

Hasan Md Rafiul

Metal-organic framework (mof)-
pebax-based mixed matrix
membranes for post-combustion
CO₂ capture
ANEXO - FE DE ERRATAS

Director/es

Malankowska, Magdalena
Coronas Ceresuela, Joaquín Juan

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

METAL-ORGANIC FRAMEWORK (MOF)-PEBAX-BASED MIXED MATRIX MEMBRANES FOR POST-COMBUSTION CO₂ CAPTURE ANEXO - FE DE ERRATAS

Autor

Hasan Md Rafiul

Director/es

Malankowska, Magdalena
Coronas Ceresuela, Joaquín Juan

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2023

Fe de erratas correspondiente a la tesis doctoral presentada por Md. Rafiul Hasan titulada “Metal-Organic Framework (MOF)-Pebax-based Mixed Matrix Membranes for Post-combustion CO₂ Capture”

Resumen y Conclusiones

Resumen

La separación de CO₂ constituye uno de los objetivos clave a alcanzar debido a su gran importancia en la actual crisis climática. En los últimos años, las tecnologías de membrana se han convirtiendo en una solución atractiva para las aplicaciones de captura y almacenamiento de carbono, debido a su baja huella de carbono, viabilidad económica, facilidad de operación y posibilidad de escalado. Las membranas más interesantes para aplicaciones de separación de CO₂ son las denominadas MMM (membranas de matriz mixta), compuestas por una fase polimérica continua y una fase dispersa, también llamada relleno. Hay varios MOF (“metal-organic framework”, materiales nanoestructurados) disponibles para actuar como relleno y fabricar estas MMM y que se consideran prometedores para la aplicación por su afinidad hacia el CO₂. Aun así, su sostenibilidad presenta limitaciones en términos de síntesis de MOF y fabricación de MMM, debido al impacto medioambiental de los desechos químicos producidos en la preparación y reciclado de unos y otras, respectivamente. Dicho lo anterior, como caso de estudio, en el capítulo 4, el ZIF-94 obtenido del reciclado de las aguas madre de su cristalización se incorporó a una MMM (con Pebax® MH 1657 como matriz de polímero) y se comparó con ZIF-94 obtenido a partir de reactivos nuevos. Estas membranas se probaron en la separación en fase gas de la mezcla CO₂/N₂ y ambos ZIF se encontraron comparables en términos de su efecto en las MMM preparadas. En la misma línea, el capítulo 5 se dedicó al reciclado de MMM para extraer sus componentes clave (MOF y polímero) y reutilizarlos en MMM. Por otro lado, se estudió el MIL-178(Fe), otro material nanoestructurado prometedor, unidimensional y con alta capacidad de adsorción de CO₂, para comprobar su adaptabilidad en MMM con el polímero Pebax® 3533, aplicadas también a la separación CO₂/N₂ (capítulo 6). Finalmente, la optimización de la composición MIL-178(Fe)-Pebax® 3533 se llevó a cabo en el capítulo 7, ya que, como sugiere la literatura, la composición relleno-polímero tiene un gran impacto en la eficiencia de la separación de gases. Estas membranas se probaron en la separación de las mezclas CO₂/N₂ y CO₂/CH₄, las cuales tienen una importancia clave en aplicaciones de captura de CO₂ y purificación de gas natural, respectivamente.

Conclusiones

El propósito de esta tesis es investigar las membranas de matriz mixta (MMM) basadas en MOF y aplicarlas a la separación de mezclas de gases. El reciclado de las aguas madre de la cristalización para aumentar la eficiencia de producción del MOF ZIF-94, así como para disminuir su impacto ambiental, resultó en un estudio prometedor, de modo que el ZIF-94 sintetizado tanto a partir de reactivos nuevos como reciclados produjo MMM (con el polímero Pebax® 1657) igualmente válidas para separar la mezcla CO₂/N₂. Además, se investigó el MIL-178(Fe) compuesto con el polímero Pebax® 3533 para fabricar MMM, que resultaron eficientes en la separación de mezclas CO₂/N₂ y CO₂/CH₄, lo cual es interesante para aplicaciones de captura de CO₂ y mejora de gas natural. Además, esta tesis tuvo como objetivo la reducción de la huella de carbono generada por el desecho de MMM basadas en ZIF-94 mediante el reciclado de sus componentes (relleno y matriz polimérica), igualmente eficientes para constituir nuevas MMM para separar CO₂. A continuación se presentan las conclusiones más relevantes para cada uno de los capítulos de resultados.

Síntesis de ZIF-94 a partir de aguas madre recicladas: estudio de la influencia de su carga en la captura de CO₂ de poscombustión con membranas de matriz mixta basadas en Pebax®

- Se desarrolló una metodología de síntesis para producir nanocristales de ZIF-94 a partir del reciclado de sus aguas madre, en la que se modificaron dos parámetros clave: pH y temperatura.
 - En todas las condiciones se obtuvo ZIF-94 puro y cristalino.
 - Los resultados más prometedores, considerando cristalinidad, rendimiento de la reacción y área superficial específica (SSA) BET, se obtuvieron tanto a partir de la síntesis inicial (SAA BET: 463 m²/g, tamaño de partícula: 43 nm) como de la derivada de las aguas madre (SSA BET: 483 m²/g; tamaño de partícula: 34 nm) realizadas a pH 10.
 - Después de la síntesis exitosa de ZIF-94 a partir de sus aguas madre recicladas, se realizó la fabricación de una membrana de matriz mixta sin defectos con Pebax® MH 1657 como fase continua y ZIF-94 como fase dispersa.
 - Los ZIF-94 obtenidos en diferentes condiciones, con diferentes tamaños de partícula y valores de SSA BET ligeramente diferentes, se incorporaron en MMM que se aplicaron a la separación de CO₂/N₂.
 - Se encontró una composición óptima de MMM de 9 % en peso de Pebax® MH 1657 (en su disolución con la mezcla disolvente) y 10 % en peso de carga de ZIF-94.
 - ZIF-94 de aprox. 180 nm en tamaño de partícula fue el mejor relleno en términos de selectividad (36 ± 7) y permeabilidad (137 ± 31 Barrer), mientras que ZIF-94 de aprox. 40 nm produjo una permeabilidad máxima de 150 ± 7 Barrer (con selectividad de 28 ± 4).
 - Las membranas fabricadas se mostraron estables en las condiciones de operación aplicadas, ya que no se observaron daños, grietas u otros defectos no selectivos.

Estudio sobre el reciclado de estructuras de imidazolato zeolítico y Pebax® MH 1657 provenientes de sus membranas de matriz mixta aplicadas a la captura de CO₂

- Se desarrolló una metodología para reciclar ZIF-94 y Pebax® MH 1657 provenientes de MMM con un rendimiento de recuperación de $97,8 \pm 0,5\%$ para el polímero y $76,0 \pm 2,5\%$ para el MOF ZIF-94. Este método también fue aplicable para el reciclado de ZIF-8 con un rendimiento de recuperación de $74,8 \pm 4,0\%$.
- Los MOF reciclados no presentaron modificaciones en términos de tamaño, forma y cristalinidad. El ZIF-94 producido a partir de reactivos nuevos y reciclados presentó valores de SSA BET comparables entre sí: $427 \pm 7\text{ m}^2/\text{g}$ y $412 \pm 6\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, con tamaños de partículas de $148 \pm 44\text{ nm}$ y $164 \pm 32\text{ nm}$, respectivamente (dentro del error experimental).
- De manera similar, el ZIF-8 obtenido tanto de reactivos nuevos como de reciclados mostró valores de SSA BET de $1507 \pm 30\text{ m}^2/\text{g}$ y $1325 \pm 26\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, con tamaños de partícula de $120 \pm 30\text{ nm}$ y $110 \pm 20\text{ nm}$, respectivamente.
- Las MMM que contenían MOF recuperados y polímero nuevo produjeron un rendimiento de separación de gases aceptable con permeabilidad de CO₂ y selectividad al CO₂/N₂ de 174 ± 3 Barrer y $25,6 \pm 0,6$, respectivamente. Estos valores son comparables a los alcanzados con MMM obtenidas a partir de MOF y materiales poliméricos totalmente nuevos (permeabilidad de 134 ± 6 Barrer y selectividad de $29,0 \pm 0,8$).
- Los parámetros anteriores sugieren una recuperación exitosa de componentes preciosos (MOF) de las MMM, si bien la estimación del consumo de energía, el reciclado de los disolventes y la evaluación del ciclo de vida se consideran objetivos futuros del proyecto que revelarán una visión completa del reciclado de las MMM.
- Finalmente, este trabajo refuerza la aplicación industrial de MMM con menor huella de carbono.

Membranas de matriz mixta para captura de CO₂ a partir del polímero poroso de coordinación MIL-178(Fe) y Pebax® 3533

- Un nuevo polímero microporoso de coordinación (PCP) 1D, MIL-178(Fe), estable en agua y que presenta características interesantes para la captura de CO₂, fue desarrollado por Benzaqui et. al (nuestros colaboradores) [83].
- MIL-178(Fe) se dispersó homogéneamente en sus MMM con el elastómero Pebax® 3533 como polímero. Además, las MMM se encontraron mecánicamente estables.
- La caracterización del MIL-178(Fe) reveló que este presenta una capacidad de adsorción de CO₂ moderada a baja presión, pero conserva una alta selectividad CO₂/N₂ en el rango de presiones de 1 a 3 bar debida a la gran afinidad existente entre las moléculas de CO₂ y los grupos $\mu_2\text{-OH}$ ubicados en las cadenas de octaedros con Fe como átomo central.

- Se constituyeron MMM basadas en MIL-178(Fe) y Pebax® 3533 con una carga de PCP de hasta el 25 % en peso, lo que dio lugar a un rendimiento de separación de CO₂/N₂ significativamente mejorado en comparación con el Pebax® 3533 puro.

- Es probable que los buenos resultados de permeación obtenidos se deban a la excelente dispersión de las partículas de MIL-178(Fe) en la matriz polimérica con ausencia de defectos de microhuecos interfaciales, la mejora de la solubilidad del CO₂ en la membrana y el menor grado de cristalinidad de la matriz de Pebax en comparación con el polímero puro.

- Los datos de mediciones de gases individuales concuerdan en esencia con los análisis de separación de mezclas tanto para la permeabilidad de CO₂ como para los valores de selectividad CO₂/N₂ de polímero puro y MMM. Los experimentos de obtención de permeabilidades individuales (“time lag”) demostraron que la inclusión del MOF en el polímero aumenta la solubilidad al CO₂.

Optimización de la composición de MIL-178(Fe) y Pebax® 3533 en membranas de matriz mixta para captura de CO₂

- Se incorporó el polímero de coordinación poroso (PCP) MIL-178(Fe) en el polímero Pebax® 3533 después de la optimización de la concentración de polímero para lograr una separación eficiente de CO₂/N₂.

- Dada la compatibilidad entre MIL-178(Fe) y el polímero estudiado, se obtuvieron MMM sin defectos con una buena distribución de relleno, según lo confirmado por el análisis de microscopía electrónica de barrido.

- Se preparó una membrana de polímero puro optimizada (5 % en peso de Pebax® 3533 sobre la mezcla disolvente) mediante el ajuste fino de diferentes parámetros, como la viscosidad de la solución de polímero, el espesor de la membrana y las condiciones de secado. Esto dio lugar a un rendimiento de separación de gases eficiente con permeabilidad de CO₂ y selectividad CO₂/N₂ de 277 ± 8 Barrer y 20,0 ± 1,1, respectivamente. Estas condiciones para la preparación de las membranas de polímero puro constituyeron el punto de partida para la preparación de MMM.

- En consecuencia, la carga óptima de relleno PCP fue del 5 % en peso. Esta MMM superó a la membrana de polímero puro en términos de permeabilidad de CO₂ (312 ± 5 Barrer) y selectividad CO₂/N₂ (25,0 ± 0,5) en un 12 % y un 25 %, respectivamente.

- El MIL-178(Fe) mejoró el rendimiento de separación de la MMM debido a su composición química (con grupos polares afines al CO₂) y microporosidad restringida (diámetro de poro < 0,45 nm), que aumentan la solubilidad del CO₂ en la MMM, compensando la disminución de su difusividad.

- Adicionalmente, se aplicó la MMM optimizada para la separación de CO₂/CH₄ y se comparó con la membrana polimérica pura, mostrándose que la MMM también resultó ser eficiente para mejorar la permeabilidad de CO₂ y la selectividad CO₂/CH₄ (inferior a la

correspondiente a la mezcla CO₂/N₂ debido a la mayor condensabilidad del CH₄ en comparación con la del N₂) en un 14 % y un 89 %, respectivamente.