

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS HKUST-1 Y ZIF-8 PARA LA
SEPARACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE GASES DE
COMBUSTIÓN**

MARIEL ANDREA GONZÁLEZ GONZÁLEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS HKUST-1 Y ZIF-8 PARA LA
SEPARACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE GASES DE
COMBUSTIÓN**

**Proyecto de grado desarrollado en la modalidad de Pasantía de
Investigación dentro del convenio Universidad Industrial de Santander-
Universidad Texas A&M**

MARIEL ANDREA GONZÁLEZ GONZÁLEZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero químico**

Director

Ph.D. FERNANDO VIEJO ABRANTE

Co-Director

Ph.D. HAE-KWON JEONG

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A Dios, el protagonista de mi vida y gracias a quien todo es posible.

A mi madre Matilde González, quien siempre ha creído en mí y me ha dado todo su apoyo.

A Robertico, mi hermano, un ser maravilloso quien ha cambiado mi vida.

A mi nonita, por ser presencia viva de valentía, ternura y sensibilidad.

A Carlos Andres, mi amor, quien llena cada momento de emoción, tranquilidad y alegría, y con quien hago un gran equipo.

A toda mi familia que se une en esta gran alegría.

A mis amigos Dieguito, Gesley, Carito, Kari, Clau, Judith, por ser personas tan especiales e importantes para mí.

A Conchita y Marínita, por sus oraciones y buenos deseos.

AGRADECIMIENTOS

A Dr. Hae-Kwon Jeong*, Dr. Miral Shah, y Dr. Sonny Sachdeva por creer en mi capacidad para el desarrollo de este proyecto y su total apoyo en mi estadía en el grupo de investigación “Multi-Scale Nanostructured Materials” del departamento de ingeniería química de la Universidad de Texas A&M.

A mi director, Fernando viejo Abrante, por su valiosa asesoría y orientación.

A la dirección de relaciones exteriores por su empeño en el fortalecimiento de convenios con universidades de otros países lo cual hizo posible el desarrollo de este proyecto y promueve la vinculación de egresados UIS en programas de doctorado, en grandes empresas e investigaciones.

A la comunidad universitaria, profesores, administrativos, compañeros, que me permitieron hacer parte de esta gran familia UIS.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 GENERALIDADES.....	15
1.2 METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs).....	16
1.3 SÍNTESIS DE MEMBRANAS DE MOFs	18
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	20
2.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS POROSOS	20
2.2 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PRECURSORAS HKUST-1	21
2.3 FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS HKUST-1	21
2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS HKUST-1	23
2.5 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LAS MEMBRANAS HKUST-1.....	23
2.5.1 Análisis TMP (Trans-Membrane Pressure):	23
2.5.2 Análisis de difusividad de un componente puro	24
2.5.3 Análisis de difusividad de una mezcla de gases	24
2.6 SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS ZIF-8	25
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS CON MOF HKUST-1	26
3.2 EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DE LA MEMBRANA HKUST-1	29
3.2.1 Análisis TMP	30
3.2.2 Análisis de difusividad de componentes puros.....	31
3.2.3 Análisis de difusividad de la mezcla de gases CO ₂ /N ₂	33
3.3 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS ZIF-8	34
3.3.1 Evaluación preliminar	34
3.3.2 Estudio de la relación de precursores	36
4. CONCLUSIONES.....	42
RECOMENDACIONES	43

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura cristalina del framework de HKUST-1	16
Figura 2. Representación esquemática de la formación de ZIF-8	17
Figura 3. Etapas secuenciales para la síntesis y evaluación de las membranas.	20
Figura 4. Representación esquemática de la técnica “slip coating”	22
Figura 5. Difractogramas de RX de las membranas HKUST-1 sintetizadas por “slip coating” y “dip coating” para diferentes concentraciones de la solución precursora: (a) Patrón, (b) 8:4:192, (c) 4:2:192 y (d) 2:1:192.	26
Figura 6. Micrografías electrónicas superficiales de la membrana HKUST-1 sintetizadas mediante “dip coating” y “slip coating”.	27
Figura 7. Micrografías electrónicas de la sección transversal de la membrana y perfil de concentraciones obtenido por análisis EDS de las membranas HKUST-1 sintetizada mediante “dip coating” (a), (b) y “slip coating” (c), (d).....	28
Figura 8. Micrografías electrónicas superficiales de la membrana HKUST-1 sintetizadas mediante “slip coating” con relación molar de precursores: (a) 4:2:192 y (b) 8:4:192.	29
Figura 9. (a) Micrografía electrónica de la sección transversal y (b) Perfil de concentraciones obtenido por análisis EDS de la membrana HKUST-1 sintetizada por “slip coating” y relación de precursores 2:1:192.....	29
Figura 10. Análisis TMP para el sustrato de alúmina y la membrana HKUST-1 sintetizada por “slip coating”.....	30
Figura 11. (a) Análisis de difusividad de H ₂ , CO ₂ , N ₂ , CH ₄ y SF ₆ para la membrana HKUST-1 y (b) Test para evaluación de régimen de Knudsen para membranas HKUST-1 sintetizadas mediante “Slip Coating” y “Crecimiento Secundario”.....	31

Figura 12. Difractogramas de RX de la membrana ZIF-8 sintetizada por “slip coating” con relación de precursores 1:6:5:360: (a) Patrón, (b) antes y (c) después del proceso de activación.	35
Figura 13. Análisis TMP para el sustrato y la membrana ZIF-8 con relación molar 1:6:5:360 (a) antes y (b) después del proceso de activación.	36
Figura 14. Difractogramas de RX de las membranas ZIF-8 sintetizadas para diferentes concentraciones de la solución precursora: (a) Patrón, (b) 1:6:5:360, (c) 1:3:5:360, (d) 1:6:2,5:360 y (e) 1:6:1:360.	37
Figura 15. Difractogramas de RX de la membrana ZIF-8 sintetizada con relación molar 1:6:2,5:360: (a) Patrón, (b) antes y (c) después de la activación.	38
Figura 16. (a) Micrografía electrónica de la sección transversal y (b) Perfil de concentraciones obtenido por análisis EDS de la membrana ZIF-8 sintetizada con relación de precursores 1:6:2,5:360.	39
Figura 17. (a) Análisis TMP y (b) Análisis de difusividad de H ₂ , CO ₂ , N ₂ y CH ₄ para la membrana ZIF-8 con relación molar 1:6:2,5:360.	39
Figura 18. Test para evaluación de régimen de Knudsen para membranas ZIF-8 con relación de precursores 1:6:2,5:360.	40

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Selectividades ideales y del régimen de Knudsen de la membrana HKUST-1 sintetizada usando la técnica “slip coating”.....	32
Tabla 2. Selectividades ideales y del régimen de Knudsen de la membrana HKUST-1 sintetizada usando la técnica convencional de “Crecimiento Secundario”.....	32
Tabla 3. Selectividades CO ₂ /N ₂ en presencia y ausencia de agua y flux de la membrana HKUST-1 sintetizada usando el método convencional Crecimiento Secundario y “slip coating”.....	33
Tabla 4. Efecto de la concentración de la solución precursora en el desempeño de la membrana HKUST-1 sintetizada por “slip coating”.....	34
Tabla 5. Selectividades del régimen de Knudsen y selectividades ideales correspondientes a la membrana ZIF-8 con relación de precursores 1:6:2,5:360.40	

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Comparación entre las técnicas convencionales y la técnica presentada para la síntesis de membranas de MOFs.....	53
Anexo B. Descripción de los diferentes mecanismos de transporte a través de sólidos porosos.	54
Anexo C. Representación gráfica de los mecanismos de transporte a través de sólidos porosos	55
Anexo D. Diagrama de flujo del equipo de difusión de un componente puro	56
Anexo E. Diagrama de flujo del equipo de difusividad de una mezcla de gases..	57
Anexo F. Proceso de transporte de gases en membranas	58
Anexo G. Segundas fases formadas en la membrana ZIF-8 sintetizada usando la relación de precursores 1:6:5:360	59
Anexo H. Ponencia "Rapid Synthesis of Metal-Organic Framework (MOF) Membranes for Gas Separations"	60

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS HKUST-1 Y ZIF-8 PARA LA SEPARACION DE DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE GASES DE COMBUSTIÓN*

AUTOR: MARIEL ANDREA GONZÁLEZ GONZÁLEZ**

PALABRAS CLAVE: Membrana, MOF, Difusión, CO₂, Separación de gases

DESCRIPCIÓN

Las estructuras MOFs (Metal Organic Frameworks) forman una clase híbrida de materiales nanoporosos orgánico-inorgánico con canales microporosos funcionalizables y propiedades físico-químicas modificables, que los hace atractivos para aplicaciones de separación de gases con base en membranas, particularmente enfocado a la remoción de CO₂ desde gases de combustión. En el presente trabajo, fueron sintetizadas membranas HKUST-1 mediante las técnicas “slip coating” y “dip coating” sobre sustratos de α -alúmina, atendiendo al efecto de la concentración de la solución precursora sobre el espesor, tamaño y cantidad de cristales formados, así como el desempeño mediante la medición del flux y la selectividad ideales y reales para la separación de mezclas CO₂/N₂ en presencia y ausencia de agua.

Los resultados confirmaron las mejores características de microestructura de las membranas HKUST-1 sintetizadas por “slip coating”. Dichas membranas presentaron selectividades de 1.2 y 9.6 en ausencia y presencia de agua respectivamente, correspondiendo su comportamiento al régimen difusional. Dicho desempeño fue considerablemente mejor en comparación con la técnica de “Crecimiento Secundario” para la cual las selectividades fueron 1.4 y 0.8 en ausencia y presencia de agua, respectivamente. Finalmente, la técnica de síntesis “slip coating” fue extrapolada para la síntesis y evaluación de membranas de ZIF-8 enfocado a la separación de CO₂ desde gases de combustión, para la cual se estudió la relación molar de precursores llegando a observarse un comportamiento correspondiente a difusión de Knudsen y una selectividad ideal en ausencia de agua para la mezcla CO₂/N₂ de 1.15.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías físicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director PhD Fernando Viejo Abrante. Codirector PhD Hae-Kwon Jeong.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND EVALUATION OF HKUST-1 AND ZIF-8 MEMBRANES FOR SEPARATION OF CARBON DIOXIDE FROM FLUE GASES^{*}

AUTHOR: MARIEL ANDREA GONZALEZ GONZALEZ^{**}

KEYWORDS: Membrane, MOF, Diffusion, CO₂, Gas separation

DESCRIPTION

Metal Organic Frameworks (MOFs) form a class of hybrid organic-inorganic nanoporous materials with functionalizable microporous channels and tailorable physical/chemical properties, which make them attractive for membrane-based gas separation applications, particularly to remove CO₂ from flue gases. In the present work, HKUST-1 membranes were synthesized by “slip coating” and “dip coating” on α -alumina substrates, taking into account the effect of the precursor solution concentration on thickness, crystal size, quantity of crystals. Likewise, their performance was evaluated by measurements of the ideal and real flux, and selectivity for the separation of CO₂/N₂ mixtures in the presence and absence of water.

The results confirmed the better characteristics of microstructure of HKUST-1 membranes synthesized by slip coating. These membranes presented selectivity values of 1.2 and 9.6 in absence and presence of water, respectively, their performance corresponding to a diffusional regime. This performance was considerably better when compared to the HKUST-1 synthesized by the conventional technique “Secondary Growth” for which the selectivity values were 1.4 and 0.8 in absence and presence of water, respectively. Finally, the “slip coating” technique was extrapolated for the synthesis and evaluation of ZIF-8 membranes for removal of CO₂ from flue gases, attending to the molar ratio of the different precursors. ZIF-8 membranes synthesized by slip coating presented Knudsen diffusion, while the ideal selectivity for CO₂/N₂ mixture was 1.15.

^{*} Degree project

^{**} Faculty of physical-chemical engineering. Department of Chemical Engineering. Director PhD Fernando Viejo Abrante. Codirector Hae-Kwon Jeong.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

El 90% del consumo energético mundial proviene de fuentes fósiles, cuya combustión es la principal responsable de la emisión de dióxido de carbono, el gas de efecto invernadero más importante ya que contribuye en alrededor del 64% en el incremento gradual de dicho efecto¹. El incremento del nivel de dióxido de carbono en la atmósfera y el daño que causa en los ecosistemas ha motivado la investigación acerca de nuevos materiales que permitan remover el CO₂ de los gases de combustión.

Hasta la fecha, tecnologías de separación como destilación criogénica, condensación, absorción son los métodos convencionales más utilizados para la separación de gases. Sin embargo, debido a que dichas tecnologías representan los procesos con el más alto consumo de energía, la separación basada en adsorción promete ser una gran alternativa para la industria², donde materiales porosos tales como zeolitas, carbón activado, o sílica gel son usados generalmente como adsorbentes.

Desde la invención de las zeolitas sintéticas en los 1940s, los procesos de adsorción con este tipo de estructuras llegó a ser una clave para la separación de gases en la industria³; las membranas de zeolita tienen la capacidad de separar mezclas de gases mediante el efecto tamiz asociado a sus poros bien definidos. Sin embargo, debido a la rigidez de su estructura, las zeolitas solamente son útiles cuando el tamaño de poro del adsorbente es el apropiado para el diámetro de las moléculas de gas.

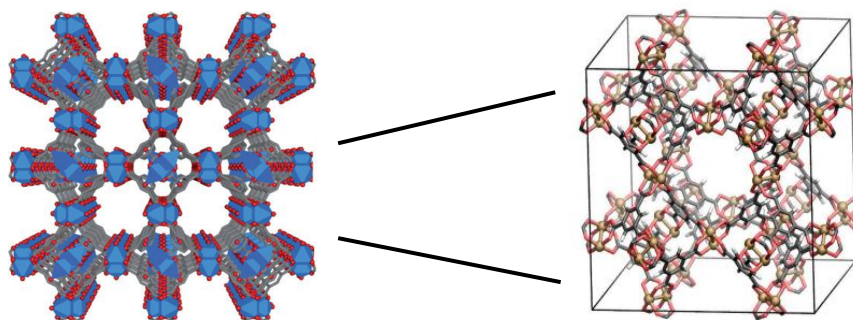
En la actualidad los “*Metal-Organic Frameworks*” (MOFs) se presentan como promisorios materiales en la fabricación de membranas para procesos de

separación de gases incluyendo CO_2 ⁴. Las membranas fabricadas con este tipo de material son de especial interés debido a que ofrecen buen desempeño en procesos de separación y porque tanto selectividad como permeabilidad pueden ser modificados para una aplicación específica. Entre otras características destacan su estructura química 3D versátil, su flexibilidad⁵, su considerable y permanente porosidad, su alta área superficial y su capacidad de actuar reversiblemente en los procesos de adsorción/desorción de las moléculas de gas. Todo ello ha permitido el desarrollo de estos materiales durante los últimos 15 años⁶, que encuentran aplicación en almacenamiento y separación de gases⁷⁻⁹, sensores¹⁰, magnetismo¹¹, así como en el campo de la catálisis¹².

1.2 METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs)

En general, los MOFs son materiales orgánico-inorgánicos que consisten en clusters metálicos unidos mediante ligandos de naturaleza orgánica. Para aprovechar su estructura versátil y funcionalizable, las paredes de los poros pueden ser modificados/funcionalizados con el diseño específico del ligando o PSM (post synthetic modification)¹³.

Figura 1. Estructura cristalina del framework de HKUST-1



Fuente: Adaptado desde Ref¹⁴ y Ref¹⁵, respectivamente.*

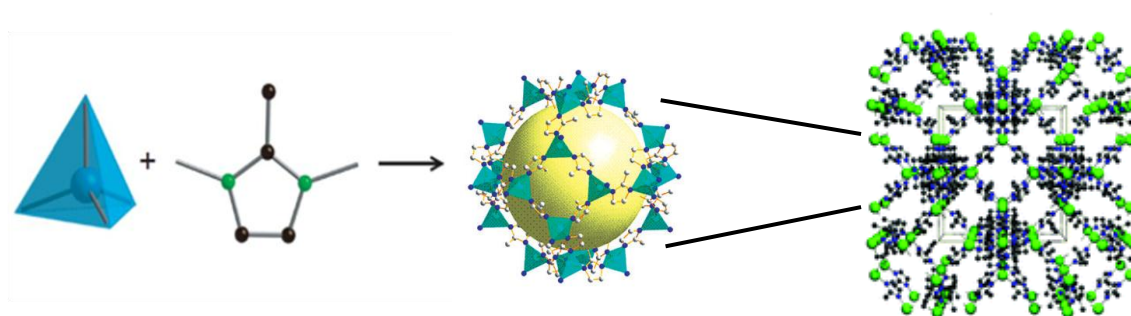
Uno de los MOF clásicos es el conocido como HKUST-1 (ver Figura 1) de composición $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ donde el metal es cobre y el ligando orgánico es

* Estructura tridimensional HKUST-1 (izquierda) y de una celda de HKUST-1 (derecha).

BTC (benceno-1,3,5-tricarboxilato). Su estructura consiste en unidades $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ (donde R es un anillo aromático) que se interconectan para formar un esqueleto tridimensional (framework) con canales de un tamaño de poro de $\sim 9,9 \text{ nm}$ ¹⁶. Dichos poros contienen 10 moléculas de agua adicionales por unidad de fórmula y que incrementan el carácter hidrofílico de la estructura¹⁷.

Este material es estable hasta 240°C y presenta capacidad para ser funcionalizado químicamente en las paredes de los canales para diversas aplicaciones¹⁶. En este sentido, el HKUST-1 es promisorio para la separación de CO_2 desde gases de combustión, ya que se ha comprobado que el campo electrostático dentro de sus poros es especialmente adecuado para la adsorción selectiva de moléculas polares (CO) y cuadrupolares (CO_2)².

Figura 2. Representación esquemática de la formación de ZIF-8



Fuente: Adaptado desde Ref¹⁸ y Ref¹⁹.*

Por otro lado, los ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) son una subclase de MOFs que exhiben estructuras tipo zeolita y están compuestos de tetraedros metálicos enlazados mediante ligandos imidazolato (o derivados). En particular, el MOF ZIF-8 se componen de clusters ZnN_4 unidos a través de ligandos orgánicos

* Los polihedros son clusters ZnN_4 , los puntos color gris y azul representan los átomos de C y N, respectivamente. La esfera amarilla indica el espacio disponible en la celda. Los átomos de H son omitidos por claridad.

de 2-metilimidazol y que forman cavidades de ~3,4nm (ver Figura 2). Los ZIFs son caracterizados por su alta estabilidad química y térmica (hasta 540°C)^{20,21}.

1.3 SÍNTESIS DE MEMBRANAS DE MOFs

La investigación reciente en MOFs está enfocada en el descubrimiento y caracterización de nuevas estructuras; sin embargo, el número de reportes relacionados con membranas de MOFs es muy pequeño²². Varias técnicas han sido usadas para fabricar membranas de MOFs como solvotérmica¹⁰, in situ¹, deposición térmica con radiación microondas inducida²³, crecimiento secundario⁹, contradifusión²⁴, sonoquímica²⁵.

En una membrana ideal, que sea continua y bien interpenetrada, las moléculas van sólo a través de los poros de la membrana y la separación es debida a diferencias de difusividad y solubilidad de las moléculas de gas viajando a través de los poros. Sin embargo, en membranas reales, los defectos y límites de grano siempre están presentes y su existencia es indeseable. El objetivo de la síntesis de membranas es que más moléculas de gas vayan a través de los poros comparado con la cantidad de moléculas que van a través de defectos y límites de grano para así evitar la disminución de la selectividad.

Los diferentes retos que encara la síntesis de membranas policristalinas de MOFs comprenden la baja nucleación heterogénea, débiles interacciones membrana-sustrato, relativa estabilidad y formación de defectos macroscópicos formados durante la fabricación y/o activación de la membrana, los cuales dependen de la técnica y de la microestructura del MOF. De esta manera, la microestructura puede ser controlada con el uso de parámetros como orientación, espesor, tamaño y forma de los cristales²⁶ con el fin de sintetizar membranas continuas y con cristales interpenetrados, con la más mínima cantidad posible de defectos y límites de grano, estabilidad química y térmica, versatilidad y funcionalidad de los

poros, siendo también de gran interés el uso de solventes verdes, reproducibilidad y escalabilidad.

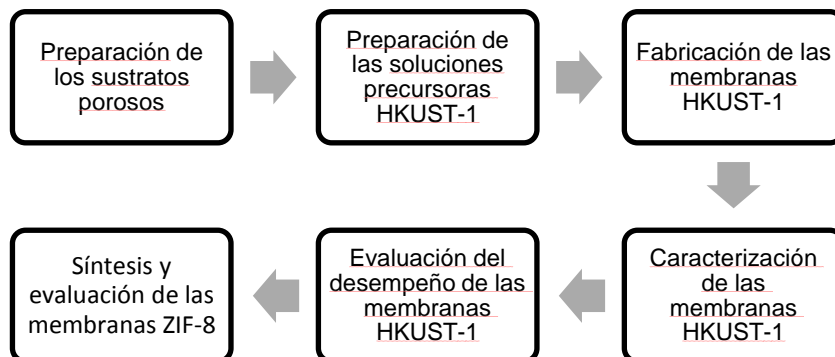
Algunos aditivos son usados para controlar la orientación, un ejemplo es la adición de formato de sodio como agente deprotonador¹⁹, el cual incrementa el pH de síntesis y permite una completa deprotonación de los enlazantes y entonces dar lugar al crecimiento de los cristales en todas las direcciones. Otros métodos que ayudan al control de la orientación y localización de los cristales del MOF pueden ser la funcionalización de los canales²⁷, cambios en las condiciones de síntesis (concentración, tiempo de síntesis, número de repeticiones, etc). A cerca de la localización y funcionalización espacial, modificar el sustrato usando la técnica “microcontact printing” está llegando a ser de las más importantes⁶. La técnica de crecimiento secundario es particularmente eficiente en el control de la localización espacial cuando la tasa de nucleación heterogénea del MOF sobre el soporte es baja²⁸.

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar membranas HKUST-1 mediante “dip coating” y “slip coating”, caracterizarlas y posteriormente evaluar su desempeño mediante la medición del flux y la selectividad -ideal y real- para la separación de CO₂/N₂ en presencia y ausencia de agua enfocado a la remoción de CO₂ desde gases de combustión. Dicho desempeño fue comparado con la técnica de crecimiento secundario (ver Anexo A). Finalmente, la técnica de síntesis “slip coating” fue extrapolada para la síntesis y evaluación de membranas de ZIF-8 enfocado a la separación de CO₂ desde gases de combustión.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Figura 3 se muestra el esquema de la metodología utilizada en la presente investigación.

Figura 3. Etapas secuenciales para la síntesis y evaluación de las membranas.



2.1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS POROSOS

Inicialmente se prepararon los sustratos que sirvieron de soporte para la posterior síntesis de las membranas MOF. Para ello se compactaron discos (2mm de espesor y 22mm de diámetro) porosos de α -alúmina en polvo (Baikalox, grado CR-6) bajo presión mecánica. A continuación, los discos fueron sinterizados a 800°C por 30 h y seguidamente a 1180°C por 2 h. La rampa de calentamiento utilizada fue 1°C/min. Posteriormente, estos fueron enfriados hasta temperatura ambiente²⁹. Para la preparación superficial previa a la síntesis de las membranas, una cara del disco fue pulida usando papel de lija (Buheler, granulometría 600) hasta no observar grietas y defectos macroscópicos, lo cual fue constatado mediante microscopía óptica. Finalmente, los discos fueron sumergidos en un baño ultrasónico en etanol por 5 minutos con el fin de remover el polvo que pudiera obstruir los poros del sustrato.

2.2 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES PRECURSORAS HKUST-1

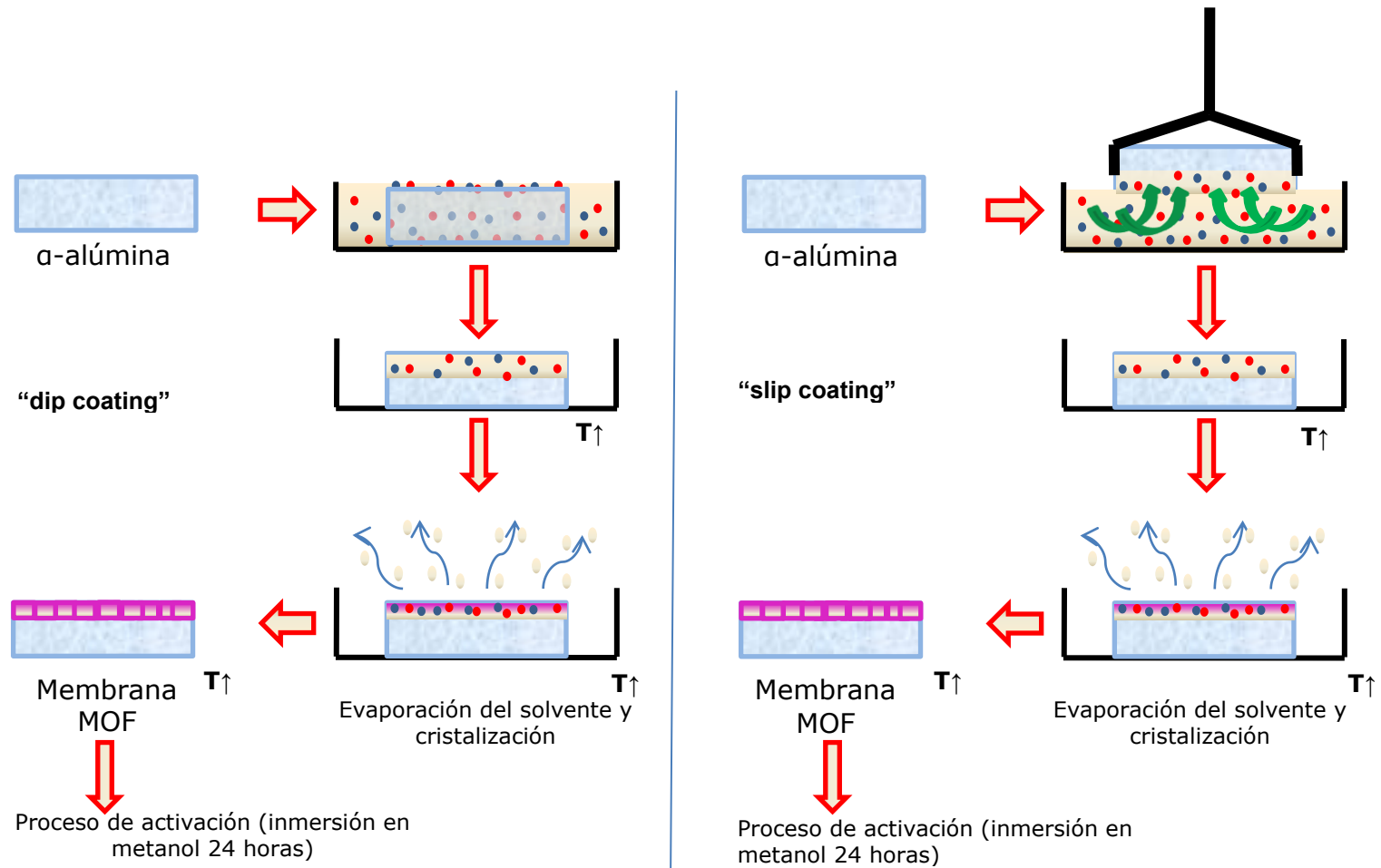
Para la preparación de la solución precursora de la membrana HKUST-1 se utilizaron como precursores de metal, ligando y solvente, $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O})$ (98%, Sigma-Aldrich), benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC, 98% Alfa Aesar) y dimetilformamida (DMF, 98%, Sigma-Aldrich), respectivamente. La relación de precursores metal:ligando:solvente se varió entre 2:1:192 y 8:4:192¹⁴, después de optimización previa. Una vez preparadas las soluciones, éstas fueron agitadas por 10 minutos.

2.3 FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS HKUST-1

La síntesis de las membranas fue llevada a cabo usando las técnicas “slip coating” y “dip coating”. La diferencia principal entre ambas técnicas es que mediante “dip coating” todo el soporte es completamente sumergido en la solución precursora, mientras que para “slip coating” sólo la cara inferior es puesta en contacto con la superficie de la solución para acumularla mediante fuerzas capilares (Ver figura 4).

Para ello el soporte de alúmina fue sumergido parcialmente por 30 segundos (slip coating) o completamente por 30 minutos (dip coating) en la solución precursora. A continuación, el soporte impregnado fue calentado en horno a 180°C por alrededor de 15 minutos con objeto de favorecer la cristalización y formación de la membrana. Posteriormente, fue enfriado lentamente hasta temperatura ambiente para evitar la formación de grietas. Finalmente, la membrana fue activada mediante inmersión en metanol por 24 horas (intercambio con solvente) con el objetivo de dejar los poros vacíos.

Figura 4. Representación esquemática de la técnica “slip coating”



2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS HKUST-1

Con objeto de poder analizar los cristales de las membranas sintetizadas se utilizó difracción de rayos X. Para ello se empleó un difractómetro Rigaku MiniFlex™ II con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54\text{\AA}$). Así mismo, la morfología, espesor y homogeneidad de las membranas se evaluó mediante microscopía óptica (MO, Axiovert 200M, Zeiss) y electrónica de barrido (MEB) utilizando el microscopio electrónico JEOL JSM-6400 acoplado con análisis EDS (Energy Dispersive X-Ray spectroscopy). El análisis EDS permitió estudiar el perfil de concentración de los diferentes elementos constituyentes de las membranas.

2.5 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LAS MEMBRANAS HKUST-1

Para describir la difusión de moléculas de gas a través de sólidos porosos, han sido propuestos cinco mecanismos de difusión: flujo viscoso (tamaño de poro mayor a 100nm), knudsen (tamaño de poro de 2 a 100nm); difusional de superficie, capilar o molecular, configuracional (tamaño de poro menor a 2nm)³⁰ Cada tipo de transporte está relacionado con el tamaño de poro y las interacciones entre las moléculas de gas y las paredes de los poros, asociándose con una selectividad mayor mecanismos con tamaño de poro más pequeño dada la existencia de interacción moléculas de gas - poros de la membrana. Los anexos B y C muestran las características de cada mecanismo y el comportamiento del flux con respecto a cambios de presión y temperatura. Para evaluar el desempeño de las membranas sintetizadas (valores ideales y reales de flux y selectividad), se llevaron a cabo diferentes análisis de difusividad:

2.5.1 Análisis TMP (Trans-Membrane Pressure):

Dicho análisis se realizó tanto sobre el soporte como para las membranas sintetizadas, y tiene como objetivo constatar que la membrana se encuentra libre

de defectos macroscópicos y, por tanto, el mecanismo de difusión no es flujo viscoso. Para ello se evaluó la difusividad de hidrógeno a través de las membranas a diferentes presiones de entrada entre 1,5 y 2,5 bares.

2.5.2 Análisis de difusividad de un componente puro

Dicho análisis se realizó sobre las membranas sintetizadas para diferentes gases individuales que pueden aparecer en los gases de combustión (H_2 , CO_2 , N_2 y CH_4), así como para una molécula de mayor tamaño (SF_6) a modo comparativo. La medición se llevó a cabo a presión de 1 bar y se midió el valor de flux y la selectividad que tendría cada gas en condiciones ideales (ver diagrama de flujo del equipo en el anexo D). El flux correspondiente a cada gas fue calculado con base en los datos de porcentajes molares medidos a la entrada y salida de la membrana y la selectividad fue calculada como la relación de los valores de flux individuales. Además mediante la representación gráfica el valor de flux versus $1/\sqrt{(Pm)}$ (donde Pm es el peso molecular del gas), se permite establecer si el régimen dominante es el de Knudsen, para el cual el flux aumenta siguiendo una tendencia lineal con el cambio de $1/\sqrt{(Pm)}$ ³¹ y la separación está asociada a la diferencia de tamaños moleculares. Finalmente, los valores de selectividad y flux obtenidos para estas membranas fueron comparados con los reportados previamente para el mismo tipo de membranas sintetizadas por la técnica convencional de crecimiento secundario³².

2.5.3 Análisis de difusividad de una mezcla de gases

Para este análisis se estudió la difusividad de una mezcla CO_2/N_2 (1:1) a través de la membrana a una presión de 1 bar en ausencia de agua y en presencia de agua (6% molar) y se midió el flux y selectividad como valores reales (ver diagrama de flujo del equipo en el anexo E). De igual forma, los valores de selectividad y flux resultantes fueron comparados con los reportados para las membranas sintetizadas por la técnica de crecimiento secundario.

Para describir el proceso de difusión de gases a través de una membrana, el proceso es inicialmente ajustado a la Primera Ley de Fick, en la cual el flux es función de la difusividad y el gradiente de concentración. Mediante el uso de la Ley de Henry, el flux queda escrito en función de la permeabilidad, el espesor y el gradiente de presión a través de la membrana. Finalmente, la permeabilidad se define como el producto de los coeficientes de difusividad y solubilidad²⁹. El anexo F muestra el desarrollo matemático para describir el fenómeno de transporte a través de membranas.

2.6 SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS ZIF-8

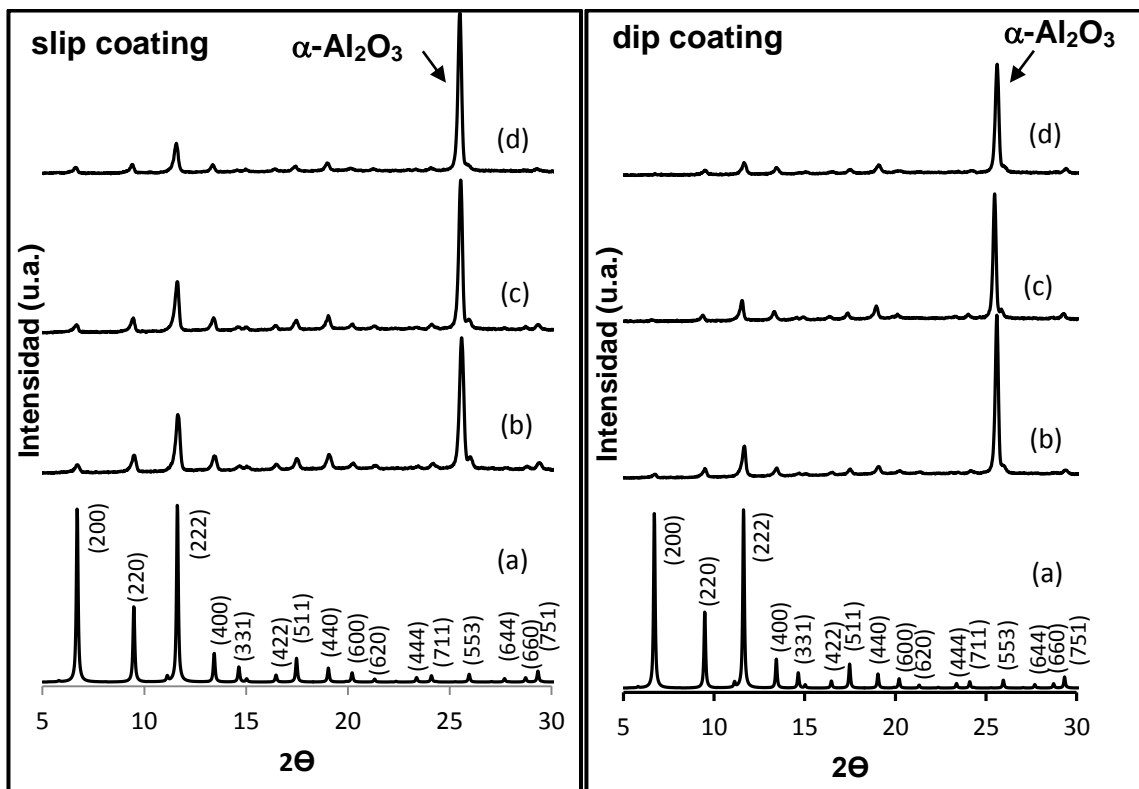
Una vez estudiada la membrana HKUST-1, la técnica de síntesis “slip coating” fue extrapolada para la síntesis y evaluación de membranas de ZIF-8 enfocado a la separación de CO₂ desde gases de combustión. Para la síntesis se empleó el mismo tipo de soporte de alúmina. Se utilizaron como precursores de metal, ligando, agente deprotonador y solvente, Zn(NO₃)₂·6H₂O (98%, Sigma-Aldrich), metilimidazol (98%, Sigma Aldrich), formiato sódico (98%, Sigma-Aldrich) y dimetilacetamida/agua desionizada (2:1), respectivamente. Las relaciones de precursores metal:ligando:deprotonador:solvente usadas para el estudio fueron 1:6:5:360⁷ en una evaluación preliminar y 1:3:5:360, 1:6:2,5:360, 1:6:1:360 para el estudio de la relación molar de precursores. Una vez preparadas las soluciones, éstas fueron agitadas por 5 minutos. La caracterización y evaluación se realizó de forma análoga a la realizada para la membrana HKUST-1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS CON MOF HKUST-1

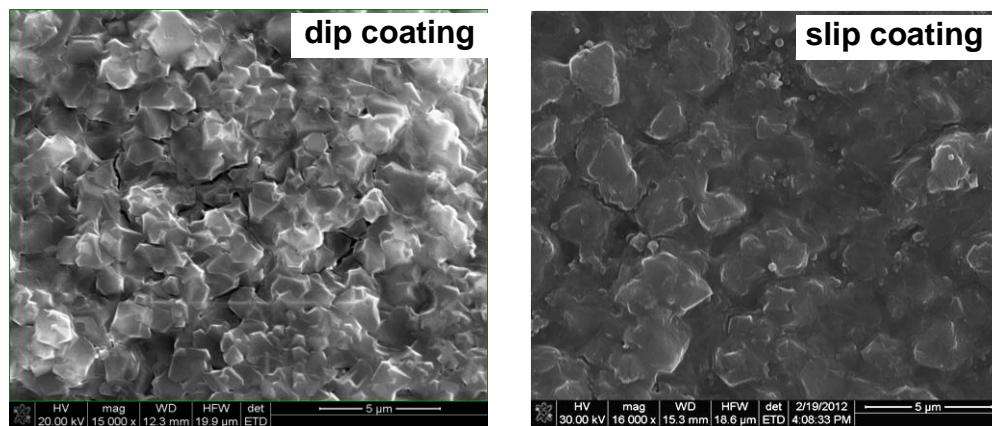
En la figura 5 se muestran los difractogramas de Rayos-X de las membranas HKUST-1 usando las técnicas “slip coating” y “dip coating” para diferentes concentraciones de la solución precursora.

Figura 5. Difractogramas de Rayos-X de las membranas HKUST-1 sintetizadas por “slip coating” y “dip coating” para diferentes concentraciones de la solución precursora: (a) Patrón, (b) 8:4:192, (c) 4:2:192 y (d) 2:1:192.



Para ambas técnicas se observa que a medida que la concentración de la solución precursora aumenta, la intensidad de las reflexiones correspondientes al MOF HKUST-1 también aumenta, indicando que el número de cristales formados es mayor, siendo dicha intensidad mayor para las membranas preparadas por slip coating comparado con por dip coating.

Figura 6. Micrografías electrónicas superficiales de la membrana HKUST-1 sintetizadas mediante “dip coating” y “slip coating”.

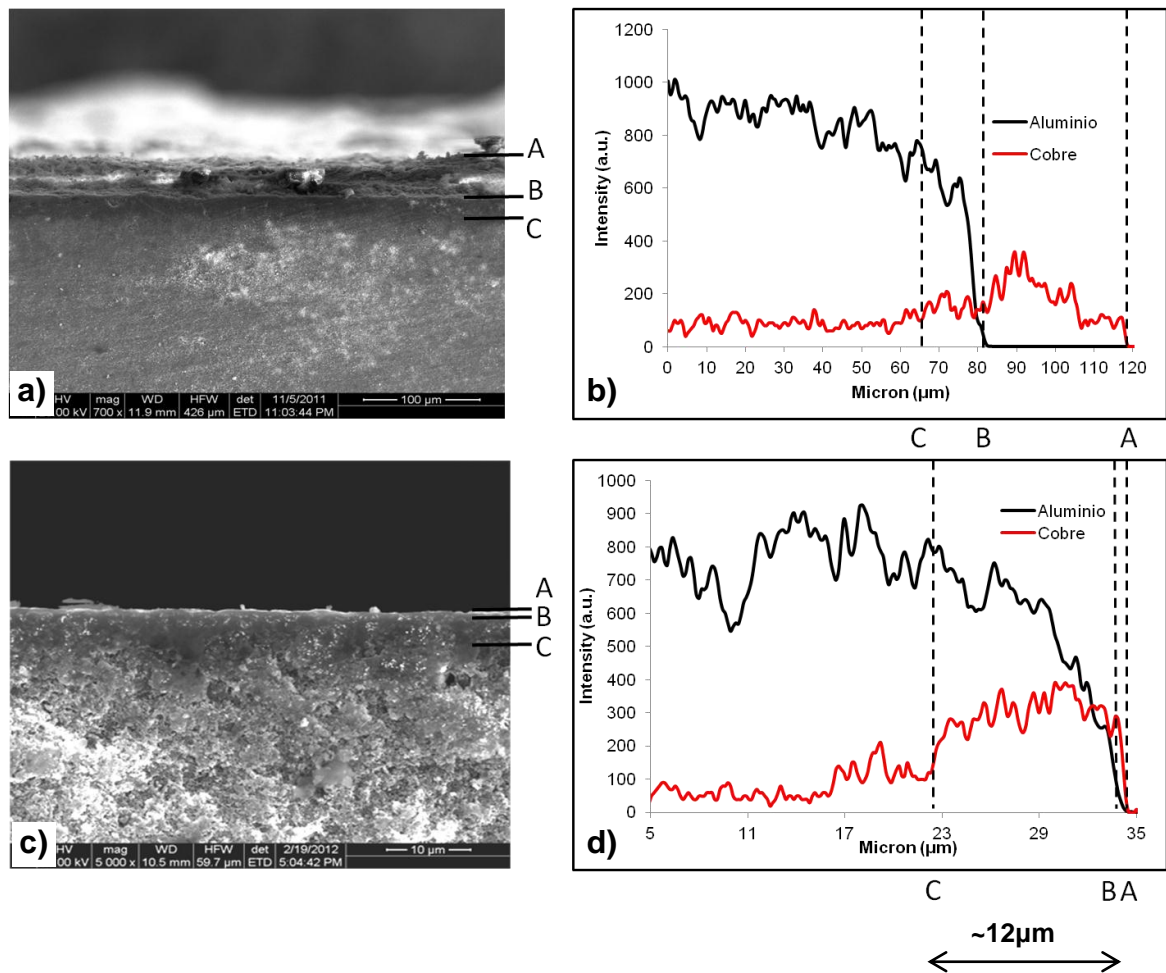


Por otro lado, mediante microscopía electrónica se pudo apreciar que las membranas HKUST-1 sintetizadas usando “slip coating” presentaron un aspecto más homogéneo y uniforme que las obtenidas mediante “dip coating”, donde los cristales de MOF producidos tienen diferente morfología y los límites entre los cristales son más notorios (ver Figura 6).

Por otro lado, analizando los perfiles de concentración de cobre a lo largo de la sección transversal (Figuras 7 (a) y (b)), se puede observar que en las membranas sintetizadas por “dip coating” la mayoría de los cristales de HKUST-1 están ubicados en la parte externa del soporte (A-B) y solo una pequeña porción adentro del sustrato (B-C). Por el contrario, en la membrana HKUST-1 sintetizada usando “slip coating” (Figuras 7 (c) y (d)), el efecto de las fuerzas de capilaridad permite que los cristales se formen hacia el interior del soporte (B-C) alcanzando profundidades de hasta 12 μm siendo solo una porción muy pequeña la formada

en la parte externa (A-B). Este hecho es particularmente interesante con objeto de obtener membranas libres de grietas, así como evitar el daño mecánico superficial o por exposición al ambiente. Debido a mejores características morfológicas y de microestructura se escogió la técnica slip coating para los siguientes estudios.

Figura 7. Micrografías electrónicas de la sección transversal de la membrana y perfil de concentraciones obtenido por análisis EDS de las membranas HKUST-1 sintetizada mediante “dip coating” (a), (b) y “slip coating” (c), (d)



Con relación a la influencia de la concentración de la solución precursora en la morfología de las películas, en la Figura 8 se muestran las micrografías electrónicas de las membranas preparadas por “slip coating” para proporciones molares de precursores 2:1:192 y 8:4:192. Como se puede apreciar, a medida

que se incrementa la concentración de la solución precursora aumenta el tamaño de cristal obtenido. Así mismo, comparando el perfil de concentración de cobre obtenido por el análisis EDS de la membrana obtenida para relación molar 8:4:192 (Figura 6(d)) con la obtenida para relación molar 2:1:192 (Figura 9), se confirma que la profundidad que alcanza el MOF en el soporte es mayor a medida que aumenta la concentración de la solución precursora debido a una mayor cantidad de cristales de HKUST-1 depositados pasando de ~ 5 a $12 \mu\text{m}$ para relaciones de precursores 2:1:192 y 8:4:192, respectivamente.

Figura 8. Micrografías electrónicas superficiales de la membrana HKUST-1 sintetizadas mediante “slip coating” con relación molar de precursores: (a) 4:2:192 y (b) 8:4:192.

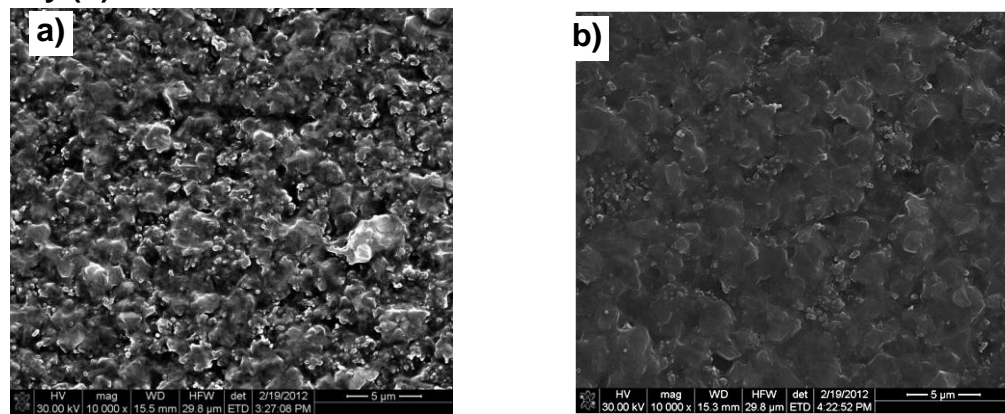
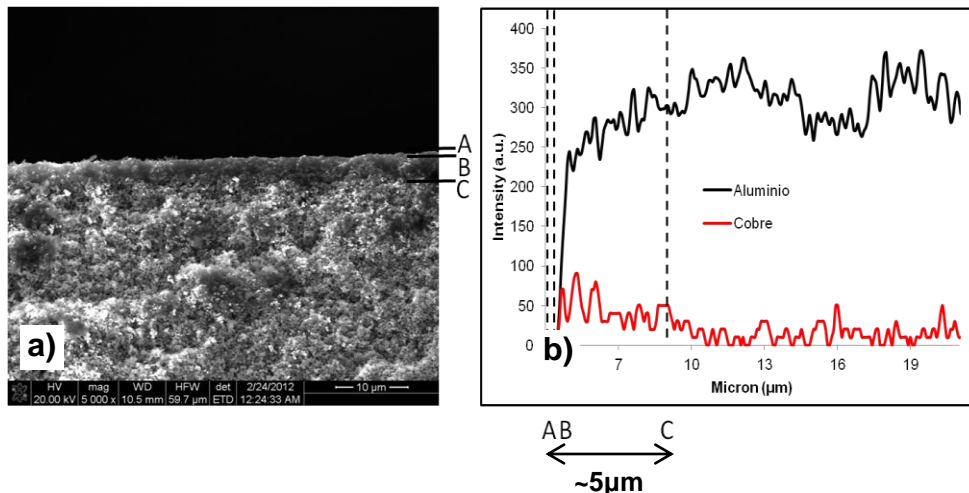


Figura 9. (a) Micrografía electrónica de la sección transversal y (b) Perfil de concentraciones obtenido por análisis EDS de la membrana HKUST-1 sintetizada por “slip coating” y relación de precursores 2:1:192.



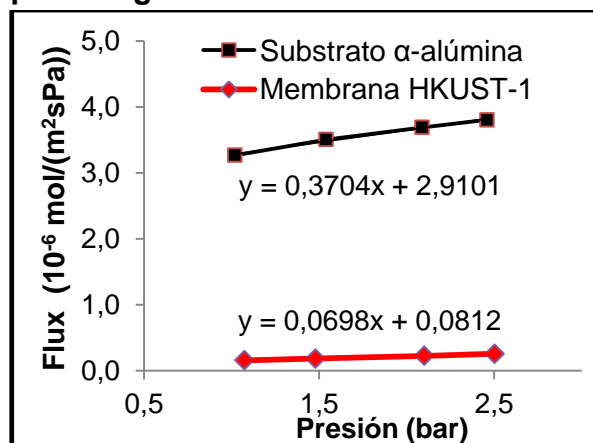
3.2 EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO DE LA MEMBRANA HKUST-1

El análisis de la difusividad de mezcla de gases CO₂/N₂ en presencia y ausencia de agua se llevó a cabo sobre las membranas sintetizadas por slip coating. Con objeto de evaluar el efecto de la concentración de precursores, se evaluaron membranas con relaciones molares 2:1:192 y 8:4:192.

3.2.1 Análisis TMP

En la Figura 10 se muestra el análisis TMP para el sustrato de alúmina y para la membrana HKUST-1 con relación molar 8:4:192. Con relación al sustrato se puede observar que a medida que la presión de gas hidrógeno aplicada a la entrada es mayor se consigue un valor de flux más alto a la salida. Esto es debido a que el tamaño de los poros del sustrato es mucho mayor comparado con el diámetro cinético de las moléculas de gas asociado con la existencia de defectos correspondientes al régimen viscoso. Por el contrario, para la membrana, bajo el aumento de la presión a la entrada, el valor de flux permanece aproximadamente constante, lo cual indica que no hay defectos macroscópicos presentes (mayores que 100nm) y el régimen de difusión no es flujo viscoso.

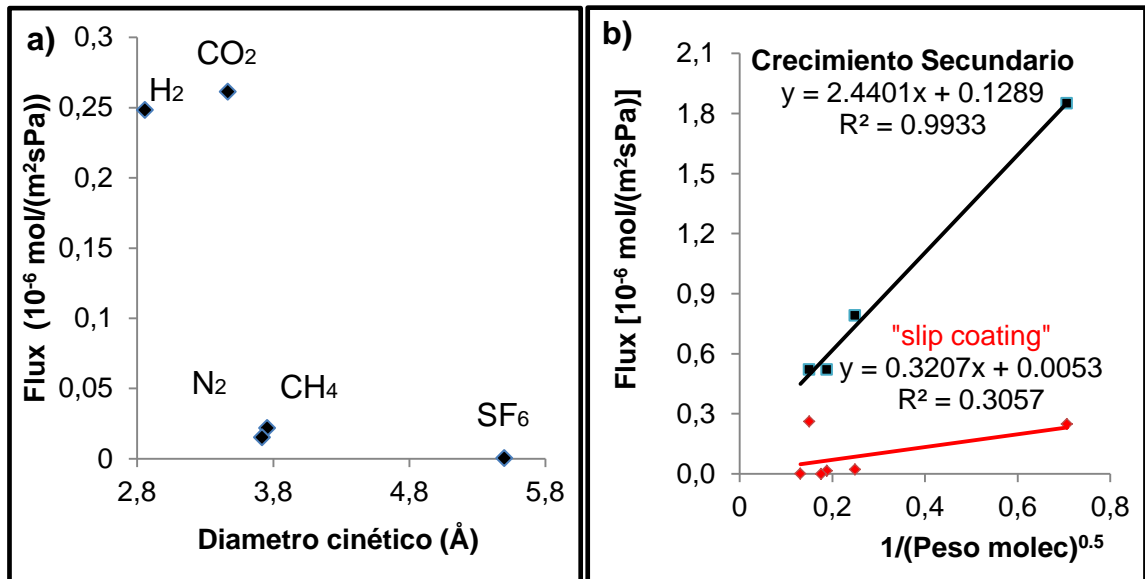
Figura 10. Análisis TMP para el sustrato de alúmina y la membrana HKUST-1 sintetizada por “slip coating”.



3.2.2 Análisis de difusividad de componentes puros

Con base en el test de un componente para diferentes gases (Figura 11a), se confirma que el valor de flux para CO₂ y H₂ es muy superior al de N₂ y CH₄. Así mismo se confirma que para una molécula de mayor tamaño (SF₆) el valor de flux se aproxima a cero, lo que indica que los defectos y límites de grano presentes en la membrana son insignificantes.

Figura 11. (a) Análisis de difusividad de H₂, CO₂, N₂, CH₄ y SF₆ para la membrana HKUST-1 y (b) Test para evaluación de régimen de Knudsen para membranas HKUST-1 sintetizadas mediante “Slip Coating” y “Crecimiento Secundario”.



La Figura 11 (b) muestra el comportamiento del flux versus $1/\sqrt{(Pm)}$, en la cual se observa que la membrana HKUST-1 sintetizada usando la técnica de “Crecimiento Secundario” se ajusta en gran medida al mecanismo de Knudsen, mientras que la membrana HKUST-1 sintetizada usando “slip coating” no se ajusta a dicho mecanismo ($R^2=0.3057$), lo cual indica que esta membrana presenta mecanismo difusional.

Tabla 1. Selectividades ideales y del régimen de Knudsen de la membrana HKUST-1 sintetizada usando la técnica “slip coating”

Gas1/Gas2	HKUST-1 usando la técnica “slip coating”			
	Selectividad ideal	Selectividad Knudsen	Flux [10^{-6} mol/(m^2 sPa)]	
H ₂ /CO ₂	0.95	4.69	H ₂	0.25
H ₂ /N ₂	16.44	3.74	CH ₄	0.022
CO ₂ /N ₂	17.30	0.80	N ₂	0.015
H ₂ /CH ₄	11.44	2.83	CO ₂	0.26

A partir de los valores de flux obtenidos del análisis de difusividad (Figura 11a) se determinaron las selectividades ideales para mezclas H₂/CO₂, H₂/N₂, CO₂/N₂ y H₂/CH₄ que son presentadas en la Tabla 1. Se puede observar que excepto para el sistema H₂/CO₂, el resto de las mezclas, incluyendo la mezcla de interés CO₂/N₂, presentan un valor de selectividad ideal muy diferente que el valor de selectividad correspondientes al régimen de Knudsen, indicando que el mecanismo dominante debe ser difusional. Por otro lado, dichos valores son considerablemente elevados, por lo que se espera una separación real bastante efectiva.

Tabla 2. Selectividades ideales y del régimen de Knudsen de la membrana HKUST-1 sintetizada usando la técnica convencional de “Crecimiento Secundario”.

Gas1/Gas2	HKUST-1 usando la técnica de “Crecimiento Secundario”			
	Selectividad ideal	Selectividad Knudsen	Flux [10^{-6} mol/(m^2 sPa)]	
H ₂ /CO ₂	3.56	4.69	H ₂	1.85
H ₂ /N ₂	3.56	3.74	CH ₄	0.79
CO ₂ /N ₂	1.00	0.80	N ₂	0.52
H ₂ /CH ₄	2.34	2.83	CO ₂	0.52

Fuente: Varela V., Yoo Y., McCarthy, Jeong H., HKUST-1 membranes supports using secondary growth, Journal The Royal Society of Chemistry, 2010¹.

Por otro lado, al comparar estos valores con los reportados para las membranas sintetizadas por el método convencional de “Crecimiento Secundario” (ver Tabla 2) se comprueba que, para esta última técnica, las selectividades para mezclas H_2/CO_2 , H_2/N_2 , H_2/CH_4 son mucho menores con respecto a las calculadas para membranas sintetizadas por slip coating. Por el contrario, los valores de flux para todos los gases puros son más altos.

3.2.3 Análisis de difusividad de la mezcla de gases CO_2/N_2

Las selectividades reales de las membranas sintetizadas por slip coating y crecimiento secundario fueron evaluadas para la mezcla CO_2/N_2 (1:1) en presencia y ausencia de agua (Tabla 3). Los valores de flux fueron calculados a partir de los datos de porcentaje molar registrados mediante espectroscopia de masas a la salida de la membrana. Como era de esperar, en ausencia de agua, las selectividades reales disminuyen con relación a las selectividades ideales determinadas con base en el análisis de difusividad de los componentes CO_2 y N_2 por separado. Este hecho es debido a que la selectividad ideal no tiene en cuenta la competencia de ambos gases en su paso a través de los poros de la membrana.

Tabla 3. Selectividades CO_2/N_2 en presencia y ausencia de agua de la membrana HKUST-1 sintetizada usando el método convencional Crecimiento Secundario y “slip coating”.

Membrana	Selectividad CO_2/N_2	
	No presencia de H_2O	Presencia de H_2O
HKUST-1 Crecimiento Secundario	1.4	0.8
HKUST-1 “slip coating”	1.2	9.6

Sin embargo, en presencia de agua, hecho que simula más realmente las condiciones reales de un gas de combustión, la selectividad real en membranas sintetizadas por “slip coating” se mantiene en valores bastante elevados. El carácter hidrofílico del CO_2 favorece su interacción con las moléculas de H_2O ,

hecho que permite su adsorción y difusión hacia el interior de la membrana –la cual es de naturaleza hidrofílica- en mayor cantidad que el N_2 ^{2,17}.

Sin embargo, la selectividad CO_2/N_2 de la membrana HKUST-1 sintetizada usando el método “Crecimiento Secundario” no es mejorada. Este hecho podría sugerir que existen defectos y límites de grano significativos por los cuales las moléculas pueden difundirse a través del MOF, con lo cual no se logra aprovechar la presencia de H_2O . Esto confirma que para este tipo de membrana, el régimen de Knudsen es dominante.

Finalmente, con relación al efecto de la concentración de la solución precursora, en la Tabla 4, se muestran los valores de selectividad real y flux para relaciones molares de 4:2:192 y 8:4:192 en presencia y ausencia de H_2O . Como era de esperar, para una concentración menor (4:2:192) se tiene un mayor valor de flux y menor selectividad (en presencia de agua), hecho asociado al menor espesor de membrana obtenido para concentraciones más bajas.

Tabla 4. Efecto de la concentración de la solución precursora en el desempeño de la membrana HKUST-1 sintetizada por “slip coating”.

Relación molar de precursores	Selectividad CO_2/N_2		Flux de CO_2 (10^{-6} mol/(m ² sPa))	
	Ausencia de H_2O	Presencia de H_2O	Ausencia de H_2O	Presencia de H_2O
4:2:192	1.2	6.2	1.91	1.12
8:4:192	1.2	9.6	1.49	0.71

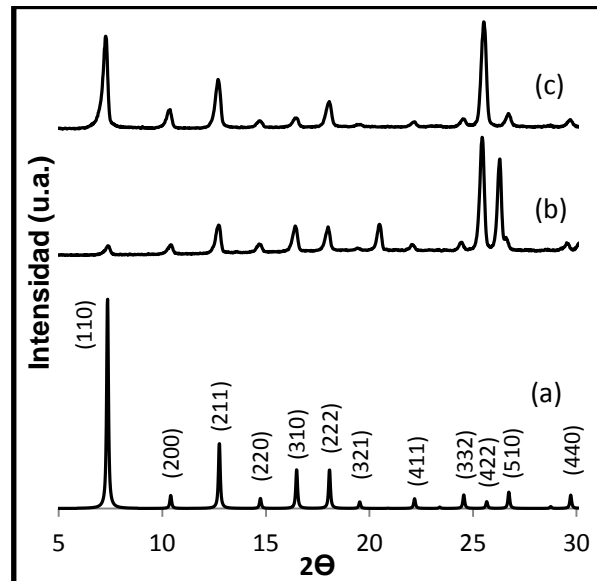
3.3 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS ZIF-8

3.3.1 Evaluación preliminar

Con el fin de realizar un estudio preliminar, la membrana ZIF-8 con relación de precursores 1:6:5:360 fue caracterizada antes y después del proceso de activación (inmersión en metanol por 24 horas). La Figura 12 muestra los difractogramas de Rayos X para ambas condiciones ((a): antes de la activación,

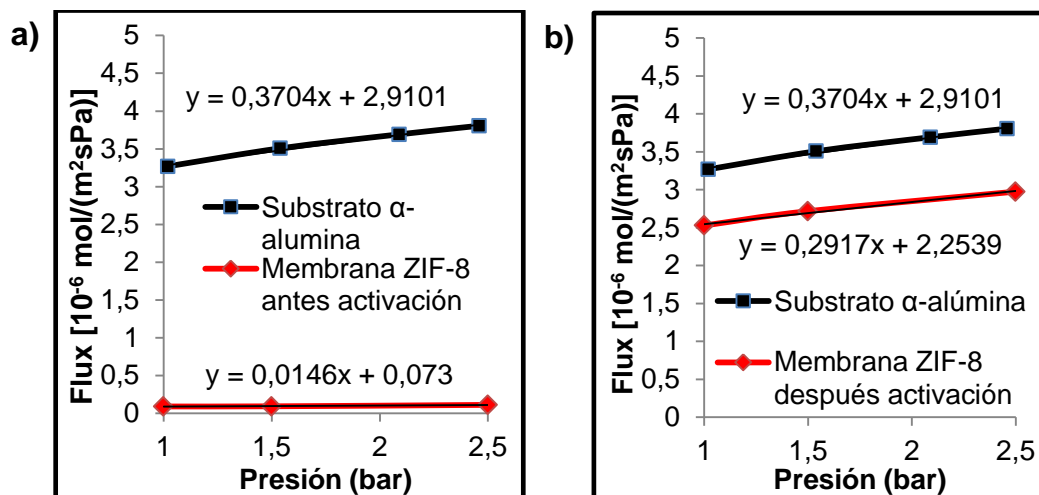
(b): después de la activación) con relación al patrón de referencia. Se observa que, antes de realizar el proceso de activación, existen productos secundarios o impurezas alrededor de $2\theta=22^\circ$ y $2\theta=26^\circ$ (Ver Anexo G). Sin embargo, después de la activación con metanol, parece que se logra disolver dichas impurezas, aumentando así la pureza de la membrana.

Figura 12. Difractogramas de Rayos-X de la membrana ZIF-8 sintetizada por “slip coating” con relación de precursores 1:6:5:360: (a) Patrón, (b) antes y (c) después del proceso de activación.



Con relación al desempeño de dichas membranas, la Figura 13 (a) muestra el análisis TMP de la membrana ZIF-8 antes del proceso de activación, que sugiere que la membrana se encuentra libre de defectos macroscópicos y el mecanismo de difusión no es flujo viscoso. Sin embargo, después del proceso de activación (Figura 13(b)) la membrana tiene un comportamiento muy similar al del sustrato de α -alúmina. Es posible que la remoción de los productos secundarios formados creó defectos macroscópicos en la membrana, disminuyendo la calidad y aumentando significativamente el flux, por lo cual el régimen flujo viscoso se presenta como dominante.

Figura 13. Análisis TMP para el sustrato y la membrana ZIF-8 con relación molar 1:6:5:360 (a) antes y (b) después del proceso de activación.



3.3.2 Estudio de la relación de precursores

Con base a los resultados obtenidos en la evaluación preliminar se llevó a cabo un estudio de la relación de precursores con objeto de evitar la formación de dichas impurezas o productos secundarios en la síntesis de la membrana ZIF-8. Para ello se estudiaron nuevas relaciones molares de 1:3:5:360, 1:6:2,5:360, y 1:6:1:360, donde se modificó tanto la proporción de ligando como deprotonador.

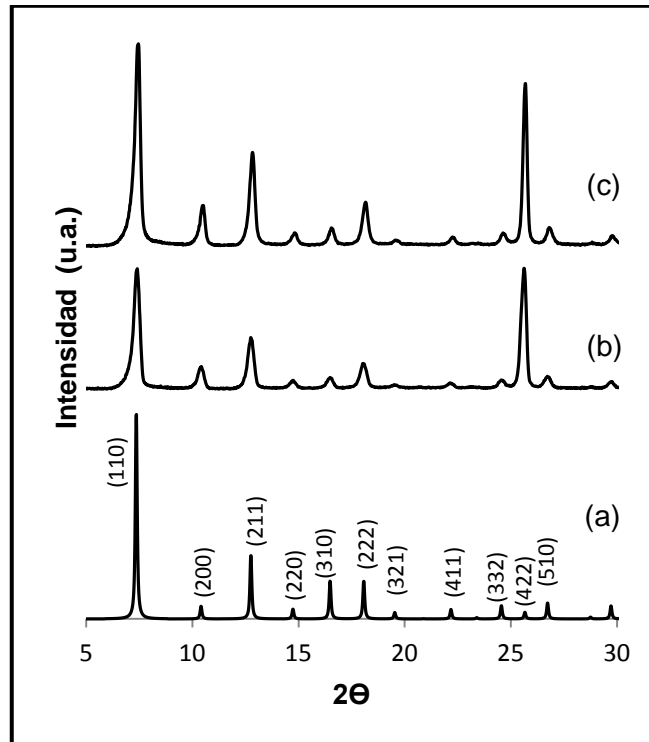
Ambos efectos se muestran en la Figura 14 donde se representan los difractogramas de las membranas sintetizadas para cada relación molar antes del proceso de activación. Con la disminución de la cantidad de ligando (solución (c)) la cantidad de productos secundarios formados es más alta, por lo que este precursor no está en exceso. Por el contrario, con la disminución de la cantidad de deprotonador (solución (d)) se consigue producir ZIF-8 libre de productos secundarios. Sin embargo, cuando se disminuye aún más la cantidad de deprotonador (solución (e)), si bien se obtienen membranas sin productos secundarios, la cantidad de cristales de ZIF-8 es muy pequeña debido a que se requiere más deprotonador en la solución.

Figura 14. Difractogramas de Rayos-X de las membranas ZIF-8 sintetizadas para diferentes concentraciones de la solución precursora: (a) Patrón, (b) 1:6:5:360, (c) 1:3:5:360, (d) 1:6:2,5:360 y (e) 1:6:1:360.



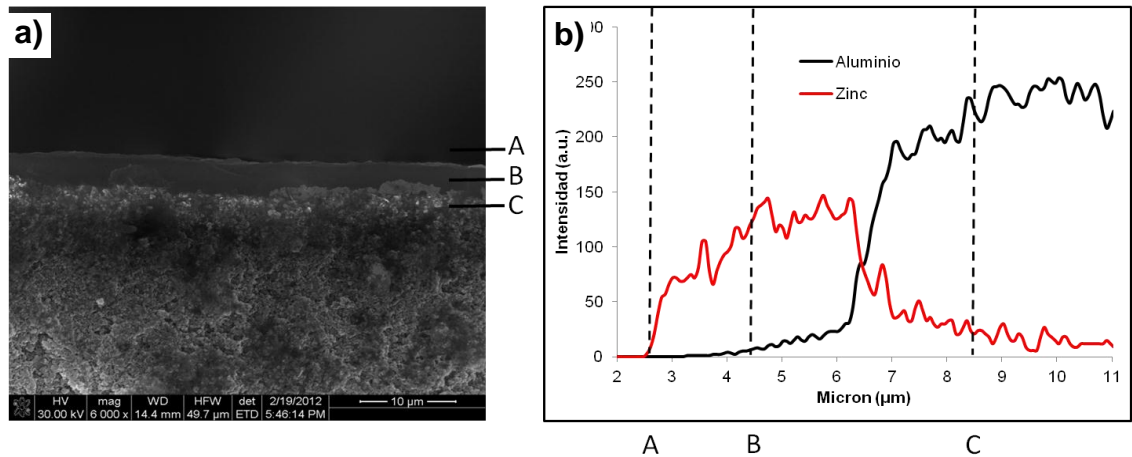
Para confirmar este resultado se analizaron los difractogramas de la membrana sintetizada con la solución (d) (1:6:2,5:360) antes y después del proceso de activación (Figura 15). Los dos difractogramas son similares, confirmando la ausencia de productos secundarios/impurezas que puedan originar defectos en la membrana.

Figura 15. Difractogramas de RX de la membrana ZIF-8 sintetizada con relación molar 1:6:2,5:360: (a) Patrón, (b) antes y (c) después de la activación.



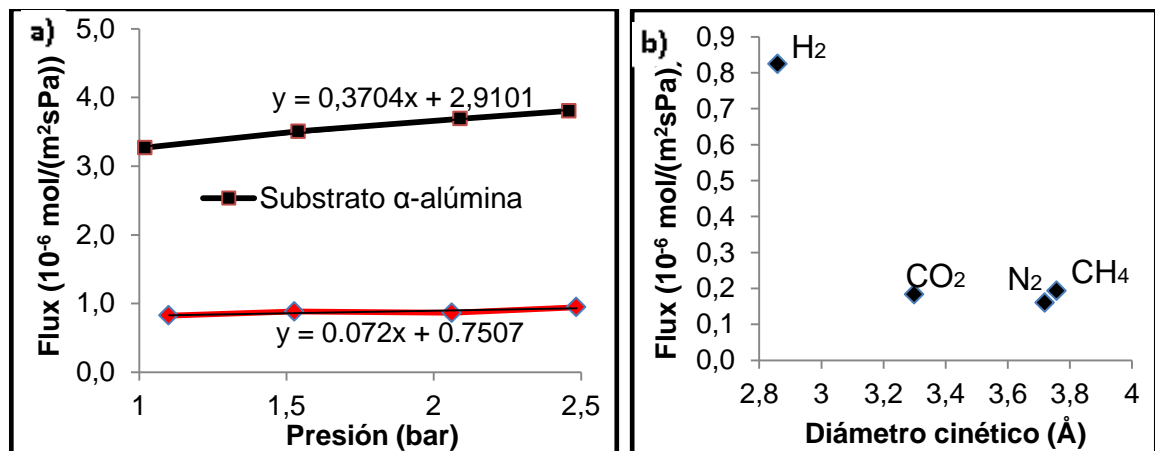
Con base a este resultado se decidió profundizar en el estudio de las membranas con relación molar de precursores 1:6:2,5:360 después del proceso de activación. En este sentido, en la Figura 16 se muestra la micrografía obtenida por MEB de la sección transversal de dicha membrana, así como el perfil de concentración de cinc. Se observa que la membrana presenta una morfología distinta al soporte y a la membrana HKUST-1 sintetizada con la misma técnica (Figura 16 (a)). Por otro lado, su espesor se encuentra en un rango aproximado de 4 - 7 μm , donde parte de la membrana crece hacia dentro del soporte (Figura 16(b)).

Figura 16. (a) Micrografía electrónica de la sección transversal y (b) Perfil de concentraciones obtenido por análisis EDS de la membrana ZIF-8 sintetizada con relación de precursores 1:6:2,5:360.



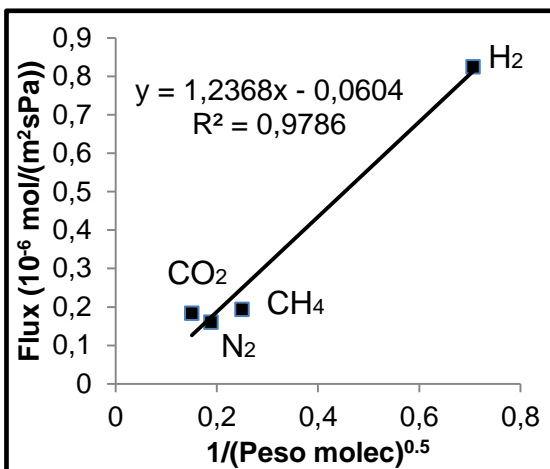
Con relación a su desempeño, el análisis TMP muestra que, al igual que las membranas HKUST-1, la membrana ZIF-8 con relación molar de precursores 1:6:2,5:360 se encuentra libre de defectos macroscópicos y el régimen de difusión no es flujo viscoso (Figura 17(a)). Así mismo, el análisis de difusividad muestra que el flux de H₂ es muy superior al resto de gases evaluados (Figura 17(b)). El flux de dichos gases (CO₂, N₂ y CH₄) es muy similar, indicando que la facilidad de su difusión a través de la membrana es independiente de su diámetro cinético.

Figura 17. (a) Análisis TMP y (b) Análisis de difusividad de H₂, CO₂, N₂ y CH₄ para la membrana ZIF-8 con relación molar 1:6:2,5:360.



Por otro lado, el test de evaluación de régimen de Knudsen (Figura 18) muestra que la membrana ZIF-8 sintetizada usando “slip coating” se acerca en cierta medida al régimen de difusión de Knudsen.

Figura 18. Test para evaluación de régimen de Knudsen para membranas ZIF-8 con relación de precursores 1:6:2,5:360.



Finalmente, la Tabla 5 presenta la comparación entre las selectividades ideales de la membrana ZIF-8 y las selectividades correspondientes al régimen de Knudsen. Se aprecia que las selectividades ideales están cerca a las del régimen de Knudsen, siendo las de H₂/N₂, CO₂/N₂ y H₂/CH₄ ligeramente más altas que las de Knudsen, y, la selectividad H₂/CO₂ similar.

Tabla 5. Selectividades del régimen de Knudsen y selectividades ideales correspondientes a la membrana ZIF-8 con relación de precursores 1:6:2,5:360.

Gas1/Gas2	ZIF-8 usando la técnica de “Slip Coating”		
	Selectividad ideal	Selectividad Knudsen	Flux [10 ⁻⁶ mol/(m ² sPa)]
H ₂ /CO ₂	4.49	4.69	H ₂ 0.8249
H ₂ /N ₂	5.14	3.74	CH ₄ 0.1932
CO ₂ /N ₂	1.15	0.80	N ₂ 0.1604
H ₂ /CH ₄	4.27	2.83	CO ₂ 0.1837

Sin embargo, el valor de la selectividad ideal de la mezcla de interés (CO_2/N_2) es de 1,15, por lo que el valor real esperado no es promisorio. Es por ello que no se siguió continuando el estudio con mezclas reales en presencia y ausencia de agua. No obstante, los resultados obtenidos han servido de base para otros trabajos dentro del grupo de investigación donde se llevó a cabo el presente estudio. En este sentido, en la actualidad modificaciones realizadas sobre la membrana ZIF-8 han encontrado aplicación en la separación de mezclas olefinas/parafinas (propileno/propano, etileno/etano) para las cuales se han alcanzado selectividades en el rango de 15-20. La implementación de este tipo de membranas en los procesos de separación en la industria petroquímica puede ayudar a reemplazar la separación basada en destilación criogénica, lo que representaría un gran ahorro energético.

4. CONCLUSIONES

- Mediante un control adecuado de las relaciones molares metal:ligando:solvente, la técnica “slip coating” permite sintetizar membranas HKUST-1 con buenas características morfológicas y de desempeño para la separación de mezclas CO_2/N_2 presentando régimen difusional.
- Dichas membranas presentaron mayor selectividad en presencia de agua que en ausencia de agua debido al carácter hidrofílico del CO_2 , y su interacción con las moléculas de H_2O adsorbidas por la estructura, lo cual se expresa en un paso de la selectividad CO_2/N_2 desde 1.2 hasta 9.6.
- En comparación con la técnica de Crecimiento Secundario, la técnica slip coating permite aumentar la afinidad del CO_2 por el framework de HKUST-1 en presencia de H_2O lo cual indica la presencia de menor cantidad de defectos y límites de grano.
- En general, las membranas ZIF-8 sintetizadas por la técnica slip coating no presentaron un desempeño sobresaliente debido a que la presencia de impurezas creó defectos durante su remoción. Si bien, la membrana ZIF-8 sintetizada usando una relación de precursores 1:6:2,5:360 no evidenció dicha presencia de impurezas, las selectividades ideales estuvieron cercanas a las asociadas al mecanismo de difusión de Knudsen, siendo de 1.15 para la mezcla CO_2/N_2 .

RECOMENDACIONES

Si bien los resultados obtenidos con la presente investigación fueron destacados y serán parte de una ponencia en el “2012 AIChE Annual Meeting” (Pittsburgh, Octubre del presente año, ver Anexo H), se recomienda continuar el estudio para la membrana HKUST-1 por “slip coating” con el fin de conseguir un flux más alto sin disminuir la selectividad.

Con relación a la membrana ZIF-8, la continuación del estudio detallado de la relación molar de precursores podría llevar a mejorar el desempeño de la misma, enfocado a la remoción de CO₂ desde gases de combustión y futura separación de mezclas olefinas/parafinas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Surendar R., Venna, Moisés A. Carreon, Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 2009.
2. Jiang H., Xu Q., Porous metal-organic frameworks as platforms for functional applications. *Chemical Communications*, 47 (12), 3351-3370, 2011.
3. Li, Jian-Rong, Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1477-1504, 2009.
4. Li Jian-Rong, Sculley Julian, and Zhou Hong-Cai, Metal Organic Frameworks for separations, *Chemical Society Reviews*, 2011.
5. Fairen-Jimenez, D., et al., Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23): p. 8900-8902, 2011.
6. Bétard, A. I.; Fischer, R. A., Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chemical Reviews*, 2011.
7. Pan, Y. and Z. Lai, Sharp separation of C₂/C₃ hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions. *Chemical Communications*, 47(37), 2011.
8. Bux, H., et al., Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion. *Journal of Membrane Science*, 369(1–2): p. 284-289, 2011.
9. Pan, Y., et al., Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes. *Journal of Membrane Science*, 390–391(0): p. 93-98, 2012.
10. Lu, G. and J.T. Hupp, Metal–Organic Frameworks as Sensors: A ZIF-8 Based Fabry–Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and

- Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 132(23): p. 7832-7833, 2010.
11. Xiang, et al., A 3D Canted Antiferromagnetic Porous Metal–Organic Framework with Anatase Topology through Assembly of an Analogue of Polyoxometalate. *Journal of the American Chemical Society*, 127(47): p. 16352-16353, 2005.
 12. Yoon, M., R. Srirambalaji, and K. Kim, Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 2011.
 13. Wang, Z.; Cohen, S. M., Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1315-1329, 2009.
 14. Shoaee, M.; Agger, J. R.; Anderson, M. W.; Atfield, M. P., Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy. *CrystEngComm*, 10 (6), 646-648, 2008.
 15. Tafipolsky, M.; Amirjalayer, S.; Schmid, R., First-Principles-Derived Force Field for Copper Paddle-Wheel-Based Metal–Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (34), 14402-14409, 2010.
 16. Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, 283 (5405), 1148-1150, 1999.
 17. Prestipino L., Regli L., Vitillo F., Bonino F., Damin A., Lamberti A., Zecchina P., Solari L., Kongshaug O., y Bordiga S., Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates, *Chem. Mater.*, 18, 1337-1346, 2006.
 18. <http://www.ms.ucla.edu/research/research-highlights/research-archive/images/Screenshot20100301at10.07.54PM.png/view>
 19. Banach, E.M., H.A. Stil, and H. Geerlings, Aluminium hydride nanoparticles nested in the porous zeolitic imidazolate framework-8. *Journal of Materials Chemistry*, 22(2): p. 324-327, 2012.

20. McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K., Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructures. *Langmuir*, 26 (18), 14636-14641, 2010.
21. Park, K.S., et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(27): p. 10186-91, 2006.
22. Shah, M., et al., Current Status of Metal–Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011.
23. Yoo, Z. Lai, H.-K. Jeong, "Fabrication of MOF-5 Membranes using Microwave-Induced Rapid Seeding and Solvothermal Secondary Growth", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 123, 100-106, 2009.
24. Jianfeng Yao, Dehua Dong, Dan Li, Li He, Gengsheng Xu, Huanting Wang, Contradiffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate, *American Society Communications*, 2010.
25. Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D., Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. *Advanced Materials*, 23 (2), 249-267, 2011.
26. Tsuruoka, T., et al., Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(26): p. 4739-4743, 2009.
27. Falcaro, P., et al., A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals. *Nat Commun*, 2: p. 237, 2011.
28. Abedin Khan, Jhung Sunk H., Facile synthesis of Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under ultrasound, *Bull Korean Chem. Soc.* 13 (12), 2009.
29. Lai, Z., M. Tsapatsis, and J.P. Nicolich, Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers. *Advanced Functional Materials*, 14(7): p. 716-729, 2004.
30. Asad, J., Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chemical Engineering Journal*, 112(1–3): p. 219-226, 2005

31. Brodkey Robert S., Hershey Harry C., Transport phenomena A unified approach, Mc Graw Hill International Editions, p. 184, 1988.
32. Varela V., Yoo Y., McCarthy, Jeong H., HKUST-1 membranes supports using secondary growth, Journal The Royal Society of Chemistry, 2010.

BIBLIOGRAFÍA

Abedin Khan, Jhung Sunk H., Facile synthesis of Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under ultrasound, Bull Korean Chem. Soc. 13 (12), 2009.

Asad, J., Membranes for solubility-based gas separation applications. Chemical Engineering Journal, 112(1–3): p. 219-226, 2005

Banach, E.M., H.A. Stil, and H. Geerlings, Aluminium hydride nanoparticles nested in the porous zeolitic imidazolate framework-8. Journal of Materials Chemistry, 22(2): p. 324-327, 2012.

Bétard, A. I.; Fischer, R. A., Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. Chemical Reviews, 2011.

Brodkey Robert S., Hershey Harry C., Transport phenomena A unified approach, Mc Graw Hill International Editions, p. 184, 1988.

Bux, H., et al., Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion. Journal of Membrane Science, 369(1–2): p. 284-289, 2011.

Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Science, 283 (5405), 1148-1150, 1999.

Falcaro, P., et al., A new method to position and functionalize metal-organic framework crystals. Nat Commun, 2: p. 237, 2011.

Fairen-Jimenez, D., et al., Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 133(23): p. 8900-8902, 2011.

<http://www.ms.ucla.edu/research/research-highlights/research-archive/images/Screenshot20100301at10.07.54PM.png/view>

Jianfeng Yao, Dehua Dong, Dan Li, Li He, Gengsheng Xu, Huanting Wang, Contradiffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate, *American Society Communications*, 2010.

Jiang H., Xu Q., Porous metal-organic frameworks as platforms for functional applications. *Chemical Communications*, 47 (12), 3351-3370, 2011.

Lai, Z., M. Tsapatsis, and J.P. Nicolich, Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers. *Advanced Functional Materials*, 14(7): p. 716-729, 2004.

Li, Jian-Rong, Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1477-1504, 2009.

Li Jian-Rong, Sculley Julian, and Zhou Hong-Cai, Metal Organic Frameworks for separations, *Chemical Society Reviews*, 2011.

Lu, G. and J.T. Hupp, Metal-Organic Frameworks as Sensors: A ZIF-8 Based Fabry-Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 132(23): p. 7832-7833, 2010.

McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K., Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructures. *Langmuir*, 26 (18), 14636-14641, 2010.

Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D., Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. *Advanced Materials*, 23 (2), 249-267, 2011.

Pan, Y. and Z. Lai, Sharp separation of C₂/C₃ hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions. *Chemical Communications*, 47(37), 2011.

Pan, Y., et al., Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes. *Journal of Membrane Science*, 390–391(0): p. 93-98, 2012.

Park, K.S., et al., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(27): p. 10186-91, 2006.

Prestipino L., Regli L., Vitillo F., Bonino F., Damin A., Lamberti A., Zecchina P., Solari L., Kongshaug O., y Bordiga S., Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates, *Chem. Mater.*, 18, 1337-1346, 2006.

Shah, M., et al., Current Status of Metal–Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011.

Shoaei, M.; Agger, J. R.; Anderson, M. W.; Atfield, M. P., Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy. *CrystEngComm*, 10 (6), 646-648, 2008.

Surendar R., Venna, Moisés A. Carreon, Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 2009.

Tafipolsky, M.; Amirjalayer, S.; Schmid, R., First-Principles-Derived Force Field for Copper Paddle-Wheel-Based Metal–Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (34), 14402-14409, 2010

Tsuruoka, T., et al., Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(26): p. 4739-4743, 2009.

Varela V., Yoo Y., McCarthy, Jeong H., HKUST-1 membranes supports using secondary growth, *Journal The Royal Society of Chemistry*, 2010.

Wang, Z.; Cohen, S. M., Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38 (5), 1315-1329, 2009.

Xiang, et al., A 3D Canted Antiferromagnetic Porous Metal–Organic Framework with Anatase Topology through Assembly of an Analogue of Polyoxometalate. *Journal of the American Chemical Society*, 127(47): p. 16352-16353, 2005.

Yoon, M., R. Srirambalaji, and K. Kim, Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 2011.

Y. Yoo, Z. Lai, H.-K. Jeong, "Fabrication of MOF-5 Membranes using Microwave-Induced Rapid Seeding and Solvothermal Secondary Growth", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 123, 100-106, 2009.

ANEXOS

Anexo A. Comparación entre las técnicas convencionales y la técnica presentada para la síntesis de membranas de MOFs

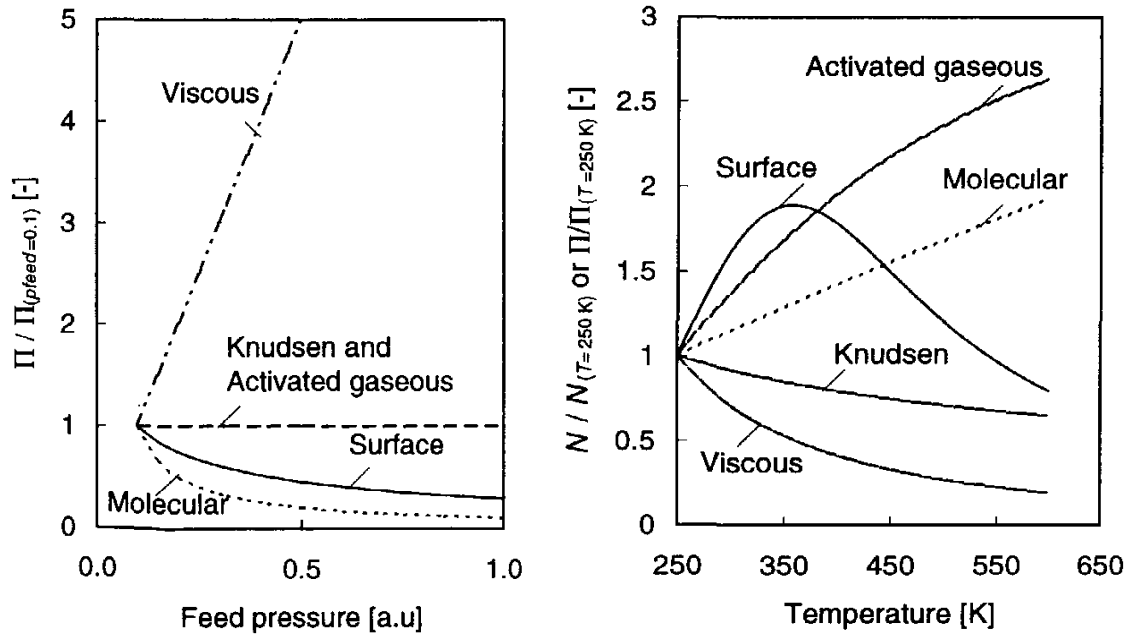
TÉCNICAS CONVENCIONALES	TÉCNICA PRESENTADA
Batch (horas-días)	Más continua (~minutos)
Difícil de escalar	Escalable
Limitado tipo de soportes	Posible uso de sustratos poliméricos
Crecimiento fuera del soporte	Crecimiento adentro del sustrato
Métodos con múltiples pasos	Potencialmente general
Defectos de límites de grano	Menos defectos de límites de grano

Anexo B. Descripción de los diferentes mecanismos de transporte a través de sólidos porosos.

MECANISMO	DESCRIPCIÓN
FLUJO VISCOSO	Las moléculas son muy pequeñas comparado con el tamaño de los poros, la difusión ocurre principalmente a través de colisiones molécula-molécula, y el flujo ocurre cuando un gradiente de presión es aplicado de acuerdo con la ecuación de Poiseuille.
DIFUSIÓN DE KNUDSEN	Las colisiones de las moléculas con la superficie de los poros es más significativa que las colisiones molécula-molécula, lo cual es común en membranas macro y mesoporosas. Existe una selectividad de separación, y los flux son proporcionales al inverso de la raíz cuadrada de los pesos moleculares.
DIFUSIÓN DE SUPERFICIE	Las moléculas tienen un diámetro cinético comparable con el tamaño de poro, por lo cual existe una alta afinidad de las moléculas por la superficie de los poros y son adsorbidas a lo largo de ésta. La separación ocurre debido a la diferencia en la cantidad adsorbida de moléculas de cierta especie.
DIFUSIÓN CAPILAR O MOLECULAR	Es un tipo de difusión de superficie donde uno de los gases es un gas condensable. La formación de una película líquida bloque y previene el flujo del gas no condensable.
DIFUSIÓN CONFIGURACIONAL	Llamada también difusión gaseosa activada, puede ser considerada como difusión de superficie en el límite donde el tamaño de poro llega a ser comparable con el diámetro cinético de las moléculas. La separación está asociada fuertemente con la forma y tamaño de las moléculas y las interacciones entre las moléculas y las paredes de los poros.

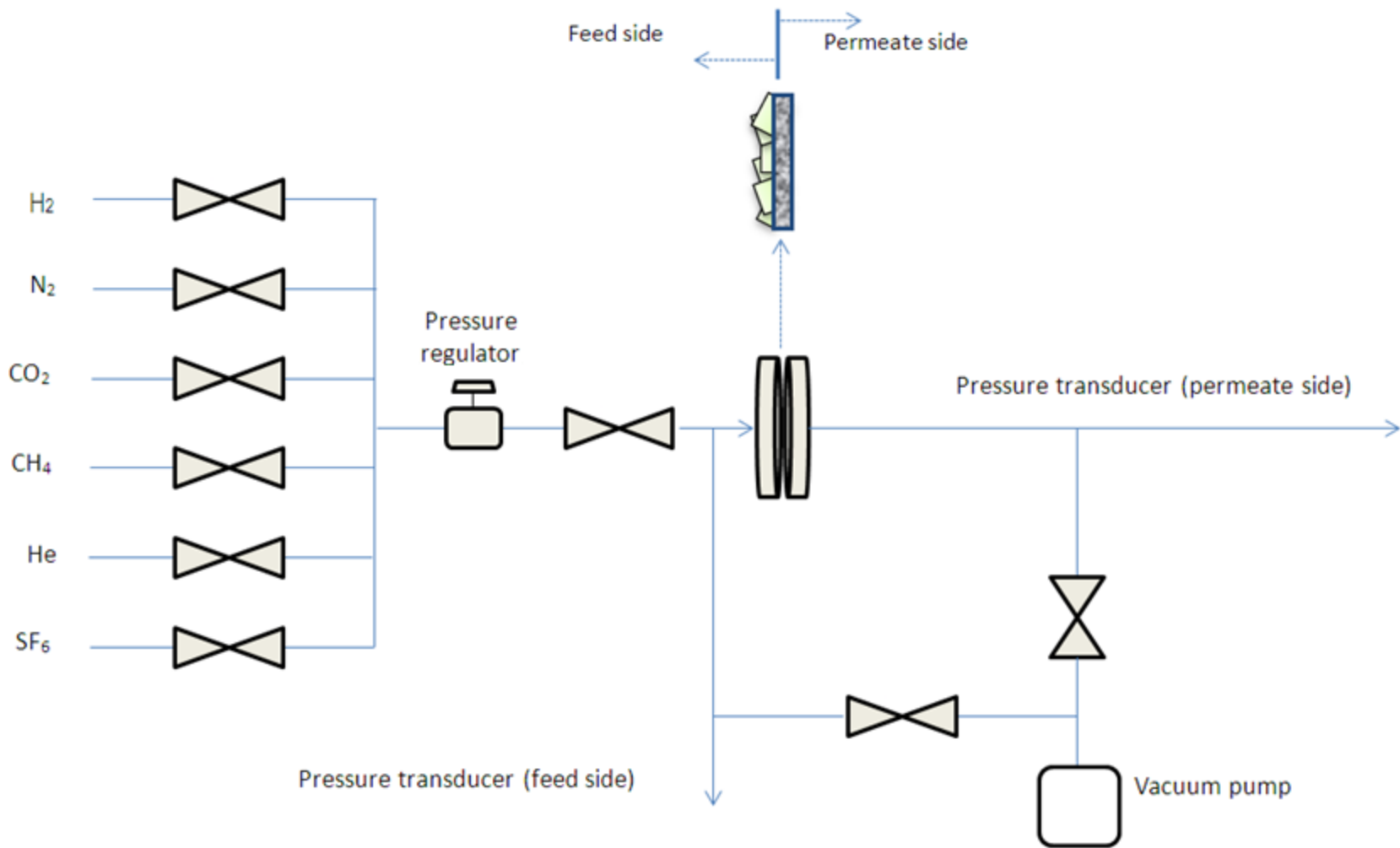
Fuente: Asad, J., Membranes for solubility-based gas separation applications. Chemical Engineering Journal, 112(1-3): p. 219-226, 2005

Anexo C. Representación gráfica de los mecanismos de transporte a través de sólidos porosos

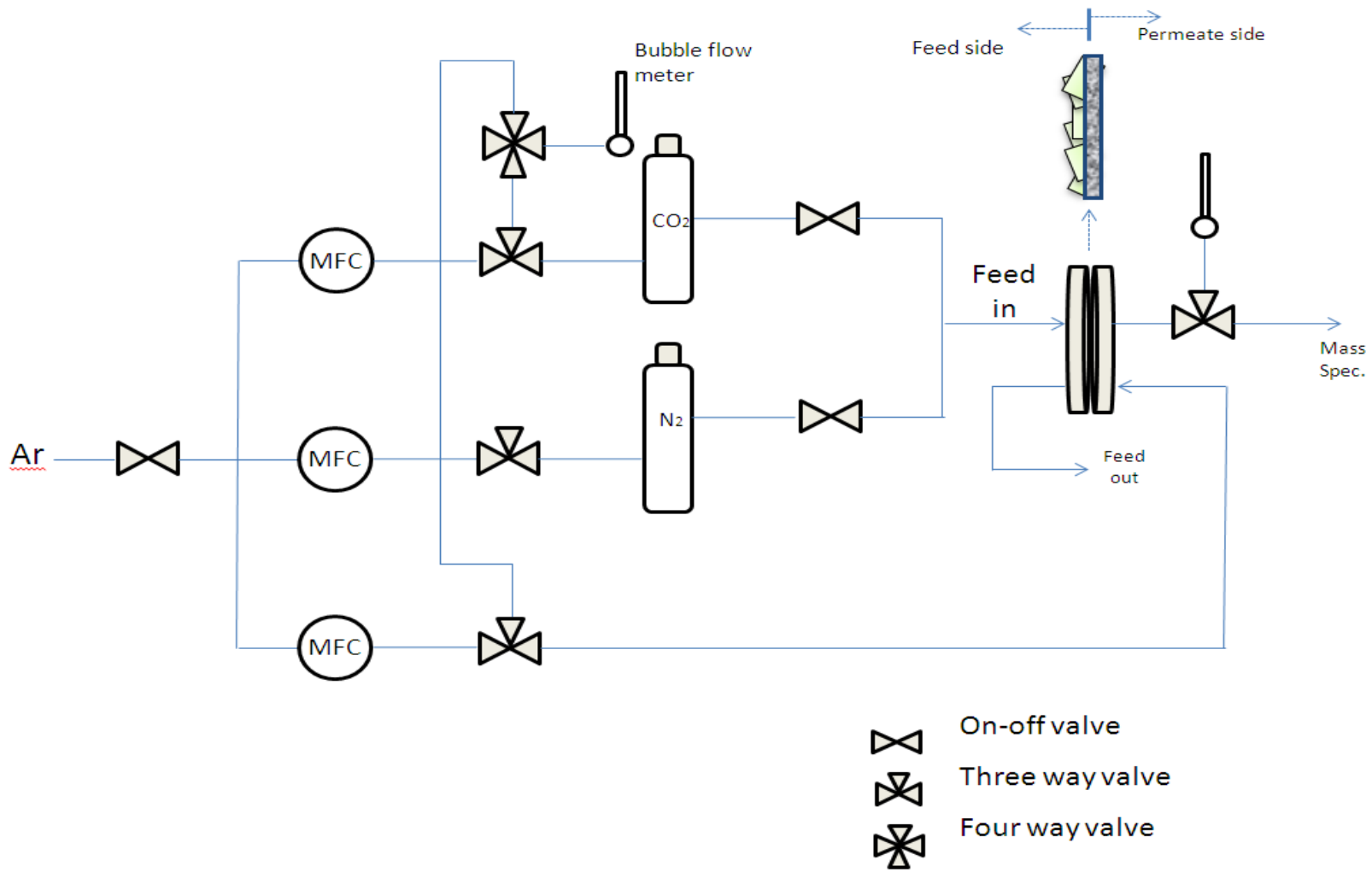


Fuente: Adaptado desde Ref³².

Anexo D. Diagrama de flujo del equipo de difusión de un componente puro



Anexo E. Diagrama de flujo del equipo de difusividad de una mezcla de gases



Anexo F. Proceso de transporte de gases en membranas

La difusión de moléculas de gas a través de una membrana puede ser expresada con la primera ley de Fick:

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

J: flux del gas a través de la membrana

D: coeficiente de difusión

$\left(\frac{dC}{dx} \right)$: gradiente de concentración del gas a través de la membrana

En estado estable, la expresión es:

$$J = D(C_0 - C_1)/L$$

C_0 y C_1 son las concentraciones del gas sobre los extremos inicial y final, respectivamente.

L: espesor de la membrana

La Ley de Henry es: $C = Sp$

S: Constante de solubilidad de Henry

p: presión del gas

La permeabilidad de una membrana está dada como un producto de los coeficientes de difusividad y solubilidad de las especies de gas:

$$\bar{P} = D * S$$

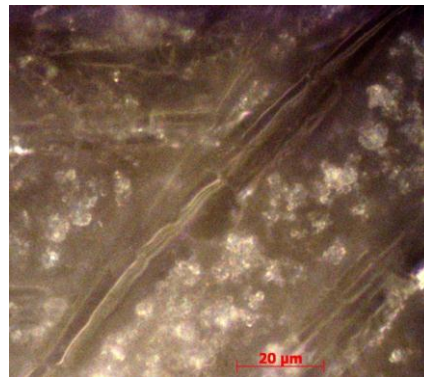
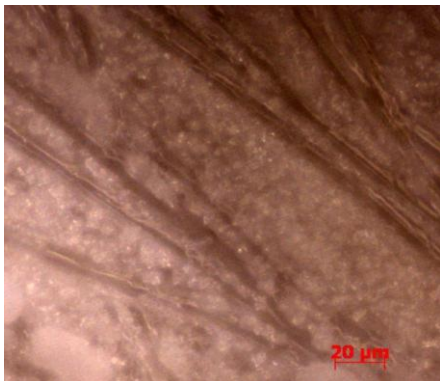
\bar{P} : Permeabilidad del gas en la membrana

De esta manera la ecuación queda: $J = \bar{P}(p_0 - p_1)/L$

La selectividad correspondiente a una membrana puede definirse como la relación de las permeabilidades individuales, con lo cual se puede escribir en términos de difusividad y solubilidad como factores determinantes de la separación²⁹.

$$\alpha_{a/b} = \bar{P}_a / \bar{P}_b = D_a / D_b * S_a / S_b$$

Anexo G. Segundas fases formadas en la membrana ZIF-8 sintetizada usando la relación de precursores 1:6:5:360



Anexo H. Ponencia "Rapid Synthesis of Metal-Organic Framework (MOF) Membranes for Gas Separations"

Rapid Synthesis of Metal-Organic Framework (MOF) Membranes for Gas Separations

Miral N. Shah, Mariel Gonzalez and Hae-Kwon Jeong, Chemical Engineering, Texas

A & M University, College Station, TX

Abstract Text:

Metal Organic Frameworks (MOFs) form a class of hybrid organic-inorganic nanoporous materials with tunable microporous channels and tailorable physical/chemical properties, which make them attractive for gas separation membrane applications.¹ Conventional MOF membrane fabrication techniques such as *in situ* and secondary (seeded) growth, borrowed from zeolite membrane community, face similar challenges as zeolite membranes: high cost of manufacturing, scalability and reproducibility.² Since the chemistry of MOFs is fundamentally different from zeolites (co-ordination vs covalent chemistry), a fundamentally different approach that can overcome the above mentioned challenges, can be possible for MOF membrane fabrication.

In this talk, we would like to present an unconventional approach that enables rapid synthesis of MOF membranes. This technique provides a scalable and reproducible method for commercialization of MOF membranes using existing infrastructure. Also, this method yields membranes with improved microstructure as compared to conventional techniques. We will demonstrate this novel method by synthesizing membranes of two prototypical MOFs, HKUST-1 and ZIF-8. Microstructure as well as gas permeation performance of these MOF membranes will be discussed and compared with conventionally synthesized membranes.³

1. (a) Shah, M.; McCarthy, M. C.; Sachdeva, S.; Lee, A. K.; Jeong, H.-K., Current Status of Metal-Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *51* (5), 2179-2199; (b) Pan, Y.; Li, T.; Lestari, G.; Lai, Z., Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes. *J. Membr. Sci.* **2012**, *390-391*(0), 93-98.

2. (a) Gascon, J.; Kapteijn, F., Metal-Organic Framework Membranes-High Potential, Bright Future? *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49* (9), 1530-1532; (b) Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G., Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (10), 4638-4663; (c) Coronas, J.; Santamaria, J., Separations using zeolite membranes. *Separation and Purification Methods* **1999**, *28*(2), 127-177.

3. (a) McCarthy, M. C.; Guerrero, V. V.; Barnett, G.; Jeong, H. K., Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructure. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14636-14641; (b) Guerrero, V. V.; Yoo, Y.; McCarthy, M. C.; Jeong, H. K., HKUST-1 Membranes on Porous Supports using Secondary Growth. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3938-3943.