



Universidad
Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

CAPTURA DE CO₂ EN MEZCLAS DE PRE-
COMBUISTIÓN MEDIANTE MEMBRANAS MIXTAS
DE POLÍMERO-MOF.

Autor

Adrián Veiga Redondo

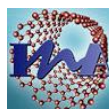
Director

Dr. Joaquín Coronas Ceresuela

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Zaragoza, Junio 2015



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza



Instituto
de Nanociencia
de Aragón





DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D^a. ADRIÁN VEIGA REDONDO

con nº de DNI 73135773 M en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo

de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la

Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)

GRADO, (Título del Trabajo)

CAPTURA DE CO2 EN MEZCLAS DE PRE-COMBUSTIÓN MEDIANTE MEMBRANAS

MEXTAS DE POLÍMERO-MOF

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 24 de Junio de 2015

Fdo: Adrián Veiga Redondo

A Joaquín y Carlos por su gran labor en la dirección y a Javier por su gran paciencia, ayuda y dedicación.

RESUMEN

La investigación realizada como Trabajo Fin de Grado del Grado en Ingeniería Química en la Universidad de Zaragoza, se resume en la memoria de “Captura de CO₂ en mezclas de pre-combustión mediante membranas mixtas de polímero-MOF”. Las tareas de investigación se han desarrollado en los laboratorios del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), dentro del grupo Catálisis, Separaciones moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG) que posee el Departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo principal de este trabajo es la fabricación de membranas densas autosoportadas selectivas a la permeación de la mezcla gaseosa H₂/CO₂. Los materiales elegidos para este propósito ha sido los MOFs (*metal organic frameworks*) ZIF-8 (*zeolitic imidazolate framework-8*) y MIL-140A. Estos MOFs presentan una estructura cristalina microporosa con aperturas de poros de 0,34 y 0,38 nm respectivamente, lo que los hace unos materiales propicios para la separación de dichos gases por un mecanismo de tamizado molecular. En cuanto a la matriz polimérica, se ha elegido polibencilimidazol (PBI), un polímero con propiedades también ventajosas en la separación de esta mezcla gaseosa. La combinación de los MOFs (o de, en general, otros rellenos) y los polímeros da lugar a las llamadas membranas de matriz mixta (*mixed matrix membranes*, MMMs).

Las membranas se han caracterizado posteriormente mediante las técnicas analíticas más adecuadas (SEM, XRD, TGA, FTIR, DSC) y mediante ensayos de separación de una mezcla gaseosa equimolar de H₂ y CO₂ a distintas presiones de alimentación y temperaturas.

El tratamiento térmico a 130 °C era necesario para la activación de las membranas. Superar este valor, hubiera supuesto podía volver a las membranas frágiles y difíciles de procesar.

El aumento de la temperatura ha tenido un efecto favorable sobre la separación de gases, mejorando el rendimiento de las MMMs, mientras que el aumento de la presión resultó desfavorable para la selectividad H₂/CO₂ y no tenía prácticamente ningún efecto sobre la permeabilidad.

Finalmente se han comparado los resultados obtenidos para cada MOF y se han conseguido unos resultados de permeoselectividad positivos, especialmente con las membranas de ZIF-8 llegando a alcanzarse una permeabilidad de 447 Barrer junto con una selectividad H₂/CO₂ de 7,2.

Índice

1	Introducción	5
1.1	Antecedentes del proyecto.....	5
1.2	Estado del arte	8
1.3	Descripción del proyecto	10
1.4	Objetivos	11
2	Sistema experimental	13
2.1	Síntesis de ZIF-8 nanométrico	13
2.2	Preparación de membranas	13
2.3	Caracterización	15
2.3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	15
2.3.2	Difracción de rayos-X (XRD).....	16
2.3.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	16
2.3.4	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	16
2.3.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	16
2.4	Medidas de separación de gases.....	17
3	Resultados experimentales y discusión.	21
3.1	Caracterización de las membranas preparadas.....	21
3.1.1	Resultados de microscopía electrónica (SEM).	21
3.1.2	Resultados de difracción de rayos-X (XRD)	23
3.1.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	25
3.1.4	Resultados de análisis termogravimétrico	27
3.2	Resultados de medidas de permeación de las membranas	30
3.2.1	Estudio del efecto de la temperatura en el proceso de separación H ₂ /CO ₂ 31	
3.2.2	Estudio del efecto de la presión en el proceso de separación H ₂ /CO ₂ ...	34
3.2.3	Comparación entre MMMs de MIL-140A seco/húmedo.....	35
3.3	Resumen general de resultados	36
4	Conclusiones y trabajo futuro	41
5	Bibliografía.....	43
6	Anexos.....	45
6.1	Propiedades físicas del polímero-PBI	45
6.2	Información sobre los MOFs utilizados como relleno de las MMMs	47
6.2.1	MIL-140A.....	48

6.2.2	ZIF-8.....	49
6.3	Tabla de reactivos utilizados	51
6.3.1	Sólidos	51
6.3.2	Líquidos.....	51
6.3.3	Gases.....	52
6.4	Técnicas instrumentales.....	53
6.4.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	53
6.4.2	Difracción de rayos-x (XRD)	55
6.4.3	Análisis termogravimétrico (TGA)	56
6.4.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	56
6.4.5	Calorimetría de barrido (DSC)	58
6.5	Medición de carga real de las MMMs.....	61
6.6	Resultados de permeación de MMMs.....	63
6.7	Índice de figuras y tablas.....	65
6.8	Bibliografía de los anexos	69

1 Introducción

1.1 Antecedentes del proyecto

El dióxido de carbono (CO₂) es uno de los gases que componen la tropósfera (la capa de la atmósfera más próxima a la Tierra) en baja proporción, actualmente con una concentración de 350 ppm, aproximadamente 0,032%, a nivel del mar. A pesar de que el CO₂ es uno de los gases minoritarios en la atmósfera su contribución al efecto invernadero es clara, como han demostrado diferentes investigaciones científicas. Por otra parte, aunque no es el gas con el mayor efecto invernadero, ya que otros gases como el metano y el vapor de agua poseen capacidades de absorción mucho mayores, es el gas de este tipo con mayor cantidad de emisiones atmosféricas. ¹

El creciente aumento de su concentración en la atmósfera desde la Primera Revolución Industrial es una de las principales preocupaciones medioambientales en la actualidad ya que está directamente relacionado con el cambio climático. Según el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), de continuar con esta evolución en las emisiones de CO₂ a la atmósfera, se podría alcanzar para el año 2100 una concentración de hasta casi 1000 ppm, como puede apreciarse en la figura 1.

Este hecho, unido con la necesidad de cumplir con los protocolos de Kioto ha provocado que muchos investigadores hayan centrado sus esfuerzos en el desarrollo de nuevas técnicas de reducción de emisiones de CO₂.

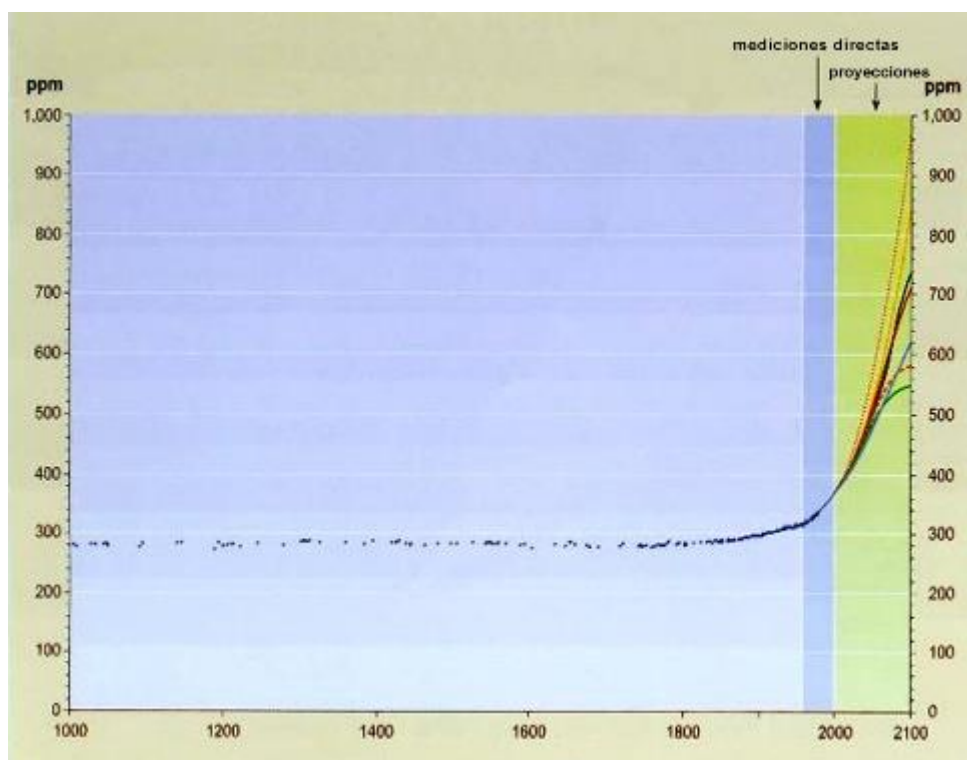


Figura 1 Evolución de la concentración de CO₂ en la atmósfera con el tiempo. ²

Las fuentes de emisión de este gas son variadas. El CO₂ procede principalmente de emisiones de tipo natural, debido a la respiración celular, las erupciones volcánicas y los incendios forestales. Sin embargo, también existen emisiones de CO₂ de origen antropogénico debidas principalmente a la quema de combustibles fósiles. Las plantas de producción de energía que utilizan ese tipo de combustible son las que más emisiones generan y sobre las que resultaría más fácil poder actuar.

Con el fin de cumplir con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂ se han desarrollado tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC).³ Estas tecnologías se pueden dividir en tres grupos en función de la etapa del proceso de combustión en el que se actúe, según puede observarse en la figura 2. ⁴

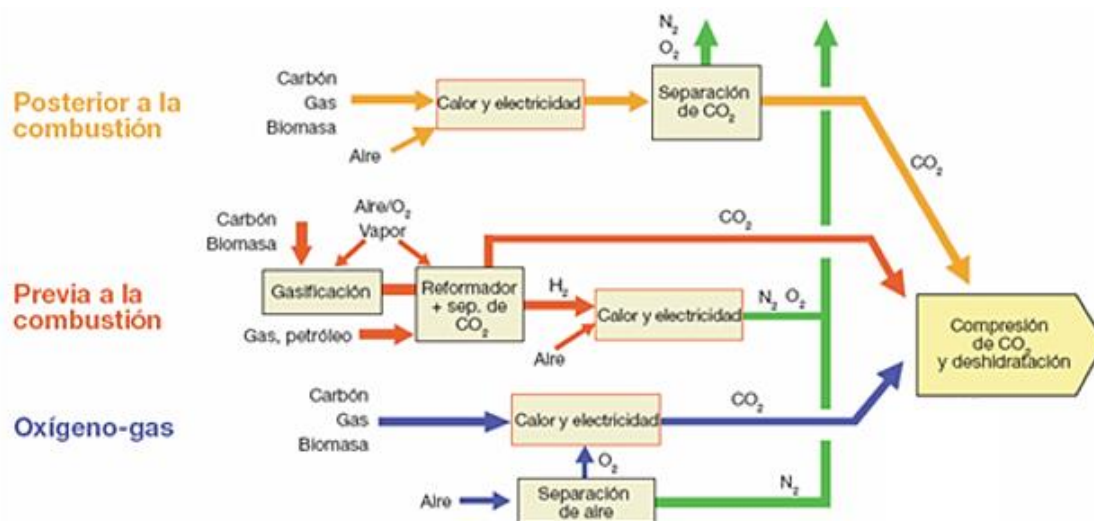


Figura 2 Clasificación esquemática de las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂.⁵

- **Poscombustión.** En la captura por poscombustión se usa un medio químico (principalmente geles de aminas), el cual se pone en contacto con la corriente de gases de salida provenientes de la combustión. Dicho líquido reacciona con el CO₂, absorbiéndolo químicamente y separándolo de la corriente. En otra etapa paralela se produce la reacción inversa, es decir, se libera el CO₂ ya concentrado, para que de esta forma el absorbente ya regenerado esté disponible para reaccionar de nuevo con el CO₂. Los principales inconvenientes de este método se derivan de las condiciones de la corriente de gases de escape, ya que al presentar un gran volumen, baja presión y presencia de impurezas y contaminantes, requiere una elevada inversión económica en equipos de gran tamaño. Por otra parte, la baja concentración de CO₂ en estos gases hace imprescindible el uso de sistemas de separación de alta eficiencia, por lo que el requerimiento energético es elevado.³

- **Precombustión.** La captura en pre combustión consiste en convertir el combustible, mediante un proceso de gasificación, en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Posteriormente se lleva a cabo una reacción de conversión para transformar el CO en CO₂, el cual se puede separar mediante diversas tecnologías disponibles, como por ejemplo la adsorción física o la destilación criogénica, previamente a la producción de electricidad. Este método de captura permite producir un combustible (hidrógeno) libre de carbono para su uso en calderas, turbinas, pilas de combustible, etc. Además, a priori este método presenta varias ventajas frente al de poscombustión, como que el CO₂ se separa

de una corriente de gases de menor volumen, a una mayor presión y con una concentración en CO₂ más elevada. Sin embargo, la etapa de procesamiento del combustible supone su mayor inconveniente.³

- **Oxi-combustión.** El proceso de oxi-combustión consiste en llevar a cabo la combustión con oxígeno puro o enriquecido en lugar de aire, de modo que los gases de escape contienen fundamentalmente CO₂ y agua, libres de nitrógeno, facilitado la separación del CO₂ al obtenerse una corriente mucho más concentrada. Los inconvenientes de este método estriban en el alto coste de producción de oxígeno y en la necesidad de recircular grandes cantidades de gases de escape para mantener la temperatura de combustión. Se puede decir que en realidad es un tipo de poscombustión, ya que la separación del CO₂ se realiza después de la producción de electricidad.³

1.2 Estado del arte

La purificación de la corriente de H₂/CO₂ que se genera al final de un proceso de gasificación es esencial para sus posteriores aplicaciones, esta purificación puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos de separación, como la adsorción física, destilación criogénica o separación mediante membranas. La separación mediante membranas es una de las alternativas más prometedoras, por su alta eficiencia energética, su alto rendimiento en unidades pequeñas⁴ y su simplicidad de operación. Sin embargo, a su vez supone un gran reto, ya que las moléculas a separar poseen un diámetro cinético similar (0,29 y 0,33 nm para H₂ y CO₂ respectivamente).⁶

El mecanismo de transporte de un gas a través de una membrana consiste en la disolución del gas en el polímero, seguido por su difusión interna (mecanismo de disolución-difusión). La separación de dos gases (i,j) mediante una membrana queda definida por dos parámetros: selectividad ($\alpha_{i,j}$) del componente i respecto al componente j y la permeabilidad del componente i (P_i).

La permeabilidad se calcula dividiendo el caudal de gas (Q_i) con el espesor (b) y área de la membrana (A) y el gradiente de presión parcial a través de ella (ΔP_i), como puede observarse en la ecuación 1. La permeabilidad indica la cantidad de gas que es capaz de fluir a través de la membrana.

Ecuación 1:
$$P_i = \frac{Q_i \cdot b}{\Delta P_i \cdot A}$$

Las unidades de permeabilidad en membranas de tipo polimérico se miden en Barrer, ver ecuación 2.

$$\text{Ecuación 2: } \text{Barrer} = 1 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}}$$

La permeabilidad (P_i ó P_j), a su vez, puede calcularse como el producto de un coeficiente de difusión efectivo (D_i) y un cociente de adsorción efectivo (S_i) ver ecuación 3.

$$\text{Ecuación 3: } P_i = D_i \cdot S_i$$

La permeabilidad en las membranas crece con la carga debido a que la permeabilidad de cada gas puede relacionarse con la temperatura a través de la ecuación de Van't Hoff-Arrhenius como puede verse en la ecuación 4.

$$\text{Ecuación 4: } P = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{ap}}{RT}\right)$$

Donde la P es la permeabilidad del gas, P_0 es el coeficiente pre-exponencial, E_{ap} es la energía de activación aparente del proceso de permeación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Finalmente, la capacidad de una membrana para separar dos componentes (i, j) de una mezcla gaseosa se puede determinar mediante la selectividad ideal ($\alpha^*_{i,j}$) que se calcula como el cociente entre las permeabilidades individuales y es una medida de la eficacia de la separación (ver ecuación 5). Cuando la selectividad se calcula a partir de las permeabilidades medidas al alimentar una mezcla a la membrana se denomina selectividad real.

$$\text{Ecuación 5: } \alpha^*(i,j) = \frac{P_i}{P_j}$$

1.3 Descripción del proyecto

Las membranas de separación de gases se pueden dividir en dos grandes grupos. Las inorgánicas, que presentan una gran capacidad de separación y una alta estabilidad térmica, pero de coste elevado y difíciles de procesar. Y, por otro lado, las membranas poliméricas, las más utilizadas debido a su facilidad de procesado y resistencia mecánica, pero que tienen una limitación en su capacidad de separación definida por Robeson, ⁶ el aumento de selectividad penaliza la permeabilidad y viceversa. En cuanto a las propiedades mecánicas de las membranas orgánicas destaca la temperatura de transición vítrea, ⁷ a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable.

Una de las soluciones a la limitación en el rendimiento de la separación de las membranas poliméricas consiste en dispersar materiales inorgánicos nanoestructurados porosos en una fase polimérica continua obteniéndose membranas mixtas (del inglés *mixed matrix membranes*—*MMMs*). De entre los materiales de este tipo más empleados actualmente destacan los denominados MOFs (*metal organic frameworks*), unos sólidos híbridos cristalinos que poseen una alta porosidad y superficie específica y son capaces mejorar el rendimiento de la separación de gases de la membrana.

Los polímeros de coordinación microporosos (PCMs, también conocidos como MOFs ó *Metal Organic Frameworks*) son unos sólidos cristalinos híbridos constituidos por *clusters* (grupos) de iones metálicos y *linkers* (ligandos) orgánicos que conforman una red porosa. Dada la gran cantidad de posibles combinaciones entre los diferentes metales y ligandos orgánicos, los MOFs son materiales con gran variedad de tamaños, formas y funciones químicas en los poros. Esto genera un gran rango de posibles aplicaciones, como catálisis ^{8 9}, adsorción de gases ^{10 11}, liberación de fármacos, y por supuesto, separación de gases ¹³

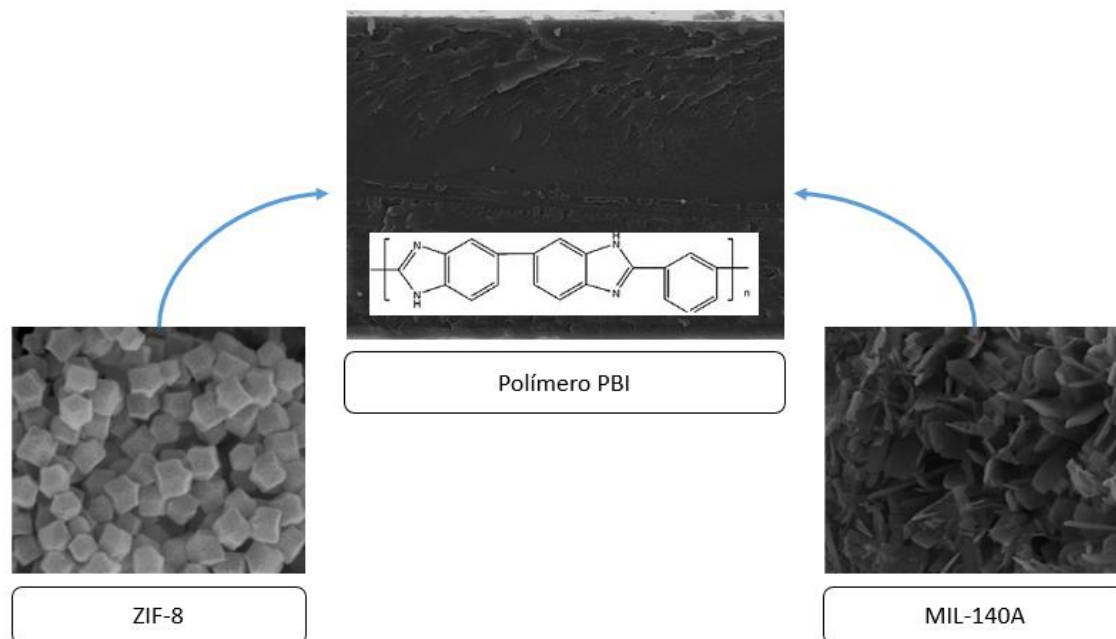


Figura 3 Representación esquemática de la composición de una membrana mixta con PBI como matriz y ZIF-8 o MIL-140A como relleno. ⁶

En el presente proyecto se van a preparar membranas mixtas de MOF/polímero para la separación de mezclas de precombustión H₂/CO₂, como indica de manera esquemática la figura 3. El polímero elegido ha sido el polibenzimidazol (PBI) por su gran eficiencia en la separación H₂/CO₂ y su gran resistencia mecánica y térmica. ⁷ (Ver propiedades detalladas en el anexo 6.1)

Por otro lado, los MOFs a utilizar serán el MIL-140A (preparado por el grupo del Prof Dr. C. Serre del *Institut Lavoisier de Versailles* en una colaboración con este grupo de investigación) y el ZIF-8, detallados en el anexo 6.2, cuya integración en la fase polimérica debería mejorar el rendimiento de las membranas.

1.4 Objetivos

La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas dentro del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Entre ellas se lleva a cabo la síntesis de ZIF-8, la incorporación de dos MOFs diferentes (ZIF-8 y MIL-140A) a una matriz polimérica (PBI) formando membranas mixtas (MMMs) y el estudio de la separación de H₂ mediante el uso de dichas membranas, así como el efecto de la temperatura y la

presión en dicha separación. Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes:

- Síntesis del material de relleno ZIF-8.
- Integración de los MOFs ZIF-8 y MIL-140A, tanto a partir del material en polvo seco (MOF seco) como en forma de suspensión (MOF húmedo), en la fase orgánica continua del polibenzimidazol (PBI) formando membranas mixtas (MMMs) de distintas cargas.
- Caracterización de los MOFs sintetizados y utilizados y de las membranas preparadas mediante diversas técnicas analíticas: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Estudio del efecto de la presión y la temperatura en el rendimiento de la separación de mezclas de precombustión (H₂/CO₂) de las membranas poliméricas puras y mixtas.
- Determinación de las condiciones de operación (presión y temperatura) óptimas para el proceso de separación.
- Comparación entre los dos tipos de relleno y el efecto de su integración (seco/húmedo) en la fase polimérica sobre el rendimiento de las membranas.

2 Sistema experimental

Este apartado del proyecto comprende las síntesis del ZIF-8, el material de relleno de las membranas, y la preparación de membranas mixtas (MMMs) con el polímero polibenzimidazol (PBI), obtenido comercialmente como una disolución del 26 % peso en N,N Dimetilacetamida (DMAc) con un 1% en peso de LiCl como estabilizante. El MOF MIL 140-A fue proporcionado por *Institut Lavoisier de Versailles* (ILV); tanto como polvo sólido seco, como en forma de suspensión en THF (húmedo). Consultar la tabla de reactivos del anexo 6.3 para conocer la información sobre los distintos reactivos utilizados en esta sección.

2.1 Síntesis de ZIF-8 nanométrico

Por una parte se disolvieron 4,8 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (nitrato de zinc hexahidratado) en 100 mL de MeOH (metanol) y 100 mL de H₂O (agua). Por otro lado se disolvieron 10 g de 2-metilimidazol (mlm) en 100mL de MeOH. Ambas disoluciones se mezclaron en un vaso de precipitados a temperatura ambiente y se dejaron agitando durante 2 h. Posteriormente se recogió el sólido por centrifugación y se lavó tres veces con MeOH. El procedimiento se presenta en la figura 4.

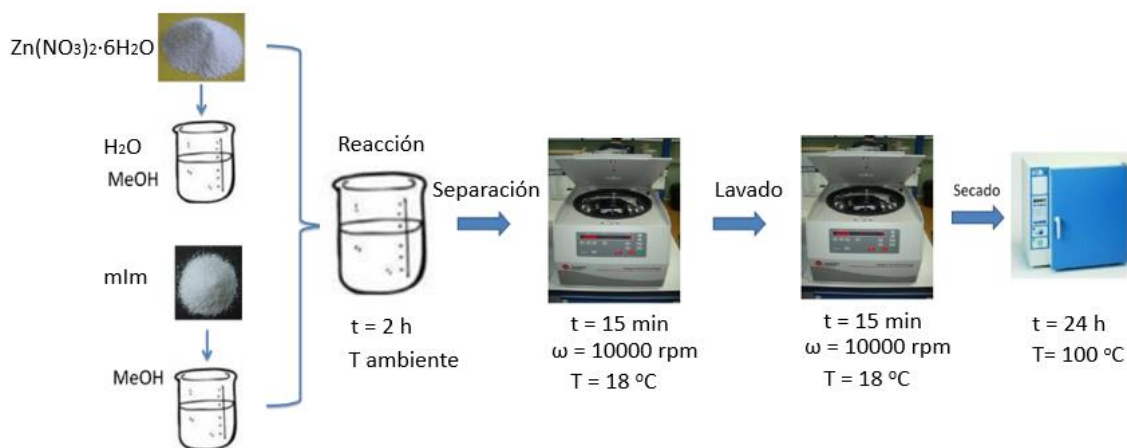


Figura 4 Síntesis del ZIF-8.

2.2 Preparación de membranas

Las MMMs sintetizadas contienen PBI como matriz polimérica y ZIF-8 y MIL-140A (MOFs) como relleno. Para su preparación se comenzó calculando las cantidades de necesarias de MOF y polímero en función de la carga deseada para cada membrana: 10, 16, 20, 25, 32 y 40 % en peso. El primer paso fue dispersar la cantidad necesaria de MOF en DMAc, el disolvente empleado en el proceso de síntesis. Para el caso del ZIF-8 siempre se partió del material en forma de polvo

seco, pero para el MIL 140A, se utilizó tanto material en estado seco como húmedo. Dado que este último venía disperso en THF, se llevaron a cabo 3 intercambios en centrífuga con DMAc para obtener una dispersión del MOF en este último disolvente. Después se añadió la masa calculada de disolución de polímero (previamente diluida al 15 % peso) y se dejó agitando durante 18 h. La disolución resultante se denomina disolución de casting.

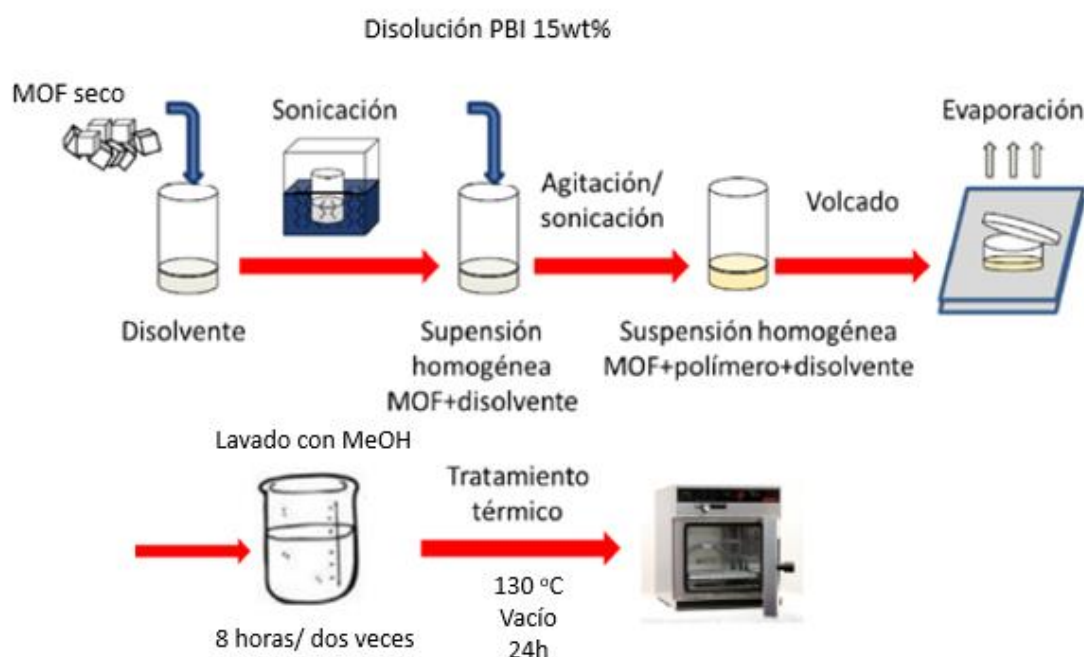


Figura 5 Esquema de la preparación de membranas mixtas utilizando MOF seco.



Figura 6 Esquema de la preparación de membranas mixtas utilizando MOF húmedo.

Posteriormente la disolución se sometió a tres ciclos de agitación-sonicación de 15 min cada uno y se volcó en una placa Petri situada en una estufa a 90 °C dejando evaporar el disolvente lentamente durante 18 h. Para el caso de las membranas de polímero puro el procedimiento seguido fue el mismo pero sin incorporar MOF.

El siguiente paso consistió en el lavado de las membranas con MeOH durante 8 h para eliminar los restos de disolvente alojados en el interior de la membrana así como el LiCl, el estabilizante que está presente en la disolución comercial del polímero. Análogamente, también se lavaron las membranas con agua a 80 °C durante 4h para comparar la eficacia de cada disolvente en el proceso de lavado.

El último paso en la fabricación de este tipo de membranas consistió en un tratamiento térmico en una estufa a vacío durante 24 h a diferentes temperaturas (80, 130 y 200 °C) para comprobar con cuál de ellos se conseguía la activación final de la membrana. Los procedimientos de síntesis con los MOFs en estado seco y húmedo se muestran esquemáticamente en las figuras 5 y 6, respectivamente.

2.3 Caracterización

Con objeto de estudiar la naturaleza tanto de los MOFs como de las membranas utilizadas y preparadas en este proyecto, se emplearon las siguientes técnicas de caracterización durante la realización del mismo:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Difracción de rayos-X (XRD)
- Análisis termogravimétrico (TGA)
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica permitió conocer la morfología de los MOFs así como su distribución a lo largo de la sección transversal de las membranas preparadas. Las imágenes de microscopía de barrido de los MOFs y las membranas se obtuvieron usando un modelo de microscopio de electrones Inspect 50 (FEI), operando a 20 kV. Las secciones transversales de las membranas se prepararon por fractura fría mediante la inmersión en nitrógeno y el recubrimiento utilizado fue platino. (Ver anexo 6.4.1)

2.3.2 Difracción de rayos-X (XRD)

La técnica XRD permitió conocer la cristalinidad de las muestras analizadas. Los espectros de difracción de rayos-X en polvo de los MOFs y las MMMs se obtuvieron usando un difractómetro de rayos-X Max Rigaku con un ánodo de cobre y un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK α ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$), en un rango de $2\theta=2,5^\circ$ a 40° con una velocidad de adquisición de 0,03 %/s. Los espectros obtenidos sirvieron para estudiar de manera cualitativa la integración de los distintos tipos de relleno en la matriz polimérica. (Ver anexo 6.3.2)

2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo utilizando el instrumento Mettler Toledo TGA/STDA 851e. Las muestras (10 mg) se colocaron en crisoles de alúmina de 70 μL que se calentaron en atmósfera de aire de 25 a 900 $^\circ\text{C}$ con una rampa de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta técnica se empleó para determinar la eficacia del lavado y del tratamiento térmico correspondientes al procedimiento de síntesis de las membranas, así como para determinar la carga real de las mismas. (Ver anexo 6.4.3)

2.3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo con un espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70 equipado con un detector DTGS y un accesorio ATR con punta de diamante Golden Gate. Los espectros se realizaron con un promedio de 40 escaneos en el rango de número de onda 4000-600 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} . Esta técnica permitió conocer la naturaleza de los enlaces químicos presentes en la estructura de los MOFs y las membranas. Los espectros obtenidos sirvieron, al igual que en el caso de los difractogramas de rayos X, para estudiar de manera cualitativa la integración de los distintos tipos de relleno en la matriz polimérica. (Ver anexo 6.4.4)

2.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con objeto de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de las distintas membranas preparadas se llevaron a cabo ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El equipo empleado fue un instrumento Mettler Toledo DSC822e. Aproximadamente se transfirieron muestras de membrana (10-15 mg) a unos recipientes de aluminio de 40 μ L con tapa y se cierran herméticamente. Las muestras se midieron desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Este método se ejecutó dos veces consecutivas para cada una de las muestras. La Tg se tomó como punto medio de la pendiente de transición en las curvas de DSC medidas en la segunda ejecución del método. (Ver anexo 6.4.5)

2.4 Medidas de separación de gases

Los análisis de permeabilidad de la mezcla H₂/CO₂ se realizaron para MMMs basadas en PBI con cargas de ZIF-8 del 10, 18, 20, 32 y 40% en peso, de MIL-140A seco del 10, 16 y 25% en peso y de MIL-140A húmedo del 16 y 18% en peso para la comparación. El grosor de las membranas se midió utilizando un micrómetro digital con un rango de medida de 0 a 30 mm y una precisión de ± 1 μ m. Se midieron hasta nueve puntos distribuidos por la superficie de la membrana y se realizó la media aritmética de las medidas para el cálculo del espesor de las membranas. Para los análisis de permeación se cortaron círculos con una superficie de 15,2 cm².

Las membranas se introdujeron en un módulo que consistía en dos piezas de acero inoxidable y un soporte macroporoso 316LSS (de Mott Corp.) con un tamaño de poro nominal de 20 μ m, sujetas con dos juntas tóricas de silicona como puede apreciarse en la figura 7.

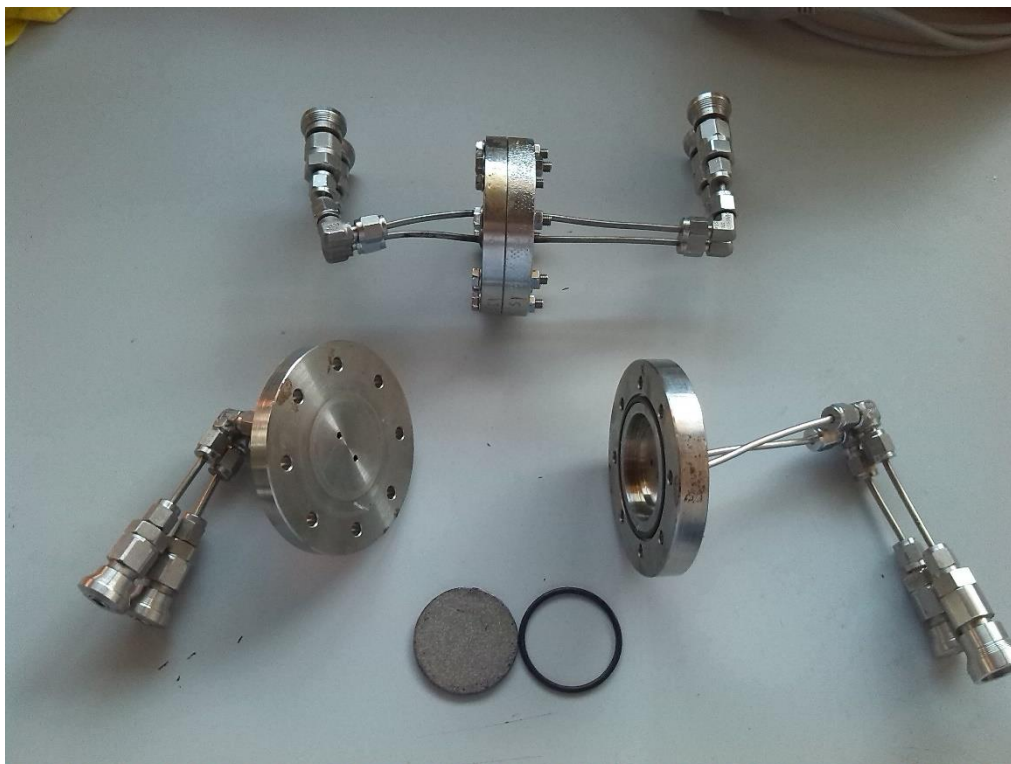


Figura 7 Módulo de acero inoxidable utilizado para la separación de una mezcla gaseosa de H₂/CO₂.

El módulo de permeación se colocó en una estufa UNE 200 Memmert para controlar la temperatura del experimento. Las medidas de separación de gases se llevaron a cabo alimentando una mezcla equimolar H₂/CO₂ (90/90 cm³ (STP)/min) en el lado de la alimentación mediante dos controladores másicos Alicat Scientific MC-100CCM-D a diferentes presiones (3, 4, 5 y 6 bar), mientras que en el lado de permeado se barría con un flujo de Ar de 2 cm³ (STP)/min para las medidas a 150 °C y 180°C y de 1 cm³ (STP)/min para la temperatura de 70 °C mediante un controlador másico Alicat Scientific MC-5CCM-D a 124 kPa. Las concentraciones de H₂ y CO₂ en el gas de salida se analizaron utilizando un microcromatógrafo Angilent 3000A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La permeabilidad se calculó en unidades de Barrer una vez alcanzado el estado estacionario en el gas de salida (en torno a 3 h) y la selectividad se calculó como el cociente entre la permeabilidad del H₂ y del CO₂. Se puede ver un esquema de la planta de permeación en la figura 8.



Figura 8 Planta de separación de gases.

3 Resultados experimentales y discusión.

3.1 Caracterización de las membranas preparadas.

La caracterización presentada en este apartado se han realizado con el fin de determinar la interacción entre la matriz (PBI) y el relleno (MOF) siguiendo los procedimientos experimentales descritos en el apartado 2.3.

3.1.1 Resultados de microscopía electrónica (SEM).

Se prepararon membranas mixtas de PBI con MIL-140A como relleno a diferentes cargas nominales de 10, 18 y 25 % en peso de MOF. Las cargas reales (12,0; 18,0 y 24,8% en peso de MOF) se obtuvieron mediante análisis termogravimétrico (TGA) según el procedimiento descrito en el apartado 2.3.3 y calculadas según el anexo 6.5. Además, con objeto solucionar los posibles problemas de aglomeración derivados de la última etapa de secado durante la síntesis del MOF, se fabricaron también membranas con cargas nominales del 16 y 18% en peso (cargas reales de 15,9 y 18,4 %peso) con el MOF en estado húmedo (sin haber sido sometido a esta etapa de secado).

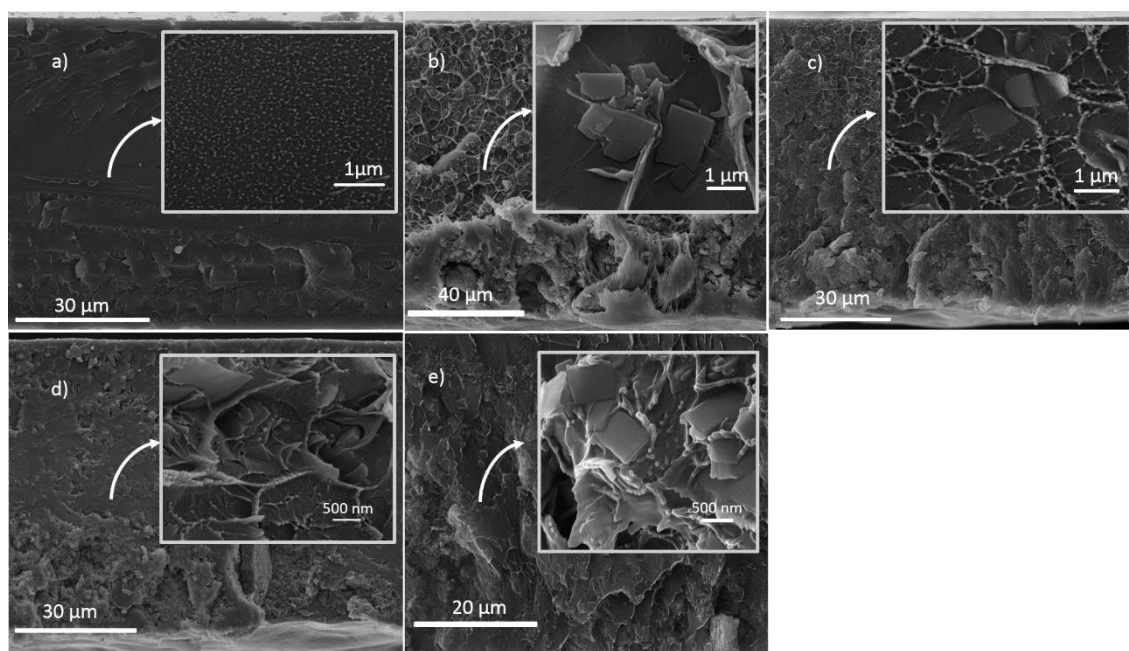


Figura 9 Imágenes SEM de la sección transversal de MMMs de MIL-140A/PBI como relleno, (a) PBI puro (b) 10% en peso, (c) 18% en peso, (d) 25% en peso y (e) 18% húmedo en peso.

Las imágenes de SEM de la sección transversal de las membranas preparadas se tomaron mediante el procedimiento descrito en el apartado 2.3.1. Las correspondientes a las MMMs con cargas de 10, 16, 18, 25 % en peso de MIL-140A se muestran junto a la de polímero puro en la figura 9, donde además las

láminas rectangulares de MIL-140A se distinguen claramente. La interacción polímero-MOF no es la mejor posible debido a una falta de adhesión matriz-relleno (sombra entre las láminas de MIL-140A y el polímero). Como se puede apreciar en la figura 9, esta interacción mejora al añadir el relleno en estado húmedo (figura 9 e) respecto a utilizar el MOF seco (figura 9 b) debido al carácter hidrófilo del MOF y a que desaparecen los problemas de agregación del MOF derivados de la etapa de secado. Las imágenes de SEM revelan una dispersión homogénea del relleno en la matriz polimérica y que la orientación de las láminas es aleatoria, ya que no están ordenadas en ninguna dirección concreta.

Las membranas mixtas de PBI con ZIF-8 como relleno se prepararon análogamente a las de MIL-140A con cargas nominales de 10, 18, 20, 32 y 40 % en peso (cargas reales de 12,5; 18,2; 21,7; 32,4 y 41,1 respectivamente, ver anexo 6.6), pero únicamente con el MOF en estado seco.

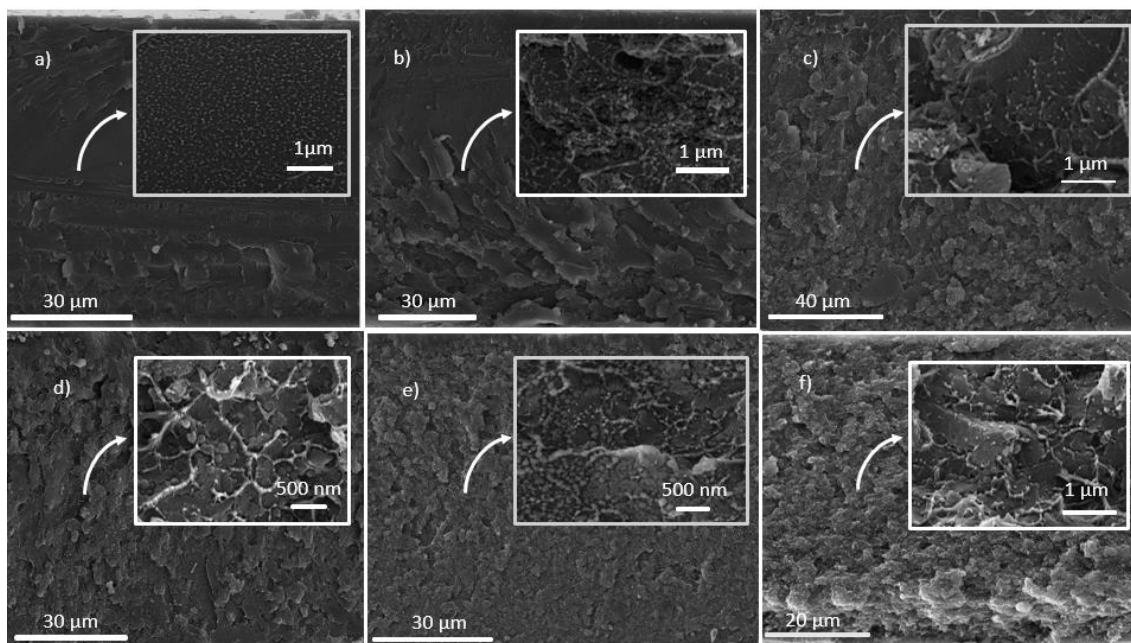


Figura 10 Imágenes SEM de la sección transversal de MMMs de ZIF-8/PBI como relleno, (a) PBI puro (b) 10% en peso, (c) 16% en peso, (d) 20% en peso, (e) 32% en peso y (f) 40% en peso.

Las imágenes del SEM muestran una dispersión homogénea del relleno en la matriz de PBI. Como puede apreciarse en la figura 10 no existen espacios vacíos entre el polímero y el MOF lo que implica una buena integración del relleno en la fase polimérica.

Cabe destacar como al aumentar la carga de las membranas, la morfología del ZIF-8 cambia formando además agregados de cristales del mismo tamaño formando en conjunto uno de mayores dimensiones. Este cambio podría

explicarse a partir de un proceso de recristalización durante la preparación de las membranas, cuando el MOF forma una suspensión con la disolución del polímero, debido a una interacción entre los grupos imidazol presentes en la estructura del PBI y en los ligandos del ZIF-8.

3.1.2 Resultados de difracción de rayos-X (XRD)

Para estudiar la cristalinidad del MOF en la membrana se realizaron ensayos de difracción de rayos-X según el procedimiento descrito en el apartado 2.3.2. Estos ensayos se llevaron a cabo tanto con las diferentes membranas preparadas como con los materiales de relleno y los resultados, es decir, los correspondientes espectros, se recogen en las figuras 11 y 12.

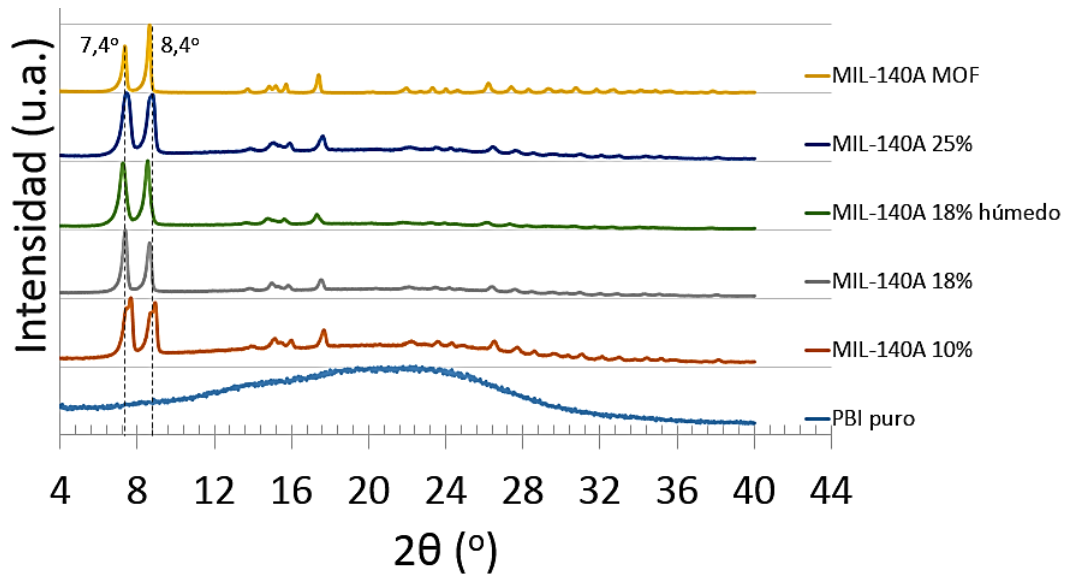


Figura 11 Espectros XRD para membranas MIL-140A/PBI con cargas del 10%, 18%, 18% húmedo, 25% en peso y MOF puro.

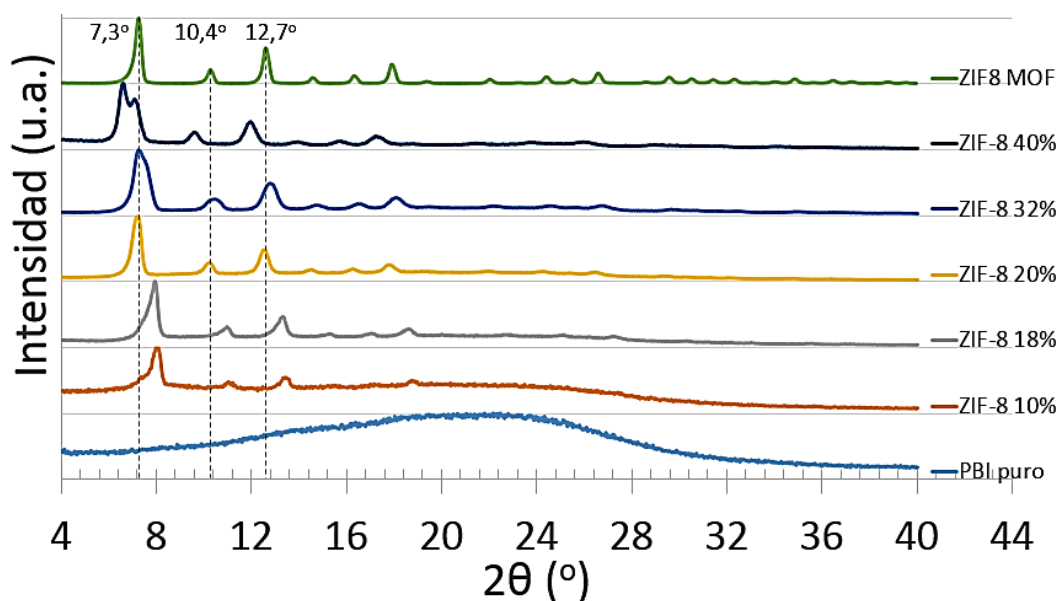


Figura 12 Espectros de XRD para membranas de ZIF-8 con cargas de 10%, 18%, 20%, 32%, 40% en peso y MOF puro.

La membrana de polímero puro presenta una banda amorfa en todo el rango de medición, como era de esperar porque el polímero PBI carece de cristalinidad.

En el caso de las MMMs de MIL-140A puede apreciarse claramente la presencia de este MOF en cada una de las membranas de diferente carga al destacar los picos característicos de este material a 7,4 ° y 8,4 ° asegurando que el material de relleno es efectivamente MIL-140A y ha permanecido inalterado durante todo el proceso de preparación de la membrana, como se aprecia en la figura 11.

Para las MMMs de ZIF-8 se observa en las membranas de diferentes cargas los picos a 7,3 °, 10,4 ° y 12,7 °, los más destacados en espectro del ZIF-8, que indican que dicho material es el relleno, como se puede ver en la figura 12. No obstante, cabe destacar como los picos de las MMMs, en el diagrama intensidad frente a 2θ de este material, se desplazan y no coinciden perfectamente con los que muestra el MOF solo. Esto podría ser debido al cambio en la morfología en el ZIF-8 de relleno tal y como se ha descrito en el apartado 3.1, lo que podría conllevar a cambios en su cristalinidad que se manifiestan adelantando o retrasando la aparición de los picos de difracción característicos del ZIF-8. Alternativamente, parte del ligando constituye el ZIF-8 (2-metilimidazol) podría haberse “intercambiado” por el benzilimidazol. Este es el monómero del PBI y a su vez el ligando de otro ZIF, el ZIF-11 que se sintetiza también con Zn. En suma ZIF-8 y ZIF-11 son químicamente análogos y tal intercambio podría haber

producido una mezcla de fases que daría lugar a los desplazamientos observados. Es obvio que esto requeriría de un estudio más profundo, lo que está fuera del alcance del presente TFG.

3.1.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Con objeto de completar la caracterización respecto a la integración del MOF en la matriz polimérica se realizaron los ensayos cualitativos de espectroscopia infrarroja (FTIR) mediante la técnica explicada en el apartado 2.3.1 con las MMMs basadas en PBI de MIL-140A y ZIF-8, las membranas de PBI puro y los MOFs en polvo. Los espectros se muestran en las figuras 13 y 14.

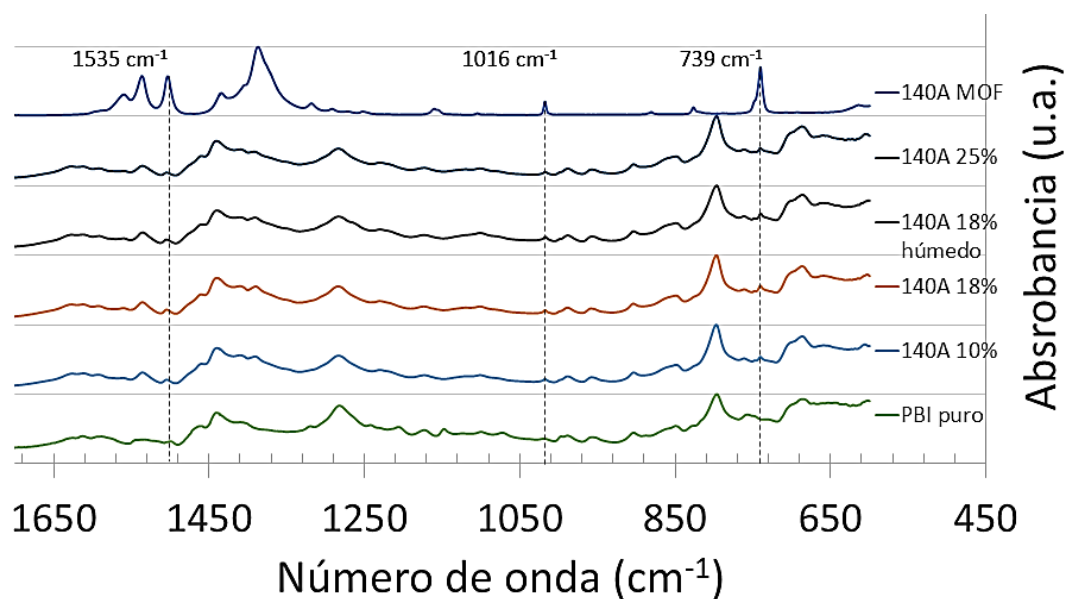


Figura 13 Espectros ATR-FTIR de las membranas mixtas con MIL-140A como relleno con cargas de: 10%, 18% (seco), 18% (húmedo), 25% en peso, PBI puro y MIL-140A.

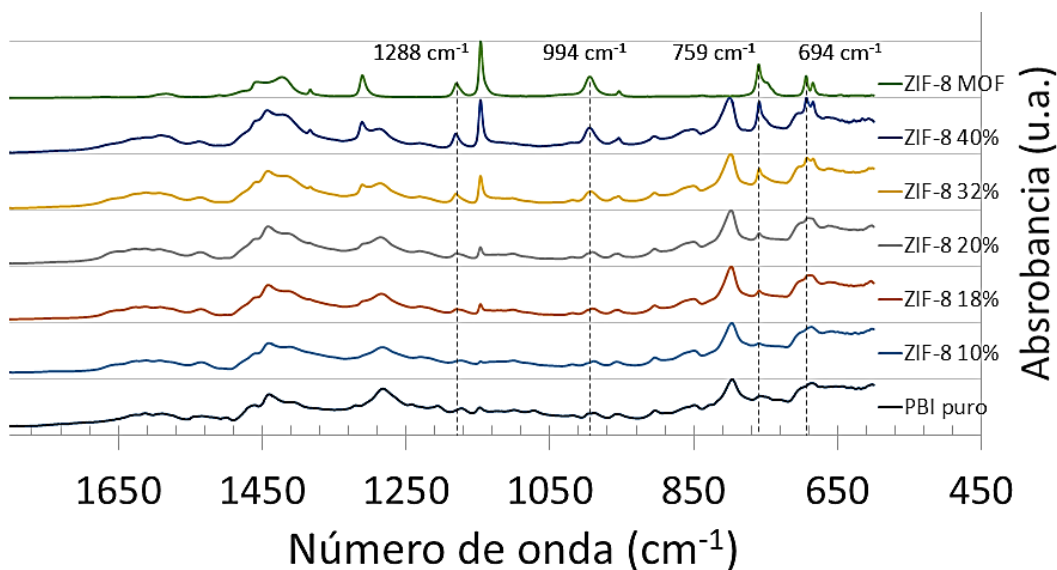


Figura 14 Espectros ATR-FTIR de las membranas mixtas con ZIF-8 como relleno con cargas de: 10%, 18%, 20%, 32%, 40% en peso, PBI puro y ZIF-8.

Se observa que las bandas características del espectro de la matriz (PBI) aparecen en cada una de las muestras demostrando que la estructura del polímero no se ve afectada al introducir ninguno de los rellenos. Lo que sí aparecen son nuevas bandas fruto de esta integración que completan el espectro de las MMMs.

En los espectros referentes a las membranas mixtas de MIL-140A (figura 13) se aprecia un ligero aumento de la altura de los picos característicos de este material (números de onda de 1535, 1016 y 739 cm⁻¹) a medida que la carga aumenta, indicando que efectivamente la cantidad de MOF incorporada es mayor.

Respecto a las membranas mixtas con ZIF-8 como relleno (figura 14) la altura de los picos en las longitudes de onda características del ZIF-8 crece también a medida que la carga aumenta. El número de onda de 1288 cm⁻¹ corresponde a la vibración del anillo de imidazol, el de 1179 cm⁻¹ está asociado con el enlace C-N, y el valor de 994 cm⁻¹ corresponde al enlace C-H del anillo de imidazol. Además también se observa este aumento en los picos correspondientes a, los números de onda con valor 759 y de 694 cm⁻¹.^{14 15}

3.1.4 Resultados de análisis termogravimétrico

Con el objetivo de conocer la efectividad de los distintos tratamientos aplicados para la activación efectiva de las membranas sintetizadas de acuerdo con el método descrito en el apartado 2.2, así como su carga real, se realizaron los ensayos de termogravimetría según el procedimiento descrito en el apartado 2.3.3.

3.1.4.1 Comparación entre los distintos tipos de lavado en el proceso de síntesis de membranas mixtas

El elevado punto de ebullición de la DMAc, el disolvente utilizado para la preparación de membranas, hizo necesario un lavado de las mismas previo al tratamiento térmico para conseguir eliminarlo en su mayor parte. Con objeto de conocer qué disolvente eliminaba mejor los restos de DMAc presentes en la membrana mixta se realizó una serie de ensayos asistidos por la caracterización por TGA descrita en el apartado 2.3.3.

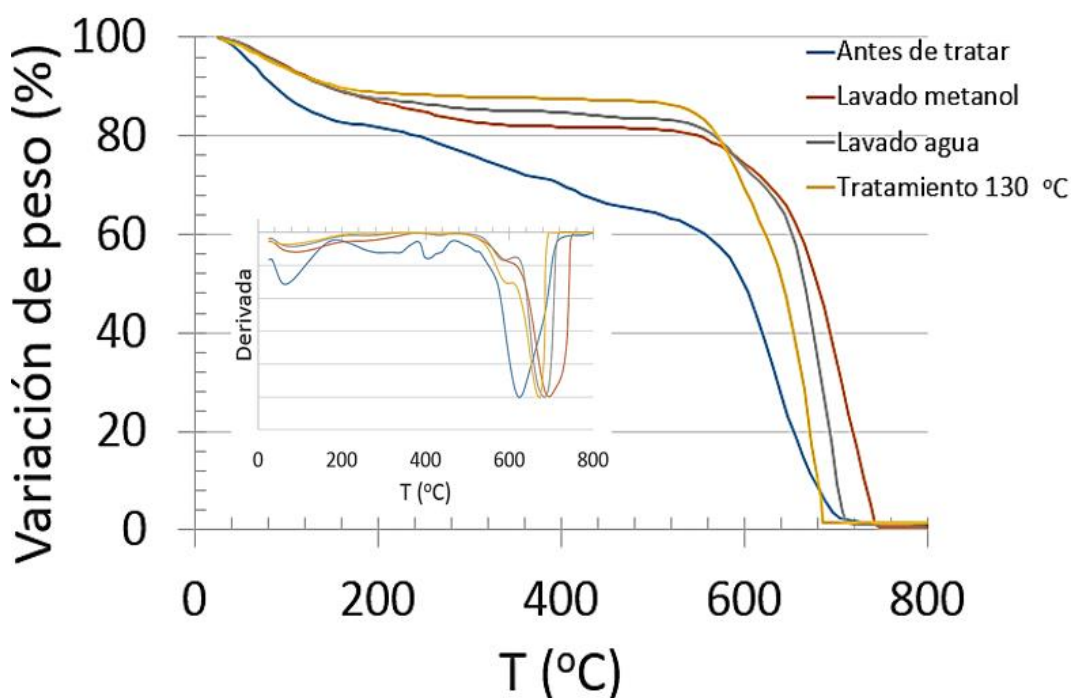


Figura 15 Curvas de pérdida de peso normalizadas frente a temperatura en atmósfera oxidante (aire) de las membranas de polímero puro sin tratamiento, lavado con metanol, lavado con agua y tratadas a 130 °C.

Las curvas de termogravimetría muestran tres zonas claras de degradación: una primera hasta 100 °C debida a la humedad de las muestras, una segunda hasta 600 °C correspondiente a la DMAc residual presente en las membranas y una última a partir de 600 °C debida a la degradación del polímero orgánico.

Como puede observarse en la figura 15 el proceso de lavado con agua o metanol consigue eliminar en gran medida el disolvente. Mientras que la membrana sin tratar muestra una pérdida de peso progresiva en todo el rango de temperaturas, para las membranas lavadas aparece una gran meseta entre 100 y 600 °C, desapareciendo prácticamente la pérdida de peso a debida la degradación de la DMAc retenida en el interior de la membrana. Además con el lavado aumenta la temperatura a la que el polímero se degrada entre 50 °C y 70 °C.

La extracción del disolvente (DMAc) es prácticamente igual de efectiva mediante un lavado en metanol o agua como puede apreciarse en la figura 15, ya que desaparece en ambos casos la pérdida de peso debida a la DMAc. Además, la temperatura *onset* (aquella en la que la estructura del polímero empieza a descomponerse) de las membranas en ambos casos es similar y superior a 600 °C.

Mediante estos ensayos ha quedado presente la importancia del lavado de la membrana mixta y que el disolvente utilizado para realizar este proceso puede ser agua o metanol indistintamente. Sin embargo, la eliminación de DMAc no es total y es necesario un tratamiento térmico complementario que permita la activación completa de la membrana, tal y como refleja la figura 9. Además hay que tener en cuenta que ni siquiera este tratamiento consigue eliminar la humedad presente en las membranas, indicando su carácter higroscópico.

3.1.4.2 Efectividad del tratamiento térmico de las membranas

Con el objetivo de conocer la temperatura de tratamiento térmico óptima para la activación de las membranas, se realizó una serie de ensayos a temperaturas de 80, 130 y 200 °C. Estos, se compararon con las membranas sin ningún tipo de tratamiento térmico. Las membranas se caracterizaron mediante TGA y DSC siguiendo los procedimientos descritos en los apartados 2.3.3 y 2.3.6 respectivamente.

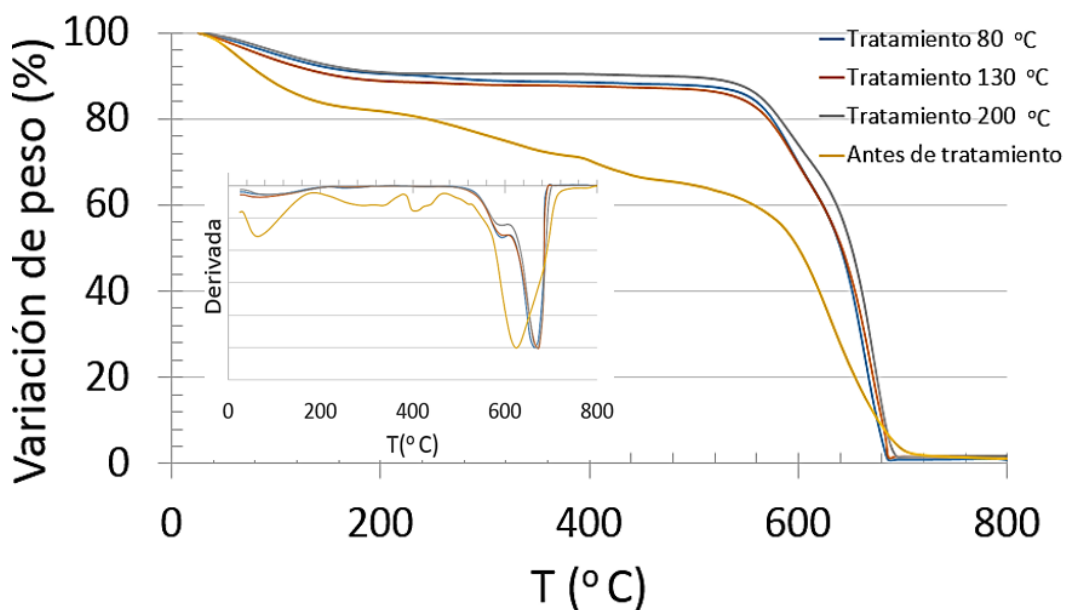


Figura 16 Curvas de pérdida de peso normalizadas frente a temperatura en atmósfera oxidante (aire) de las membranas de polímero puro sin tratamiento y con tratamiento a 80, 130, 200 °C.

Como puede verse en la figura 16, en las curvas de termogravimetría, se observan tres tramos de descomposición, como se ha explicado en el apartado 3.4.1, correspondientes a la presencia de agua, la presencia del disolvente residual (DMAc) y a la degradación de la membrana respectivamente. Se deduce que el tratamiento térmico es siempre necesario, independientemente de la temperatura a la que se realice, para eliminar toda la cantidad de DMAc y conseguir una activación completa de la membrana. Además, aumenta la temperatura a la que el polímero se degrada.

Tabla 1 Temperaturas de transición vítrea para las membranas de polímero puro a 80, 130 y 200 °C

Temperatura tratamiento (°C)	Temperatura transición vítrea (°C)
80	428
130	433
200	433
Bibliográfico ¹⁶	427

La tabla 1 muestra la Tg de las distintas muestras analizadas junto con el valor encontrado en la literatura. En todos los casos la Tg muestra un valor similar y próximo al bibliográfico, lo que es lógico dado que durante el tratamiento térmico nunca se ha superado la Tg del polímero. En cualquier caso y con independencia de estos valores tabulados, sí que se observa cómo a 200 °C las membranas se vuelven menos procesables y se agrietan más fácilmente, por lo que las muestras se han rigidificado.

En lo referente a la temperatura de tratamiento óptima en este proyecto se ha optado por la temperatura de 130 °C debido a que se optimiza el proceso de síntesis de membranas mixtas descrito en el apartado 2.2 eliminando completamente los restos de DMAc presentes en las membranas y desapareciendo los problemas de rigidez que sí dan con el tratamiento a 200 °C.

3.2 Resultados de medidas de permeación de las membranas

Los ensayos de permeación son la mejor prueba de la calidad de las membranas que se han preparado porque demuestran la utilidad de las mismas. De acuerdo con el procedimiento experimental descrito en el apartado 2.4, los estudios de separación H₂/CO₂ se han llevado a cabo para mezclas de alimentación 50/50 mol. Al menos 2 MMMs de cada carga se han preparado y medido, a excepción de la membrana de 40% en peso de ZIF-8, para proporcionar las desviaciones estándar correspondientes. Estos estudios de separación comprenden tres apartados:

- Estudio del efecto de la temperatura.
- Estudio del efecto de la presión.
- Estudio del efecto del estado de MOF (húmedo /seco) antes de ser usado como relleno.

3.2.1 Estudio del efecto de la temperatura en el proceso de separación H₂/CO₂

Con el fin de conocer el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de las MMMs, se realizaron ensayos fijando una presión en la alimentación constante de 3 bar y a temperaturas de 70, 150 y 180 °C, siguiendo el método descrito en el apartado 2.4. Los resultados de permeoselectividad de las membranas medidas a diferentes temperaturas vienen recogidos en las tablas 8 y 9 del anexo 6.6 y se ilustran en las figuras 17 y 18.

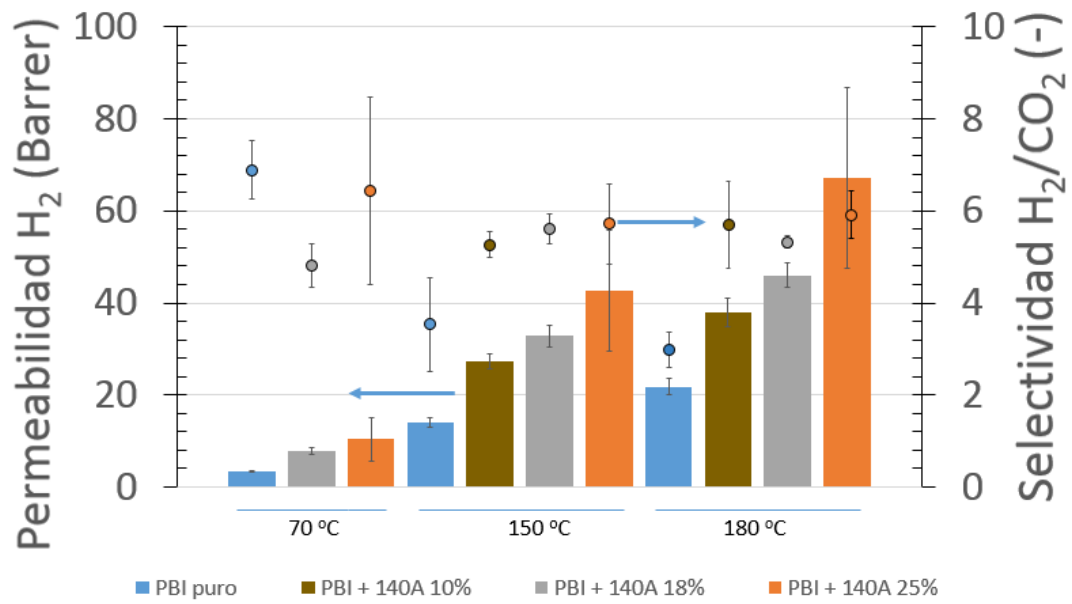


Figura 17 Valores de permeoselectividad en la separación de gases de las MMMs de PBI puro y con MIL-140A con cargas de 10%, 18% y 25% en peso a 70 °C, 150 °C y 180 °C.

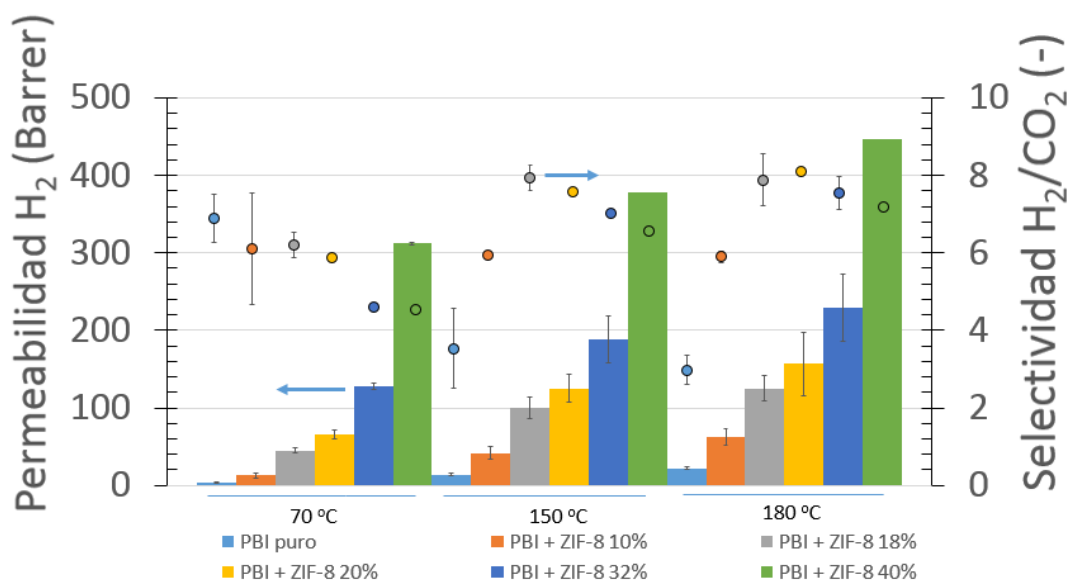


Figura 18 Valores de permeoselectividad en la separación de gases de las MMMs de PBI puro y con ZIF-8 con cargas de 10%, 18%, 20%, 32% y 40% en peso a 70 °C, 150 °C y 180 °C.

Como puede observarse comparando las figuras 17 y 18 tanto la permeabilidad de H₂ como la selectividad H₂/CO₂ aumentan conforme la temperatura del experimento también lo hace, resultado lógico puesto que un aumento de la temperatura supone una mayor difusión de los gases penetrantes.

Las permeabilidades de H₂ y de CO₂ aumentan con la temperatura debido a que esta variable favorece la velocidad de difusión de las moléculas de los gases a través de la membrana, ya que tienen una mayor energía asociada. El efecto de este aumento en la difusión es mayor para el caso del H₂ que para el del CO₂, lo que se traduce en un aumento en la selectividad. El efecto del aumento de temperatura es mayor en la permeabilidad del H₂ que en la de CO₂, significando un aumento en la selectividad.

Sin embargo, respecto a las membranas de polímero puro, el efecto de la temperatura es contrario al del resto de membranas en lo referente a la tendencia de la selectividad, que muestra un máximo a la menor temperatura (70 °C). Esto puede ser debido a la existencia de adsorción de CO₂ en la membrana, favorecida a bajas temperaturas, lo que haría disminuir el caudal de este gas capaz de permear a través de la membrana con el consiguiente aumento en la selectividad.

Por otro lado el rendimiento de las membranas mejora, tanto en términos de permeabilidad como de selectividad, con el aumento de la carga de relleno y con independencia del MOF utilizado a tal efecto. Este resultado también es lógico puesto que es la fase inorgánica microporosa la que aporta a las membranas

mixtas la ventaja de un mayor rendimiento en la separación, mientras que la fase orgánica le aporta la resistencia mecánica necesaria para que sean procesables. En cuanto a la selectividad H₂/CO₂, esta variable presenta un valor máximo a cada temperatura en función de la carga de relleno y para cargas mayores comienza a disminuir, especialmente para las MMMs que contienen ZIF-8. Esto se debe a que al aumentar la carga de las MMMs se hace también mayor la probabilidad de que contengan defectos. El valor más alto de selectividad obtenido en este apartado ha sido de 8,1, correspondiente a la MMM de ZIF-8/PBI del 20 % peso medida a 180 °C.

Como también puede observarse en las figuras 17 y 18, las MMMs de ZIF-8 como relleno son más efectivas, ya que poseen valores de permeoselectividad mayores que los de las MMMs de MIL-140A. Comparando las MMMs de ambos materiales al mismo valor de carga nominal (18% en peso), se observa como para cada temperatura el rendimiento de las membranas que tienen ZIF-8 embebido en la matriz polimérica es mayor que el de las que cuentan con MIL 140A. Por ejemplo, para la temperatura de 180 °C las membranas de ZIF-8 tienen 124,8 barrer de permeabilidad y 7,9 de selectividad H₂/CO₂; mientras que las membranas de MIL-140A, 43,0 barrer y 5,3 de selectividad ambas para una carga del 18% en peso). Esta diferencia en la eficacia entre los dos tipos de relleno se debe esencialmente a los diferentes tamaños de poro de los dos rellenos. El MIL 140A tiene una apertura de poro de 0,38 nm, frente a los 0,34 nm del ZIF-8, por lo que su capacidad de separación por tamizado molecular es menor.

Finalmente, para completar el estudio del efecto de la temperatura sobre el rendimiento de separación de gases de las membranas, se han calculado también las energías de activación de cada membrana con la ecuación 4 del apartado 1.2 y a partir de los valores de permeabilidad de H₂ recogidos en las tablas 8 y 9 (anexo 6.6). Los resultados se muestran en la tabla 2:

Tabla 2 Energía aparente de activación de las MMMs de MIL-140A/PBI con cargas de 10%, 18% y 25% y de ZIF-8/PBI con cargas de 10%, 18%, 20%, 32% y 40%.

	Carga (%)	0	10	18	20	25	32	40
MIL-140A (DP 3,8 Å)	Ea H ₂ (kJ/mol)	22,9	20,1	21,2	-	20,5	-	-
ZIF-8 (DP 3,4 Å)	Ea H ₂ (kJ/mol)	22,9	18,4	12,0	10,0	-	6,6	3,9

La energía aparente de activación para la permeación de H₂ de las MMMs que contienen MIL-140A como relleno está en torno a 20 kJ/mol y no varía debido a que no se han preparado membranas con un alto contenido de MOF. Sin embargo, en el caso de ZIF-8/PBI sí lo hace, disminuyendo hasta un valor de 3,9 kJ/mol para el 40% en peso de carga. Este comportamiento puede atribuirse a que al aumentar la carga la dispersión del relleno en la matriz empeora, aumentando la probabilidad de formar aglomeraciones de pocas partículas en las que no todo el MOF se rodea del polímero. Esto da lugar a la formación de canales preferentes por los que el gas puede circular sin ninguna restricción y, como puede verse en las figuras 17 y 18 la selectividad desciende con el aumento de la carga de ZIF-8. Por otra parte, la disminución de la energía aparente de activación con la carga de ZIF-8 indica que el relleno tiende a minorar la adsorción del CO₂, lo que es bueno para la separación H₂/CO₂.

En este apartado el mejor valor de permeoselectividad obtenido corresponde a la MMM de ZIF-8/PBI al 40% en peso de carga con unos valores de 447 barrer de permeabilidad de H₂ y 7,2 de selectividad H₂/CO₂.

3.2.2 Estudio del efecto de la presión en el proceso de separación H₂/CO₂

Con el objetivo de conocer el efecto de la presión en rendimiento de las membranas, se realizaron una serie de ensayos a una temperatura constante de 150 °C y presiones de alimentación de 3, 4, 5 y 6 bar con dos membranas representativas: las membranas de PBI puro y las de ZIF-8/PBI con una carga del 20% en peso. Los resultados obtenidos vienen reflejados tanto en la figura 19 como en las tablas 8 y 9 del anexo 6.6.

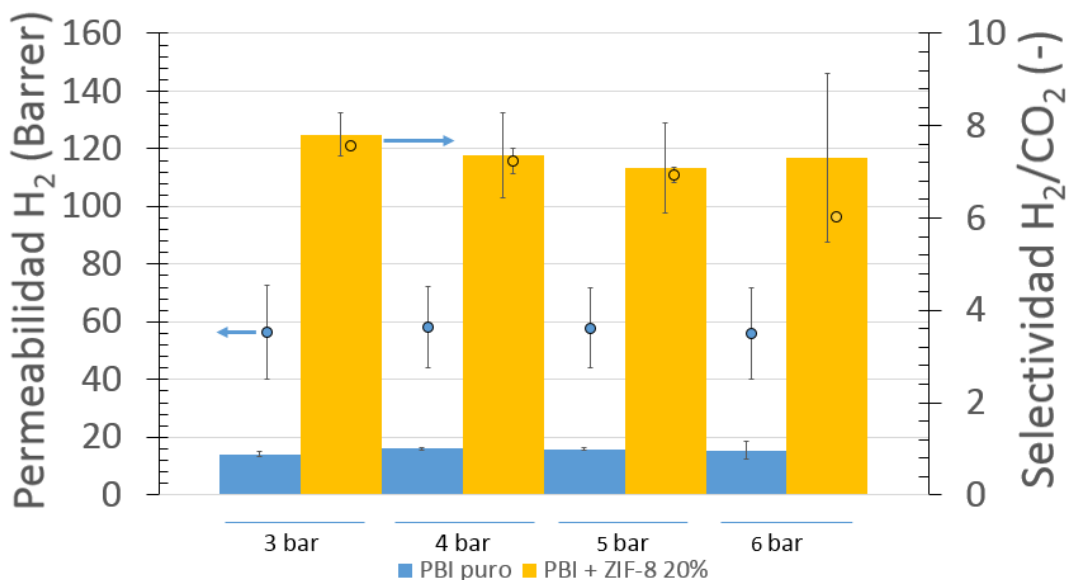


Figura 19 Efecto de la presión en el rendimiento de separación de gases para membranas de PBI puro y PBI con ZIF-8 20% en peso a 150 °C.

Como puede observarse en la figura 19 el aumento de la presión apenas mejora la permeabilidad de hidrógeno, que muestra un carácter oscilante con variaciones del 13,1% para las membranas de PBI puro y del 9,3% en las MMMs de ZIF-8 al 20% en peso. Respecto a la selectividad, para ambos tipos de membranas tienen una tendencia negativa, ya que al aumentar la presión disminuye su valor. Esto podría deberse a que con el aumento de presión se favorece la solubilidad del CO₂ en la membrana, aumentando la permeabilidad de este gas en mayor medida que la del H₂. Por lo tanto trabajar a presiones altas no conlleva una mejora del rendimiento de las membranas y la presión óptima de trabajo es 3 bar.

3.2.3 Comparación entre MMMs de MIL-140A seco/húmedo

En el presente proyecto se ha realizado un estudio sobre el efecto de incorporar el material de relleno MIL-140A en estado seco o húmedo en el rendimiento de las MMMs. Se prepararon a tal efecto MMMs con MIL-140A a una carga nominal del 18% en peso (carga real del 18,0% en peso para el MOF seco y del 18,4% en peso para el MOF húmedo caracterizado por TGA según el procedimiento descrito en el apartado 2.3.3).

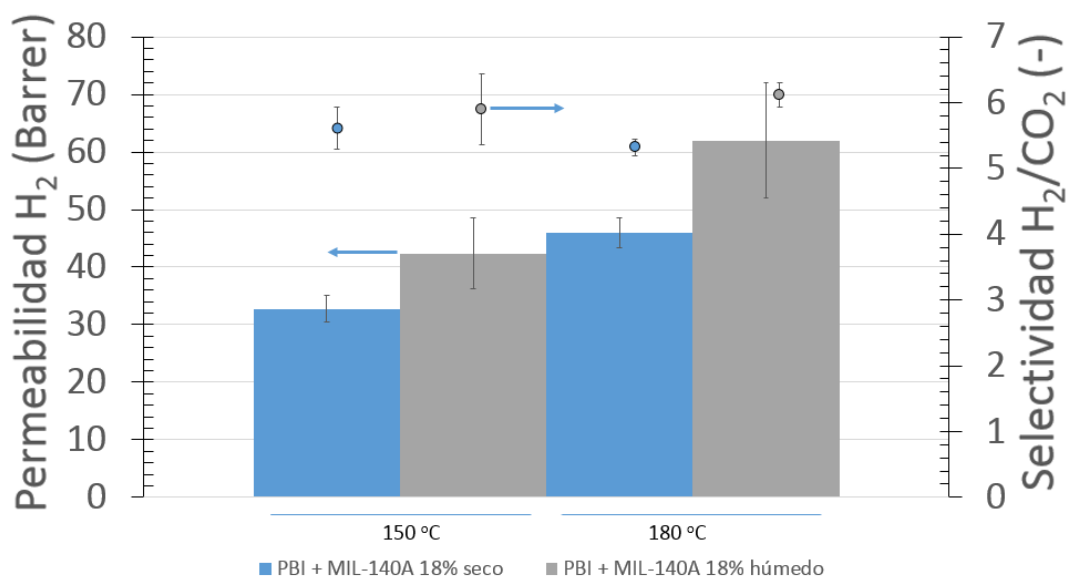


Figura 20 Rendimiento de separación de gases para MMMs de PBI con MIL-140A con una carga del 18% en peso seco y húmedo a 150 °C 180 °C.

Como se observa en la figura 20 tanto la permeabilidad de H₂ como la selectividad de H₂/CO₂ es mayor en las membranas mixtas que contienen MIL-140A en estado húmedo (46 Barrer de H₂ y selectividad 5,3 para las MMMs con relleno en estado seco frente a 62 Barrer y selectividad de 6,1 para las con relleno en estado húmedo, a la temperatura de 180 °C). Esto es debido a que la integración del MOF seco en el PBI no es buena, tal y como ya se ha observado anteriormente en las imágenes SEM del apartado 3.1.1, ya que surgen problemas de aglomeración y de deposición derivados de la etapa de secado, la integración del MOF húmedo en PBI sí lo es porque el MOF se dispersa directamente en el disolvente necesario para preparar la membrana y no existe esta etapa de secado. Este comportamiento podría deberse al carácter hidrófilo del MIL-140A.

3.3 Resumen general de resultados

Con objeto de recoger todos los resultados de separación de gases obtenidos al analizar las membranas preparadas, se han introducido los valores de selectividad H₂/CO₂ y de permeabilidad del apartado 3.2.3 en distintos gráficos de Robeson, una para cada temperatura (70, 150 y 180 °C), recogidos en las figuras 21, 22 y 23.

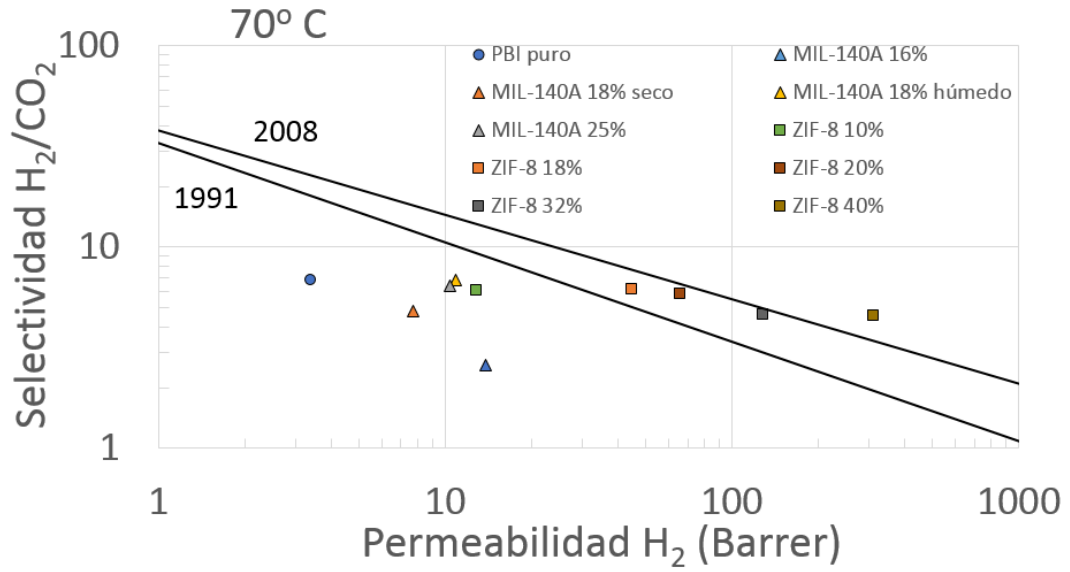


Figura 21 Gráfico de Robeson con las MMMs preparadas en este proyecto a 70 °C.

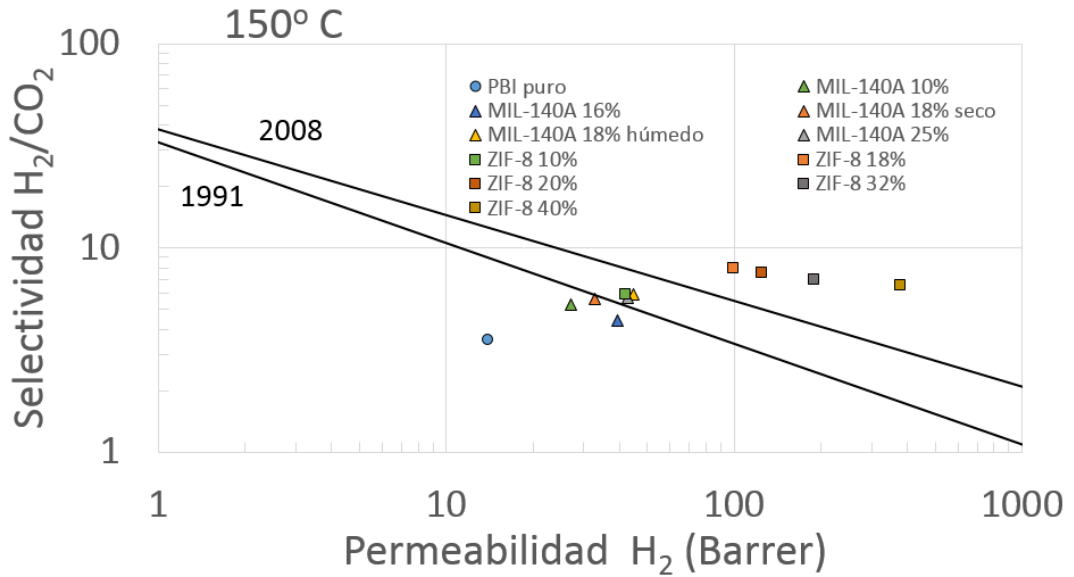


Figura 22 Gráfico de Robeson con las MMMs preparadas en este proyecto a 150 °C.

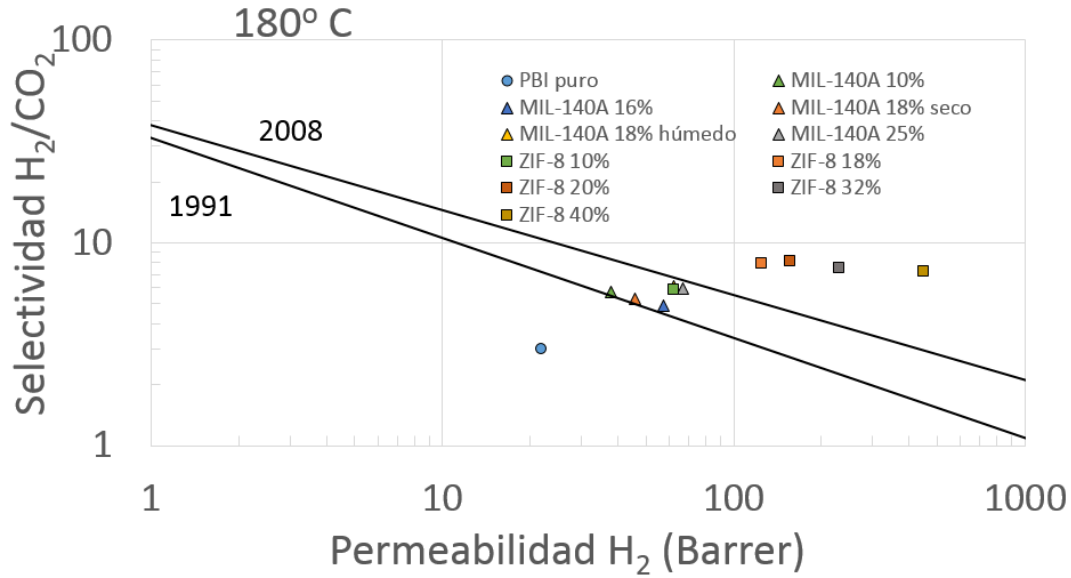


Figura 23 Gráfico de Robeson con las MMMs preparadas en este proyecto a 180 °C.

La región atractiva en el proceso de separación de H₂/CO₂ se encuentra situada en la parte superior derecha del gráfico, puesto que ello significa una gran selectividad y una gran permeabilidad. Alcanzarla supone traspasar los límites que Robeson definió de acuerdo a las limitaciones en el rendimiento de los polímeros existentes hasta la fecha (1991 y 2008).

Como puede observarse en las figuras 21, 22, 23 únicamente las MMMs con ZIF-8 como relleno, y especialmente a alta temperatura (180 °C), superan el límite de Robeson de 2008. Esto demuestra, tal y como ya se anticipaba en el apartado 3.2, que el ZIF-8 es mejor material de relleno que el MIL 140-A debido a su mejor interacción con la fase polimérica y sobre todo a su menor tamaño de poro (0,34 vs. 0,38 nm). Con este material se han llegado a alcanzar unos valores de permeabilidad de 447 barrer y de selectividad de 7,2 para las MMMs del 40% en peso.

4 Conclusiones y trabajo futuro

En este proyecto se ha estudiado la aplicación de membranas mixtas de MIL-140A/PBI y ZIF-8/PBI para la separación de H₂ en mezclas de pre-combustión.

Tras la caracterización de las membranas preparadas y la realización de ensayos de permeación, para determinar su calidad, se pueden extraer las siguientes conclusiones para este Trabajo Fin de Grado.

- El tratamiento de lavado de las MMMs para la eliminación de DMAc es igualmente efectivo con agua y metanol. Ambos disolventes son capaces de eliminar la DMAc prácticamente en la misma proporción.
- El tratamiento térmico de las MMMs es necesario para su correcta activación y no hay diferencia respecto a qué temperatura utilizar (80, 130 o 200 °C) porque con todas ellas la eficacia del tratamiento es similar. Sin embargo, temperaturas altas terminan produciendo la rigidificación de las membranas volviéndose difíciles de procesar, por lo que se ha elegido una temperatura de tratamiento de 130 °C.
- En cuanto al efecto de la temperatura de trabajo en la separación de la mezcla H₂/CO₂, su incremento favorece la permeación de los gases por un aumento de su difusividad, mejorando el rendimiento de las MMMs en términos de permeabilidad y sin una penalización excesiva de la selectividad. Por lo tanto, la temperatura óptima de trabajo de acuerdo con los resultados de este estudio, es de 180 °C.
- Respecto al efecto de la presión en la separación de la mezcla gaseosa, esta variable no juega un papel importante en la mezcla H₂/CO₂ ya que prácticamente no afecta a los valores de permeabilidad, pero en todo caso tiene un efecto negativo, ya que un aumento en la presión de alimentación provoca un descenso de la selectividad H₂/CO₂. A este efecto, la presión óptima de trabajo de acuerdo con los resultados de este estudio es de 3 bar.
- Comparando los dos tipos de materiales utilizados como relleno en la preparación de MMMs, el MOF con mayor rendimiento en la separación de la mezcla de gases H₂/CO₂ es el ZIF-8, con el que se han obtenido los mejores

valores (permeabilidad de 447 barrer de H₂ y una selectividad H₂/CO₂ de 7,2) para las MMMs con carga del 40% en peso.

- Respecto al estado del MOF antes de ser utilizado como relleno, utilizar el MIL-140A húmedo mejora el rendimiento de separación de gases de las membranas, ya que se reducen los problemas de aglomeración y de interacción con el polímero que sí muestran las MMMs con MIL-140A seco.

A la vista de estas conclusiones las líneas de trabajo futuro a desarrollar a la finalización de este proyecto serían las siguientes:

- Desarrollar más ampliamente las MMMs de ZIF-8/PBI: estudiar posibles cambios en la estructura del relleno al integrarlo en la fase polimérica y preparar membranas con una carga mayor.

- Utilizar otros MOFs como relleno para preparar MMMs de PBI, por ejemplo usar MIL-69 o ZIF-93.

- Utilizar MOFs de nueva generación con estructura *core-shell* (dos tipos distintos de MOF, uno como núcleo y otro como caparazón).

5 Bibliografía

- 1 R. Garduño, *Cambio Climático: Una Visión Desde México*, 2004, 29.
- 2 Evolución de la concentración de CO₂ en la atmósfera. Obtenido de:
<http://www.atmosfera.cl/HTML/TEMAS/CALENTAMIENTO/calen6.HTM>
- 3 Clemente Jul, María del Carmen and J. Rodrigo Naharro, 2009, **13**, 19-29.
- 4 L. Shao, B. T. Low, T. Chung and A. R. Greenberg, *J. Membr. Sci.*, 2009, **327**, 18-31.
- 5 Sistemas de captura de CO₂. Obtenido de: http://www.es.airliquide.com/es/sus-necesidades-son-de/captura-y-almacenamiento-de-co2.html#.VXIL_vntmko
- 6 T. Yang and T. Chung, *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**, 229-239.
- 7 Procesamiento y propiedades de algunas poliolefinas. Obtenido de:
<http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/DIC/Fidel.PDF>
- 8 A. Corma, H. Garcia and F. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4606-4655.
- 9 A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, A. Corma and H. Garcia, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6344-6360.
- 10 A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3494-3495.
- 11 P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J. Chang, D. Hong and Y. Kyu Hwang, *Langmuir*, 2008, **24**, 7245-7250.
- 12 J. L. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5666-5667.
- 13 M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee and H. Jeong, *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**, 2179-2199.
- 14 Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang and Y. Song, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12694-12696.
- 15 D. Nagaraju, D. G. Bhagat, R. Banerjee and U. K. Kharul, *Mater. Chem.*, 2013, **1**, 8828-8835.
- 16 S. S. Hosseini, M. R. Omidkhah, A. Z. Moghaddam, V. Pirouzfard, W. B. Krantz and N. R. Tan, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **122**, 278-289.

