partir de biomasa. *Cuadernos económicos del ICE*, pages 117–124, 2012.
- [15] Raymond Chang. *Química general*. Mc Grand Hill, 2007.
- [16] Steven C Canale Chapra, RAYMOND P Steven C Chapra, and Raymond P Canale. *Métodos numéricos para ingenieros*. McGraw-Hill, 2007.
- [17] Dieter Deublein and Angelika Steinhauser. *Biogas from waste and renewable resources: an introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [18] dicyt. Tipos de fuente de energía mundial, 2011.
- [19] Ana G Elizondo and Eduardo N Herrera. Evaluación de medios filtran-tes para la reducción del sulfuro de hidrógeno en el mejoramiento de la calidad del biogás. B.S. thesis, Zamorano: Escuela Agrícola Panameri-cana, 2012., 2012.
- [20] M Farooq, MN Almustapha, Muhammad Imran, MA Saeed, and John M Andresen. In-situ regeneration of activated carbon with elec-tric potential swing desorption (epsd) for the h₂s removal from biogas. *Bioresource Technology*, 249:125–131, 2018.
- [21] CJ Fernández, D Moreiras, and A Paniagua. La cristalografía de los disulfuros con la estructura tipo pirita. *Trabajos de Geología*, 14(14):199–217, 1984.
- [22] Escobar Freddy. Fundamentos de ingeniería de yacimientos. *Colombia, Universidad Surcolombiana*, 2000.
- [23] Roger Ghanem and S Dham. Stochastic finite element analysis for multiphase flow in heterogeneous porous media. *Transport in porous media*, 32(3):239–262, 1998.
- [24] Jaime Romero González, Jorge Luis Garcia Alcaraz, Gilberto Velázquez Angulo, Aidé Aracely Maldonado Macías, Ismael Canales Valdivieso, Jaime Romero Rodríguez, and Rosana Ramírez Martínez. Modelación del proceso de transferencia de masa en columnas de lecho fijo de la

- bioadsorción del cr (vi) usando transformadas de laplace. *CULCyT*, (41), 2015.
- [25] Christian Hulteberg, Fredric Bauer, Daniel Tamm, and Tobias Persson. Biogas upgrading-review of commercial technologies. *SGC Rapport*, 270, 2013.
- [26] Akane Inoue and Akihiko Matsumoto. Rapid adsorption removal of hydrogen sulfide by surface-modified activated carbon. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1865, page 020003. AIP Publishing, 2017.
- [27] INSHT. Sulfuro de hidrógeno: Documento toxicológico para el establecimiento del límite de exposición profesional de sulfuro de hidrógeno. Technical report, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2011.
- [28] IPCC. Working group i: The physical science basis. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- [29] Pathompong Janetaisong, Viset Lailuck, and Somsak Supasitmongkol. Pelletization of iron oxide based sorbents for hydrogen sulfide removal. In *Key Engineering Materials*, volume 751, pages 449–454. Trans Tech Publ, 2017.
- [30] MC Eutiquio Barrientos Juárez. *Estudio del comportamiento de fluidos magnéticos en FC y ZFC mediante Susceptibilidad AC de $Mn_xFe_{3-x}O_4$, obtenidos por coprecipitación química. PhDthesis, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2013.*
- [31] Mohammed Amine Kendouci, Benali Kharroubi, Rachid Khelifaoui, Ali Bendida, Brahim Dennai, and Abdelhak Maazouzi. Simulation of water filtration in porous zone based on darcy's law. *Energy Procedia*, 36:163–168, 2013.
- [32] Chunguang Liu, Rui Zhang, Song Wei, Jing Wang, Yang Liu, Man Li, and Rutao Liu. Selective removal of H_2S from biogas using a regenerable hybrid TiO_2 /zeolite composite. *Fuel*, 157:183–190, 2015.
- [33] Michael D Macedonia and Edward J Maginn. A biased grand canonical monte carlo method for simulating adsorption using all-atom and branched united atom models. *Molecular Physics*, 96(9):1375–1390, 1999.
- [34] Omar Maseru Cerutti et al. *Bioenergía en México. situación actual y perspectivas*. Red Mexicana de Bioenergía (REMBIO), AC Cuaderno Temático, (4), 2011.
- [35] John H Mathews, Kurtis D Fink, et al. Numerical methods using MATLAB, volume 4. Pearson London, UK., 2004.

- [36] Yoerquis Mejias Sánchez, Niviola Cabrera Cruz, Ana Margarita Toledo Fernández, and Orgel José Duany Machado. *La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico-tecnológico*. Revista Cubana de Salud Pública, 35(3):0-0, 2009.
- [37] Marco Merino. *Ecodiseño de un sistema de remoción de sulfuro de hidrógeno en biodigestores pecuarios*. mathesis, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, March 2017.
- [38] Jorge Mírez. *La adsorción de CO_2 en carbón activado*, 2013.
- [39] Jose Moreno. *Intercambio iónico y adsorción*, 2012.
- [40] Sara LiLia Moya. *Aplicaciones de la mecánica de fluidos*. techreport, CENIDET, February 2002.
- [41] Donald A Nield, Adrian Bejan, and Nield-Bejan... *Convection in porous media, volume 3*. Springer, 2006.
- [42] Junghyun Noh, Osman I Osman, Saadullah G Aziz, Paul Winget, and Jean-Luc Brédas. *Magnetite Fe_3O_4 (111) surfaces: Impact of defects on structure, stability, and electronic properties*. Chemistry of Materials, 27(17):5856-5867, 2015.
- [43] Kenn Orphan. *Population growth, energy consumption and the industrial revolution source nature*, 2015.
- [44] Grey Castellar Ortega. *Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante b39 sobre carbón activado granular*. Prospectiva, 11(1):66-75, 2013.
- [45] Tomasz Panczyk. *Application of the statistical rate theory to the computer simulations of adsorption kinetics*. Applied surface science, 222(1):307-321, 2004.
- [46] Xuan Peng and Dapeng Cao. *Computational screening of porous carbons, zeolites, and metal organic frameworks for desulfurization and decarburization of biogas, natural gas, and flue gas*. AIChE Journal, 59(8):2928-2942, 2013.
- [47] Nevena Perović, Jérôme Frisch, Amgad Salama, Shuyu Sun, Ernst Rank, and Ralf-Peter Mundani. *Multi-scale high-performance fluid flow: Simulations through porous media*. Advances in Engineering Software, 103:85-98, 2017.
- [48] Robert H GREEN Perry, DON W MALONEY, O James, Don W Green ED Robert H Perry, et al. *Manual del ingeniero químico*. McGraw-Hill, 2001.

- [49] Wenying Quan, Xiaoxing Wang, and Chunshan Song. *Selective removal of H_2S from biogas using solid amine-based α -molecular basket sorbent*. *Energy & Fuels*, 31(9):9517–9528, 2017.
- [50] Iván Cristian Naula Reina, Guillermo Alexis Albuja Proaño, René Alfonso Carrillo Flores, and Carlos Fabián Izurieta Cabrera. *Modelación y simulación numérica de la ecuación de richards para problemas de infiltración*. *Enfoque UTE*, 7(1):pp-46, 2016.
- [51] Wladyslaw Rudzinski and Tomasz Panczyk. *Kinetics of isothermal adsorption on energetically heterogeneous solid surfaces: a new theoretical description based on the statistical rate theory of interfacial transport*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(39):9149–9162, 2000.
- [52] Sagarpa. *Vii censo agrícola, ganadero y forestal*. *Technical report, Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación*, 2007.
- [53] Sagarpa. *Proyecto de energía renovable y eficiencia energetica, 2010: Bieco-chih-10-000207*. *Technical report, Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación*, 2010.
- [54] Ledys Yelitza Sánchez, Fernando Rey, and Susana Valencia Valencia. *Estudio de procesos de separación de CO_2 y CH_4 mediante el empleo de zeolitas*. *Master's thesis, Universidad de los Andes*, 2014.
- [55] SENER. *Prospectiva de energías renovables 2012-2016*. *Technical report, Secretaría de Energía*, 2012.
- [56] Alexandre M Tartakovsky, Daniel M Tartakovsky, and Paul Meakin. *Stochastic langevin model for flow and transport in porous media*. *Physical review letters*, 101(4):044502, 2008.
- [57] María T Varnero, Margarita Carú, Karina Galleguillos, and Patricio Achondo. *Tecnologías disponibles para la purificación de biogás usado en la generación eléctrica*. *Información tecnológica*, 23(2):31–40, 2012.
- [58] Phillip C Wankat and Virgilio González y Pozo. *Ingeniería de procesos de separación*. *Number Sirsi) i9789702612810*. *Pearson Educación*, 2008.
- [59] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jiang, and Woo-Sik Kim. *Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications*. *Science and technology of advanced materials*, 16(2):023501, 2015.
- [60] Jing Xu, Wei Xing, Haifeng Wang, Wenbin Xu, Qiuyue Ding, Lianming Zhao, Wenyue Guo, and Zifeng Yan. *Monte carlo simulation study of*

the halogenated mil-47 (v) frameworks: influence of functionalization on h₂s adsorption and separation properties. Journal of materials science, 51(5):2307–2319, 2016.

- [61] Noorhana Yahya, Muhammad Irfan, Afza Shafie, Hassan Soleimani, Bilal Alqasem, Zia Ur Rehman, and Saima Qureshi. *Dft study of gases adsorption on sharp tip nano-catalysts surface for green fertilizer synthesis.* In AIP Conference Proceedings, volume 1787, page 040011. AIP Publishing, 2016.
- [62] Takuji Yamamoto, Mélaz Tayakout-Fayolle, and Christophe Geantet. *Gas-phase removal of hydrogen sulfide using iron oxyhydroxide at low temperature: Measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism.* Chemical Engineering Journal, 262:702–709, 2015.
- [63] Hongyu Zeng, Yuqing Wang, Yixiang Shi, Meng Ni, and Ningsheng Cai. *Syngas production from co₂/ch₄ rich combustion in a porous media burner: Experimental characterization and elementary reaction model.* Fuel, 199:413–419, 2017.