



Universidad
Zaragoza

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA QUÍMICA

**MEMBRANAS HÍBRIDAS
DE ESFERAS DE SÍLICE
FUNCIONALIZADAS Y POLÍMERO
PARA LA SEPARACIÓN DE CO₂**

Realizado por

M^a Jesús Nieto Monge

Directores: Beatriz Zornoza Encabo

Ponente: Joaquín Coronas Ceresuela

Convocatoria: Septiembre 2011

AGRADECIMIENTOS

Hay tantas cosas que me gustaría expresar en estas líneas, tantas impresiones sentimientos, agradecimientos...que he experimentado en estos años como estudiante, que es difícil resumirlas en tan poco espacio.

Así pues, en primer lugar me gustaría agradecer al catedrático Joaquín Coronas no sólo la confianza que a depositado en mi por ofrecerme este proyecto, sino porque me ha resuelto todas mis dudas dándome las gracias. También, al profesor Carlos Telléz por su ayuda incondicional y su ánimo.

Además, este proyecto habría sido imposible sin mi directora, Beatriz Zornoza, que me ha prestado su apoyo y ayuda en todo momento, que ha tenido una paciencia infinita conmigo, y sobre todo porque me ha enseñado todo a cambio de nada.

Este proyecto tampoco habría sido posible sin el resto de personas del grupo, que me han acompañado en el laboratorio y siempre han ejercido de mano salvadora: Alejandro, Beba, César, Clara, "Fernandos", Marian, Mayte, Nuria, Patricia, Sara y Sonia.

También me gustaría agradecer todo lo que me enseñó Fernando Bimbela y con el entusiasmo que lo hizo, porque me impulsó a seguir estudiando esta carrera.

Por otro lado, para llegar a escribir estas líneas, muchas han sido las horas de clase y estudio, trabajos, noches sin dormir, nervios de exámenes,...aunque también ha habido cafés/té de media mañana, comidas distendidas, tardes de compras, cenas célebres, etc., que siempre he compartido con mis compañeros, pero sobre todo con mis amigos de clase, tanto de la ingeniería técnica (Lara, Ana, Rocío, Raulito, Miguel Ángel), como a los de la ingeniería superior (Vero, Brezo, María , Bea Murillo, Laura, Patricia y Sara); También a Beatriz Navascués, que me ha acompañado y sufrido durante ambos periodos, y que siempre a sido un buen hombre en el que llorar y un buen bastón para levantarse. Hay otros compañeros como Albertito, Belén, Carlos e Inma.

No hay que olvidar que antes de llegar a la universidad, hay otras épocas de estudio en las que compartes los sufrimientos con otras amigas, con las que cuando hablas parece que ayer también hablaste: Carmen, M^a Carmen, Melisa y Vanessa.

A mis amigos del pueblo, que de una forma u otra siempre han estado ahí: mis primos (M^a Ángeles, Laura y Óscar), Marta, Martita, "las Anas", Monchy, Esther, Gema, Bea, Erika, Sara, Vanesa, Carmen, Sergio, Gonzalo, David, J.Enrique, Javi, Joe, Chechy,... y a sus respectivas parejas.

Aunque todas estas personas me han apoyado, los que siempre han estado ahí de forma incondicional han sido mi familia:

- Mis primos: J. Mari, Manolito, Pablo, Bea, Angels y Laury, que me aconsejaron, escucharon mis "rayadas" y me han apoyado en todo momento.
- Mis tíos, en especial a Isabel y Chema, por ser "mis padres" en Zaragoza y estar siempre dispuestos a ayudarme.
- Mis suegros, Paco y Ana Mari, y mis cuñados por animarme y apoyarme, sobre todo a la pequeña Elena por iluminar los días grises.

También me gustaría agradecerles a mis abuelos, tanto a los que no pueden disfrutar de ver este proyecto acabado, Emilia y Juan Manuel, como a los que continúan conmigo, María y José, que me alegran cada día y de los que siempre se puede aprender.

A mi tía Pili, que siempre ha convivido conmigo, por ser mi amiga, mi cómplice... en definitiva, por ser mi segunda madre.

Mi mayor agradecimiento es a mis padres, Jesús y M^a José, por su esfuerzo, tesón, constancia, ayuda, consejo, disposición,... no hay suficientes palabras para expresar lo que han hecho por mí a lo largo de mi vida y para que acabase esta carrera, pero lo que más les agradezco es lo que me han enseñado como persona, los valores que me han dado, aunque yo no siempre sepa reflejarlos en el día a día, y sobre todo el cariño, amor y comprensión, que siempre me aportan "tirando de mí" y ayudándome a encontrar mi camino.

Y cómo iba a olvidarme de "Mis Hermanos" mis dos angelitos que siempre me acompañan: Mi hermano Jorge, que con 9 años es un pozo de sabiduría, que se sienta a mi lado cuando estudio, que es mi PDA andante (siempre preocupándose por las fechas, las horas, los exámenes, las notas,...), que me enseña a ver la vida con optimismo y que me hace reír siempre. Mi prima M^a Luisa, que también con 9 años, es una mujer en cuerpo de niña, que siempre está pendiente de mí y me prepara una tortilla si no he comido, o me trae agua si no he bebido, que siempre quiere jugar y estar conmigo.

Finalmente, quiero agradecerle a César, mi marido, el haber sobrevivido a dos proyectos, el estar a mi lado las noches en vela, el aguantar mis días negros y los claros, porque las palabras tranquilidad y relax no existen en el vocabulario de mi vida. Por animarme a seguir estudiando, por un apoyo incondicional, por ver en mi cualidades y capacidades que yo no veo, y sobre todo, por querer compartir tu vida conmigo.

**A mis abuelos, mis padres,
Pili, Jorge, M^a Luisa y
César.**

MEMBRANAS HÍBRIDAS DE ESFERAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS Y POLÍMERO PARA LA SEPARACIÓN DE CO₂.

El presente proyecto fin de carrera se enmarca en el departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, de la Universidad de Zaragoza.

Los procesos de separación con membranas suponen una alternativa atractiva desde el punto de vista comercial a los procesos tradicionales de separación de gases. Entre las aplicaciones actuales de los procesos de separación de gases ha despertado gran interés en los últimos años la captura de dióxido de carbono.

En la actualidad se está investigando en nuevos materiales y procedimientos que permitan la mejora en el rendimiento de las membranas, siendo uno de los más interesantes las híbridas o membranas mixtas (MMMs). Estas membranas están compuestas por materiales inorgánicos embebidos en una matriz polimérica, beneficiándose de las ventajas de ambas: un mejor procesamiento industrial y buenas propiedades mecánicas de las poliméricas con las propiedades de transporte y de resistencia térmica de las inorgánicas. En este trabajo se han utilizado esferas de sílice de MCM-41 funcionalizadas y los polímeros polisulfona Udel[®] y poliimida Matrimid[®].

En primer lugar, se han modificado las esferas de sílice de MCM-41 con diferentes proporciones, 5-10-20%, de 3-aminopropiltrietoxilano (APTES), aportando el grupo amino (NH₂). Estas aminas son capaces de funcionalizar al sólido mesoporoso proporcionando una adsorción preferencial al dióxido de carbono. Para ello, se han utilizado dos procedimientos: (1) modificación tras la obtención de esferas de sílice, realizando una reacción con reflujo continuo con tolueno como disolvente; y (2) modificación añadiendo los grupos amino durante la síntesis de las microesferas, antes de verter el iniciador para la formación de las esferas. En ambos casos, tras la modificación se ha realizado una extracción química tanto para eliminar el exceso de disolvente (tolueno) como para eliminar el surfactante excedente.

Seguidamente, se han preparado las MMMs con una relación del 8 % en peso de esferas funcionalizadas en los polímeros anteriormente citados empleando como disolvente preferencialmente cloroformo. Para su fabricación, también se han seguido dos métodos. En el primero, se han mezclado la fase sólida y el disolvente a la vez. En el segundo, se añade el polímero en dos etapas con objeto de conseguir un mejor contacto entre las dos fases.

Los sólidos se han caracterizado por diferentes técnicas, como Microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción de N_2 y CO_2 , difracción de rayos-X de ángulo bajo (LA-XRD), análisis térmico (TGA) y espectrofotometría infrarroja (FTIR). Por otro lado, las membranas se han caracterizado por TGA, calorimetría (DSC) y se ha realizado el estudio de la separación de las mezcla de gases CO_2/N_2 , H_2/CH_4 y O_2/N_2 .

Índice

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	11
1.1.- Contexto del proyecto.....	11
1.2.- Esferas de sílice mesoporosa.....	12
1.3.- Membranas mixtas para la separación de gases.....	13
1.4.- Objetivos.....	15
2.- METODO EXPERIMENTAL.....	17
2.1. Síntesis de las esferas de sílice mesoporosas (MSSs).....	17
2.2. Modificación de las esferas de sílice.....	17
2.2.1. Método Modificación 1.....	17
2.2.2. Método Modificación 2.....	18
2.3. Preparación de membranas mixtas.....	18
2.3.1. Método de Preparación Membranas 1.....	19
2.3.2. Método de Preparación de Membranas 2.....	19
2.3. Caracterización.....	20
2.3.1. Caracterización morfológica y estructural.....	20
2.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	20
2.3.1.2. Análisis de Adsorción de Gases.....	20
2.3.1.3. Difracción de Rayos-X de Ángulo Bajo (LA-XRD).....	21
2.3.2. Análisis Térmico.....	21
2.3.2.1. Análisis Termogavimétrico (TGA).....	21
2.3.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	21
2.3.3. Espectroscopia Infrarroja de Absorción (FTIR).....	21
2.3.4. Separación de gases.....	22
3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
3.1.- Resultados de los sólidos mesoporosos modificados.....	24
3.1.1. -Caracterización morfológica y estructural.....	25
3.1.2. - Análisis térmico.....	28
3.1.3. - Análisis espectroscópico.....	29
3.2.- Resultados de las membranas mixtas.....	30
3.2.1- Caracterización morfológica y estructural.....	31
3.2.1. - Análisis Termogavimétrico.....	33
3.2.1.1. Análisis Termogavimétrico (TGA).....	33
3.2.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	34
3.2.3- Defectos en las membranas.....	35
3.2.4- Análisis de separación de gases.....	36
3.1.3.1. Separación de O ₂ /N ₂	37
3.1.3.2. Separación de H ₂ /CH ₄	38
3.1.3.3. Separación de CO ₂ /N ₂	38
4.- CONCLUSIONES.....	41
4.1.- Conclusiones de los sólidos mesoporosos modificados.....	41
4.2.- Conclusiones de las membranas mixtas.....	42
5.- BIBLIOGRAFÍA.....	44
ANEXO I. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN DE GASES.....	iError! Marcador no definido.
I.1. Membranas de adsorción-difusión.....	iError! Marcador no definido.

I.1.1. Membranas poliméricas de disolución difusión.	iError! Marcador no definido.
I.1.2. Tamizado molecular.	iError! Marcador no definido.
I.1.3. Flujo de Superficie Selectiva.....	iError! Marcador no definido.
I.2. Membranas de adsorción compleja-difusión	iError! Marcador no definido.
I.2.1. Membranas de transporte facilitado.....	iError! Marcador no definido.
I.2.2. Membranas de paladio.....	iError! Marcador no definido.
I.3. Membranas conductoras de iones.....	iError! Marcador no definido.
I.3.1. Membranas de óxidos sólidos.....	iError! Marcador no definido.
I.3.2. Membranas de intercambio iónico.	iError! Marcador no definido.
ANEXO II: MATERIALES UTILIZADOS	iError! Marcador no definido.
II.1. Polímeros para la preparación de membranas.	iError! Marcador no definido.
II.2. APTES.	iError! Marcador no definido.
ANEXO III: EXPERIMENTOS REALIZADOS	iError! Marcador no definido.
ANEXO IV. MEMBRANAS ESTUDIADAS.....	iError! Marcador no definido.
ANEXO V. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	iError! Marcador no definido.
V.1. Caracterización morfológica y estructural.	iError! Marcador no definido.
V.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	iError! Marcador no definido.
V.1.2. Adsorción de gases.....	iError! Marcador no definido.
V.1.3. Difracción de Rayos X.	iError! Marcador no definido.
V.2. Análisis térmico.	iError! Marcador no definido.
V.2.1. Análisis termogavimétrico.	iError! Marcador no definido.
V.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	iError! Marcador no definido.
V.3. Espectroscopia Infrarroja de Absorción (FTIR).....	iError! Marcador no definido.
V.5. Separación de mezclas de gases.....	iError! Marcador no definido.

Introducción y objetivos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

1.1.- Contexto del proyecto.

El presente proyecto se ha desarrollado en el Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG), dentro del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente y el Instituto de Nanociencia de Aragón en la Universidad de Zaragoza. Más concretamente el proyecto se enmarca en la línea de investigación dedicada al desarrollo de membranas mixtas aplicadas para procesos de separación de gases.

Hoy en día, los procesos de separación con membranas suponen una alternativa atractiva desde el punto de vista comercial a los procesos tradicionales de separación de gases, tales como la destilación criogénica y absorción (Mersmann y cols., 2000; Cheng y cols., 2007). Los procesos de separación con membranas constituyen una operación simple que aventaja a los procedimientos tradicionales anteriormente citados en cuanto a que pueden desarrollarse con un bajo coste operacional, exigen de necesidades energéticas mínimas y el funcionamiento es sencillo. Se trata además de una técnica respetuosa con el medio ambiente. Es por lo tanto un proceso que presenta alta eficiencia y bajo coste (Chung y cols., 2007).

Entre las aplicaciones actuales de los procesos de separación de gases se incluyen la purificación de hidrógeno, la recuperación de nitrógeno y de oxígeno del aire, y la purificación y enriquecimiento de gas natural, entre otras (Baker y cols., 2002). Además de estas separaciones, cabe destacar el gran interés que en los últimos años ha despertado, por motivos evidentes, la separación de dióxido de carbono.

Los requisitos que debe cumplir una membrana para ser apta en la separación de gases son la durabilidad, la estabilidad mecánica en las condiciones de funcionamiento, y una excelente permeabilidad y selectividad (Koros, 2002; Huang y cols., 2006). Alcanzar estas dos últimas propiedades, permeabilidad y selectividad, supone un auténtico reto dada la dificultad que presenta el hecho de ser obtenidas simultáneamente en alto grado. A pesar de los continuos esfuerzos por mejorar las propiedades de separación de las membranas poliméricas, delimitadas por la curva superior de Robeson (Robeson 2008), en la actualidad se está investigando en nuevos materiales y procedimientos que permitan la mejora en el rendimiento de las membranas. Uno de los procedimientos más interesantes consiste en la incorporación de materiales inorgánicos en una matriz polimérica, lo denominado como membranas mixtas o híbridas (MMMs).

1.2.- Esferas de sílice mesoporosa.

Las MMMs tienen la ventaja de combinar los beneficios de las dos fases. Por un lado, el fácil procesamiento industrial y buenas propiedades mecánicas de las membranas poliméricas además de las propiedades de transporte y de resistencia térmica de las membranas inorgánicas. Se adelanta aquí que las MMMs desarrolladas se destinarán, entre otras, a la separación de CO₂.

El dióxido de carbono es un gas ácido, por lo que la introducción de centros básicos, por ejemplo, aminas en la superficie de la sílice mesoporosa puede conducir a la absorción preferencial del dióxido de carbono por los materiales modificados. Las aminas activan los espacios de la superficie del sólido mesoporoso para que pueda capturar dióxido de carbono a través de la formación de carbonatos, asemejándose a los procesos tecnológicos de depuración de CO₂ en un líquido de alcanolaminas.

Las aminas que ha modificado el sólido mesoporoso adsorben preferentemente y con una alta selectividad el dióxido de carbono, produciendo la captura del gas y la transferencia de masa dentro de sólido mesoporoso. La eficacia en el uso de absorbentes con grupos amino ya se encuentra en la tecnología de naves espaciales, en los transbordadores espaciales o submarinos donde se utilizan para la eliminación del dióxido de carbono en exceso de los ambientes cerrados.

El concepto de adsorción de dióxido de carbono por sílice modificada con aminas apareció en 1995, con los estudios realizados por Leal y cols. Preparando un gel de sílice modificado con aminas estudió la adsorción de dióxido de carbono en este material, aunque los requisitos estuvieron por debajo de aplicación industrial (Zenenak y cols., 2008). Este concepto se retomó a comienzos de este siglo, combinando la estructura de sílice mesoporoso ordenada. Xu y cols. (2009) modificó MCM-41 con polietilenimina (PEI) ramificada polímero que contiene numerosos grupos amina. Ellos encontraron que la capacidad de absorción de CO₂ de MCM-41-PEI de la muestra fue muy superior a la de los MCM-41 y alrededor de dos veces la de la PEI pura. El grupo de Sayari estudió la modificación de MCM-41 con diaminas y triaminas (Sayari y cols., 2005). Ellos demostraron que el aumento de capacidad de adsorción se observaron porque los poros de MCM-41 habían aumentado, ya que el silicio poroso expandido fue capaz de dar cabida a una mayor cantidad de aminosilanos que permitieron una alta la movilidad del adsorbato. (Sayari y cols., 2007).

Así pues, en este trabajo, se van a utilizar MSSs como fase inorgánica en una matriz polimérica de polisulfona o poliimida. En todos los casos el porcentaje de carga utilizado será del 8%. Se ha demostrado que las partículas esféricas sílice mesoporosa, ordenada de MCM-41 con estrecha

distribución de tamaño de partícula (en el 2-4 μm de diámetro) podría facilitar la preparación de MMMs altamente homogéneas (Zornoza y cols., 2009). Este relleno esférico minimiza la aglomeración y por lo tanto mejora la dispersabilidad y la interacción con el polímero, por dos razones: (i) la forma esférica limita y minimiza el contacto entre las partículas de sílice, y (ii) las partículas esféricas de tamaño micrométrico proporcionan una relación superficie externa/volumen inferior a la utilizada en otras investigaciones, como por ejemplo en la de Marand y cols., 2008.

1.3.- Membranas mixtas para la separación de gases.

Las membranas mixtas se caracterizan por contener las buenas propiedades tanto de procesamiento de las membranas poliméricas como de transporte de los materiales inorgánicos, como las zeolitas, por tamizado y/o adsorción selectiva de un componente frente a otro. Por otro lado, en el modelo de solución-difusión, la permeación de las membranas poliméricas está controlada por dos mecanismos: Difusividad (D) y Solubilidad (S).

La difusividad (D) es la medida de la movilidad de las moléculas que pasan a través de los huecos vacíos del polímero. La solubilidad (S) es la relación del número de moléculas disueltas en el polímero y la permeabilidad (P) representa la cantidad de moléculas de gas que atraviesa la membrana, es decir, es una medida de la productividad y se define mediante la ecuación (1).

$$P = D \cdot S \quad \text{Eq. (1)}$$

La capacidad de una membrana para separar una mezcla gaseosa, se mide por la selectividad o factor de separación, es decir, el cociente de sus permeabilidades:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Eq. (2)}$$

A: componente que permea de forma preferencial.

B: componente retenido por la membrana.

La diferencia de permeabilidad entre los distintos gases se debe a la difusividad y a las interacciones fisicoquímicas de estos gases con el material o la membrana, que determina la cantidad de gas que pasa por unidad de volumen. (Ver Anexo I)

Por tanto, interesa que las membranas proporcionen permeabilidades y selectividades altas, puesto que se necesitará una menor superficie activa alcanzando alta pureza de los gases. Así pues, en el mecanismo de disolución-difusión, el gas permeable (A) atraviesa la membrana sin dificultad debido a que sus moléculas son del mismo tamaño que los poros del tamiz molecular o menor, pero el gas B de mayor tamaño es retenido por la membrana realizando un recorrido más complicado. (Ver figura 1).

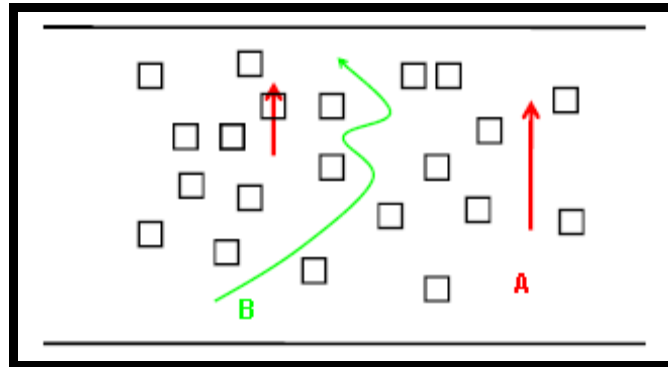


Figura 1. Esquema de una membrana mixta donde el gas permeable A pasa rápido mientras que el gas B ve dificultado su paso debido a su mayor volumen.

Por otro lado, interesa que estas membranas tengan aplicación industrial, por eso si se observan las curvas de límites superiores se llega a un compromiso entre la permeabilidad y la selectividad para varias mezclas de gases de interés industrial (Robeson, 1991 y Robeson, 2008), se representan los resultados obtenidos en literatura para distintos polímeros convencionales fácilmente procesables. (Figura 2).

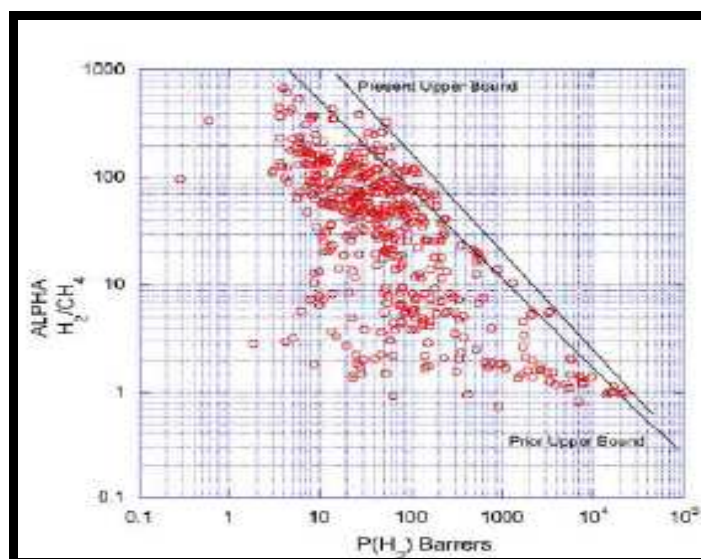


Figura 2. Valores de permeabilidad ($P(H_2)$ Barrer) frente a selectividad (α_{H_2/CH_4}) de diversos polímeros para una mezcla H_2/CH_4 .

Se puede observar que el "límite de Robeson" muestra el compromiso entre el factor de separación o selectividad, y la permeabilidad en la separación de gases utilizando membranas orgánicas. Este factor disminuye con el incremento de la permeabilidad del componente gaseoso transportado selectivamente en las membranas poliméricas.

Así pues, en las membranas mixtas se pretende aumentar la permeabilidad del gas transportado selectivamente, sin disminuir la selectividad, para superar el límite de Robeson y establecerse la región de interés industrial.

1.4.- Objetivos.

Los objetivos de este proyecto se presentan a continuación:

- Funcionalización con grupos amino de las esferas de sílice mesoporosa con estructura tipo MCM-41 que son la fase inorgánica de las membranas mixtas.
- Caracterización y análisis de propiedades del material inorgánico modificado.
- Preparación de las membranas mixtas con cargas inorgánicas determinadas y diferentes matrices orgánicas para la separación de gases.
- Estudio de caracterización y análisis de propiedades de transporte de las membranas, especialmente sus propiedades selectivas en mezclas CO₂/CH₄, O₂/N₂ y H₂/CH₄.

Método Experimental

2.- METODO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de las esferas de sílice mesoporosas (MSSs).

Estas esferas se han preparado como se han descrito en bibliografía (Schulz-Ekloff y cols., 1999) pero se han incluido variaciones en la composición molar de la síntesis (Navascués y cols., 2008).

Para la síntesis de estas esferas se ha utilizado como fuente de silicio metasilicato de sodio (Na_2SiO_3 , Sigma-Aldrich); como surfactante, responsable de la formación de la estructura mesoporosa, bromuro de cetiltrimetilamonio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$, Sigma-Aldrich), y por último, como iniciador de la formación de agregados coloidales se ha empleado acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, Sigma Aldrich).

Se mezclan estos reactivos en relación molar 1.5 Na_2SiO_3 :1 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$:7.4 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, y se deja reposar durante 5 horas a temperatura ambiente en un recipiente cerrado de polipropileno. Tras el tiempo de reposo se observa una solución blanquecina indicadora de la condensación de la sílice, y para que se produzca la síntesis del sólido se deja evaporar en el mismo recipiente abierto, durante 50 h a 90 °C. El producto obtenido se filtra con agua – etanol- agua y finalmente, para activar los poros se elimina el surfactante formando la estructura mesoporosa. Para ello, se calcina durante 8 h a 600 °C, con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min.

2.2. Modificación de las esferas de sílice.

Para la funcionalización de las esferas de sílice con grupos amino (APTES, Sigma Aldrich) se han utilizado dos métodos diferentes inspirados en bibliografía. En ambos métodos se han realizado experimentos con diferentes porcentajes molares de aptes/esferas de sílice, 5-10-20%, aunque en este trabajo sólo se van a mostrar los que han dado mejores resultados, que son los correspondientes a 10% de APTES (Ver Anexo III).

2.2.1. Método Modificación 1.

En este método, metodo A, a partir de los estudios de Manzano y cols. (2009), Suzuki y cols. (2008)^a, Wang y cols. (2009) y Kwon y cols. (2008) en los que se funcionalizaban las esferas de sílice tras su obtención utilizando tolueno como disolvente en la reacción, se obtuvo la relación ml tolueno/g MCM-41. De este modo, se hizo reaccionar las esferas de

sílice, con aptes y 10 mL de tolueno (Sigma Aldrich), durante ocho horas en reflujo continuo. Pasado el tiempo de reacción, se realizó una extracción química a reflujo durante 16 h para eliminar el exceso de reactivo, con una mezcla de 3,3 mL de ácido clorhídrico y 107,5 mL de etanol.

2.2.2. Método Modificación 2.

En el segundo método, método B, siguiendo con la idea de Oh y cols. (2006) en la que se adiciona en diferentes grupos amino en la síntesis de microesferas de sílice, se añadieron grupos amino durante la síntesis de las esferas, antes de verter el iniciador, etil acetato. Tras seguir el proceso anteriormente descrito para la formación de las esferas, se sustituye la etapa de calcinación por una de extracción química como la descrita en el primer método, para eliminar el surfactante excedente.

2.3. Preparación de membranas mixtas.

Para la fabricación de membranas mixtas de esferas de sílice modificadas con APTES se han utilizado dos métodos diferentes. En ambos métodos, se han elaborado membranas con una relación disolvente del 8% peso, (la fase sólida constituida por el polímero y las esferas modificadas con aptes son un 8% del peso total de la membrana y el 92 % del peso es de disolvente). Se optó por esta relación puesto que en estudios previos realizados en el grupo de investigación se obtenía un máximo en permeación y selectividad con materiales similares en la separación de gases (Gorgojo y cols., 2008; Zornoza y cols., 2009).

Se han utilizado dos polímeros comerciales como fase orgánica continua, la polisulfona Udel® P-3500 y poliimida (PI) Matrimid® 5218, que fueron suministrados gentilmente por Solvay Advanced Polymers y por Huntsman Advanced Materials, respectivamente (Ver Anexo II). Para la fase inorgánica dispersa se han utilizado las esferas modificadas sintetizadas en el laboratorio por los dos métodos. Además, se han probado diferentes disolventes, para estudiar su efecto sobre las propiedades de las membranas, aunque para la mayoría de membranas se ha utilizado cloroformo (Ver AnexoIV).

2.3.1. Método de Preparación Membranas 1.

El primer método para la preparación de membranas mixtas, método C, se ha seguido el mismo procedimiento que Zornoza y cols. (2009), que consiste en mezclar la fase orgánica, la inorgánica y el disolvente a la vez, dejando la solución agitar durante un día. Una vez transcurridos tres periodos de dispersión en baño de ultrasonidos/agitación de 15/10 minutos la mezcla se vierte sobre un soporte de vidrio colocado en una superficie equilibrada, para que la mezcla se extienda de forma uniforme por todo el recipiente. Además, el soporte estará parcialmente abierto para que la evaporación del disolvente fuese lenta, por ese motivo la superficie equilibrada se sitúa dentro de una campana. Todo el proceso de evaporación del disolvente se realiza a temperatura ambiente.

Finalmente, se someten a un tratamiento térmico para activarla, es decir, para terminar de evaporar el resto de disolvente que ocupan los espacios intercristalinos. Este tratamiento se realiza en una estufa de vacío a 120 °C para la polisulfona y 150 °C para la poliimida.

En primer lugar se hace una rampa calentamiento de una hora para alcanzar de forma progresiva la temperatura y el vacío deseados, posteriormente se mantienen el vacío y la temperatura. El proceso térmico termina con una rampa de enfriamiento de una hora para alcanzar la temperatura ambiente.

2.3.2. Método de Preparación de Membranas 2.

El segundo método, también conocido como método primming, método D, se ha adaptado el método de Koros y cols, (2007), que consiste en preparar dos disoluciones: la primera disolución contiene la fase inorgánica, el 10% del polímero y la mitad de disolvente, mientras que la otra disolución contiene el resto de polímero y disolvente.

Las dos soluciones se agitan durante 4 h y se echa la mitad de la segunda mezcla en la primera. Ambas mezclas se dejaron agitar durante una noche y después se mezclaron vertiendo la solución del polímero en la que contiene la fase inorgánica. La solución combinada se agitó durante una hora y se realizaron tres periodos de agitación/dispersión en baño de ultrasonidos como los del primer método. Una vez se tiene la mezcla final dispersada se vuelca sobre un recipiente de vidrio que está en las mismas condiciones que en el primer método y se procede al mismo tratamiento térmico de activación.

Con esta mezcla progresiva se intenta que el contacto con el disolvente sea óptima, aunque es difícil de calcular la cantidad de disolvente en el polímero puesto que se va evaporando durante el proceso (Ver Anexo IV).

2.3. Caracterización.

Para la caracterización morfológica y estructural del material inorgánico y las membranas, se han utilizado diversas técnicas, que se han explicado de forma más extensa en el Anexo V.

2.3.1. Caracterización morfológica y estructural.

2.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Esta técnica se ha utilizado para obtener un análisis elemental de las muestras y para poder visualizar que la modificación superficial se ha producido realmente. Las medidas por electrones secundarios y con los electrones retrodispersados. Además, las muestras suelen recubrirse previamente con una fina capa de oro, aunque en este caso y puesto que se quería realizar el análisis elemental de la muestra (EDX, Energía de Dispersión de Rayos-X), es necesario que el recubrimiento sea de carbono.

El microscopio electrónico de barrido que se ha utilizado para el estudio de estos materiales, (modelo JEOL JSM 6400), pertenece al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

2.3.1.2. Análisis de Adsorción de Gases.

La adsorción de gases en sólidos es una técnica que permite estudiar la textura porosa de los sólidos, permitiendo determinar el área superficial de volumen de poro y la distribución del tamaño de poro.

Para determinar la adsorción de nitrógeno y obtener el área BET se ha utilizado el equipo que el Micrometrics Tristar 3000. Además, se realizaron análisis a temperatura ambiente utilizando como gas de difusión CO₂, para comprobar el comportamiento del material, puesto que es el gas que presentaría más afinidad con la funcionalidad superficial realizada a las MSS que se van a incorporar a la matriz polimérica. El instrumento para realizar este análisis es el Micrométrics ASAP 2020.

En este tipo de análisis es fundamental someter a las muestras a un pretratamiento adecuado, 110 °C para que no se estropeen las modificaciones realizadas con APTES, para

eliminar todos los posibles compuestos existentes en los poros y evitar la obtención de una medida falseada.

2.3.1.3. Difracción de Rayos-X de Ángulo Bajo (LA-XRD).

El análisis de difracción de Rayos-X de ángulo bajo, se realiza para determinar la estructura mesoporosa ordenada de MCM-41, y así poder comprobar si se conserva la misma después de la funcionalización. Para ello se ha utilizado el equipo C.A.I. de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

2.3.2. Análisis Térmico.

2.3.2.1. Análisis Termogavimétrico (TGA).

Esta técnica permite el estudio de la pérdida de peso del material con el aumento de temperatura. El equipo utilizado es un modelo de Mettler Toledo (TGA/SDTA 851e) que se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química en el Edificio de institutos de la Universidad de Zaragoza. Se ha aplicado un programa de temperaturas desde 25 a 800 °C, a 5 °C/min, con flujo de aire de 30 mL (STP)/min, para el material inorgánico en polvo. Para las membranas se utiliza el mismo intervalo de temperatura, a 10 °C/min, con flujo de aire de 50 mL (STP)/min.

2.3.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En este análisis realizado a las membranas, se puede observar la diferencia de calor entre la muestra y una referencia que se mide como una función de la temperatura. Además, se puede determinar la temperatura vítrea de las membranas de polisulfona Udel[®], que se analizaron hasta 300 °C, y las de Matrimid[®], que se estudiaron hasta 400 °C. El equipo utilizado es un modelo Mettler Toledo DSC822e que se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química en el Edificio de institutos de la Universidad de Zaragoza.

2.3.3. Espectroscopia Infrarroja de Absorción (FTIR).

La espectroscopia de absorción (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy), se puede utilizar para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra permitiendo estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional.

En el caso de las muestras en polvo de este proyecto, se prepararon pastillas traslúcidas (mezcla de la muestra y bromuro potásico) a través de las cuales pasa el rayo de luz. El

modelo de espectrógrafo utilizado ha sido IRAffinity 1/FTIR-5400s de Shimadzu corporation, Kyoto, Japan.

2.3.4. Separación de gases.

Este proceso de caracterización se ha realizado para las membranas sintetizadas en el laboratorio para medir su rendimiento la separación de gases. Para ello se midió la separación de mezclas equimolares en una planta de separación de gases (Ver Anexo V). El proceso se lleva a cabo a una temperatura de 35 °C y los caudales de los gases introducidos fueron de 25 ml (STP)/min para cada uno de los gases a separar. Las mezclas a separar fueron: H₂/CH₄, CO₂/N₂ y O₂/N₂, todas equimolares. La alimentación se introduce a una presión de 40-50 psia (2,7-3,5 bar), siendo la presión del lado del retenido aproximadamente una atmósfera, y se analizaron los gases de salida en un microcromatógrafo.

Resultados y Discusión

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como se ha descrito en la apartado 2.1 y 2.2, se han utilizado diferentes métodos de síntesis del material para funcionalizar las esferas de sílice mesoporosa MCM-41 y preparar con ellas membranas mixtas para la separación de gases.

En este apartado, sólo se van a mostrar los resultados más representativos de todas las pruebas realizadas tanto a las muestras descritas en el Anexo III como a las membranas descritas en el Anexo IV. Además, en dichos anexos se va a razonar la elección de estos experimentos como los representativos de la investigación.

3.1.- Resultados de los sólidos mesoporosos modificados.

Los experimentos realizados para la modificación de gases se pueden observar en la Tabla 1. En los experimentos E1 al E17 se usó el método de modificación 1, mientras que en los experimentos E18, E19 y E20 se funcionalizó siguiendo el método de modificación 2, por lo que se ha definido como in situ la atmósfera de reacción. Se puede observar que se ha estudiado la influencia de la cantidad de APTES, la cantidad de tolueno, los tiempos de reacción y extracción química y la atmósfera de reacción. Además, se han comparado los resultados obtenidos por ambos métodos de modificación.

Tabla 1. Experimentos de sólidos mesoporosos modificados.

Experimentos	Atmósfera	g APTES	mL Tolueno	t. reacción (h)	t. extracción química (h)
E1	Aire	0.33	10	8	15
E2	Aire	0.33	5	8	15
E3	Aire	0.33	2.5	8	15
E4	Aire	0,13	10	8	15
E5	Aire	0.13	5	8	15
E6	Aire	0.13	2.5	8	15
E7	Aire	0.07	10	8	15
E8	Aire	0.07	5	8	15
E9	Aire	0.07	2.5	8	15
E10	Aire	0.13	2.5	2	3
E11	Aire	0.33	2.5	2	3
E12	Aire	0.07	2.5	2	3
E13	Nitrógeno	0.33	10	8	15
E14	Argón	0.33	10	8	15
E15	Argón	0.33	10	8	15
E16	Argón	0.33	100	8	15
E17	Aire	0.66	10	8	15
E18		0.33			15
E19		0.07			15
E20		0.13			15

3.1.1. -Caracterización morfológica y estructural.

En este estudio, como ya se ha explicado, se han preparado esferas de sílice mesoporosas MSS y esferas modificadas con grupos amino por dos métodos diferentes.

En primer lugar se realiza una inspección con el microscopio óptico para comprobar que la síntesis ha sido adecuada que presenta formas esféricas. En la figura 3 se presenta una imagen de SEM de esferas individuales de MSS y de MSS tratadas por ambos métodos, donde se puede observar la rugosidad de las muestras modificadas.

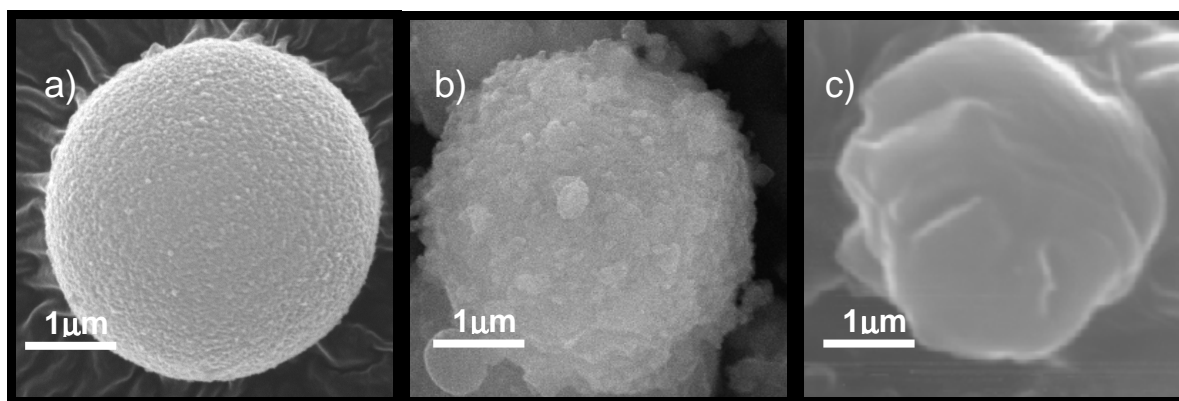


Figura 3. Imágenes SEM de: a) MSS. b) MSS modificadas con método 1. c) MSS modificadas con método 2.

Además, la técnica EDX permite analizar la composición química de la muestra, presentando la muestra de MSS unos porcentajes atómicos aproximados del 75% de oxígeno y 25% de silicio. Para las muestras modificadas por ambos métodos, el porcentaje atómico de la cantidad de nitrógeno es del 2,8% siendo el resto silicio y oxígeno, con porcentajes atómicos del 70,3% y 26,8% respectivamente. Los porcentajes del análisis atómico con EDX se han recalculado eliminando el carbono puesto que se encuentra recubierta del mismo y no se puede determinar cuánto pertenece a la muestra y cuánto al recubrimiento de la muestra.

Por otro lado, en la figura 4 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de las esferas con y sin modificación, por ambos métodos, todas de tipo IV, propias de materiales mesoporosos (Sing, 2001; Jaroniec y cols., 1999).

Del mismo modo, la figura 5 muestra la distribución de poro de los análisis BJH. Las MSSs presentan una estructura de poro bimodal con poros de 2,7 y 9 nm atribuidos a las fases mesoporosas y no mesoporosas del MCM-41 respectivamente. Del mismo modo en las esferas modificadas por ambos métodos se aprecia una distribución de poros similar,

3. Resultados y discusión

presentando una estructura bimodal con poros en 2 y 4 nm en el primer método y 2,7 y 5,5 nm en el segundo método. Atendiendo a las superficies específicas de adsorción de N_2 BET, el área de las MSS es alrededor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que en las modificaciones para el primer método y el segundo método se ha reducido el área a $399 \text{ m}^2/\text{g}$ y $420 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente, valores superiores a los obtenidos en bibliografía (Zenenak y cols., 2008).

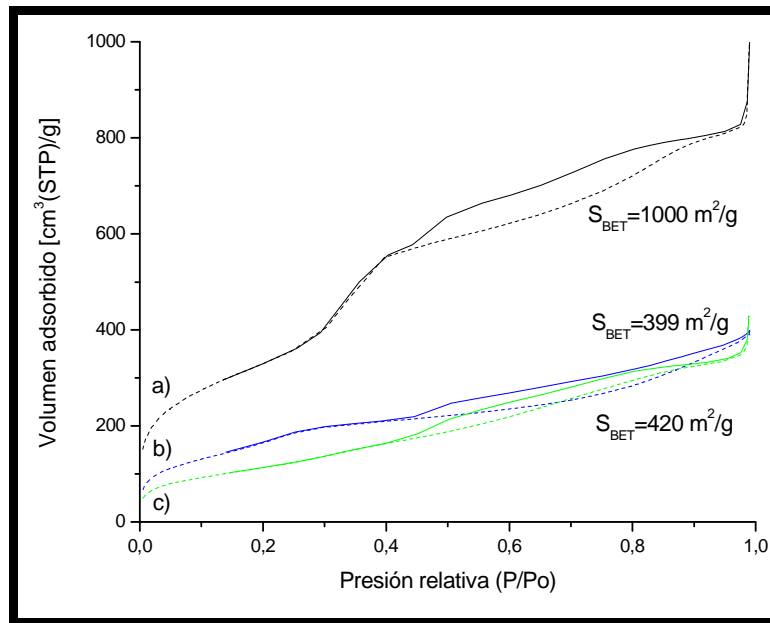


Figura 4. Isothermas de adsorción (línea discontinua) y desorción (línea continua) de N_2 para: a) MSS, b) MSS-modificado APTES método 1, c) MSS- modificado APTES método 2.

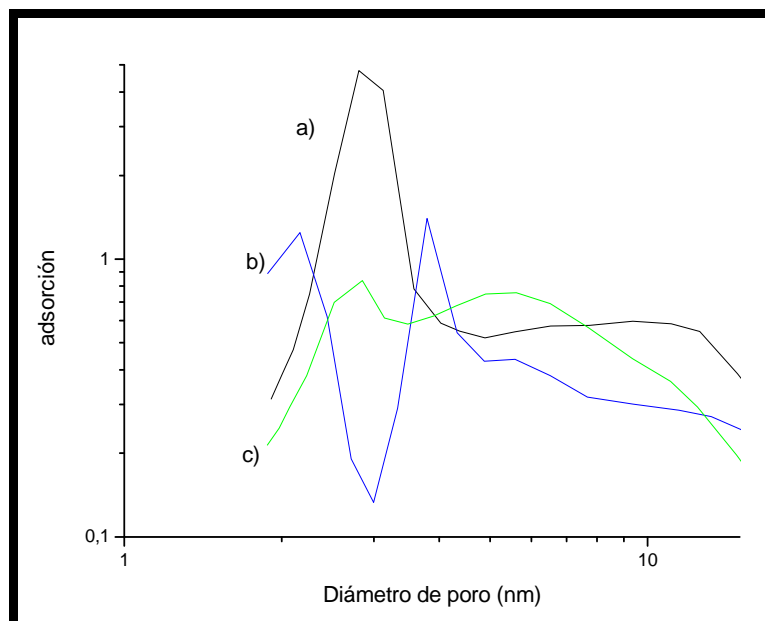


Figura 5. Distribución de tamaños de poro BJH para: a) MSS, b) MSS-modificado APTES método 1, c) MSS- modificado APTES método 2.

Por otro lado, también se han realizado medidas de adsorción con CO₂. En la figura 6 se presentan las isotermas de adsorción de CO₂ de las esferas sin modificar y modificadas por ambos métodos. El instrumento utilizado para realizar dichas medidas ha sido ASAP 2020. Las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos han sido a 298,15 K.

En cuanto a las superficies específicas de adsorción de CO₂, el área que proporcionan las esferas mide sobre los 225 m²/g, siendo para las modificaciones aproximadamente de 174 m²/g para la realizada por el método primero y de 133 m²/g para la realizada por el método segundo.

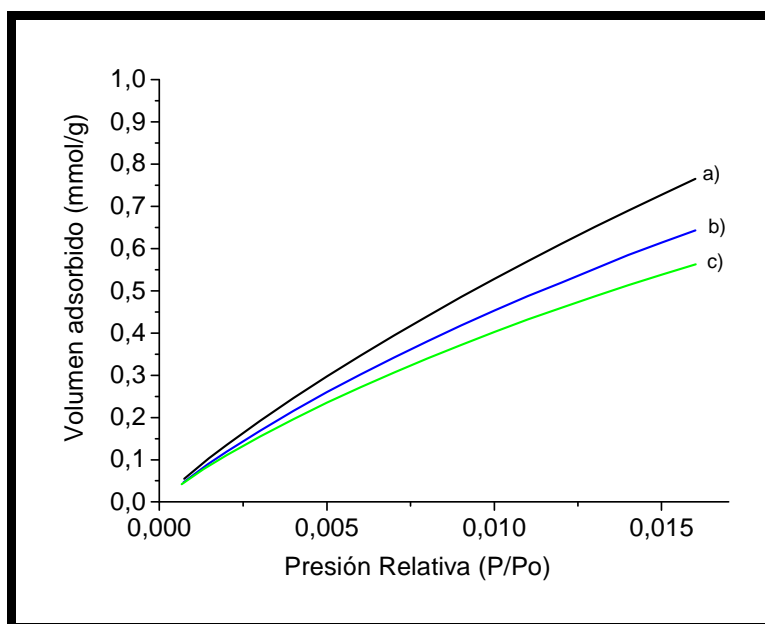


Figura 6. Isotermas de adsorción para: a) MSS, b) MSS-modificado APTES método 1, c) MSS- modificado APTES método 2.

Para conocer más a fondo la estructura del material modificado se ha realizado difracción de rayos X de ángulo bajo al material. En la figura 7 se puede observar el difractograma tanto de las MSS como de las MSS modificadas. Para las esferas se puede observar una fuerte reflexión a 2,42 ° y otro más débil a 4,24 ° que indican que las MSSs poseen una estructura de poro de naturaleza hexagonal que puede ser atribuida a MCM-41. La posición del primer pico a $2\theta = 2,4^\circ$ da una reedición de espaciado de los poros mediante la ley de Bragg de $d_1 = 3,65$ nm. El segundo pico a $2\theta = 4,2^\circ$ proporciona un ángulo de espaciado de $d_2 = 2,1$ nm.

Esta estructura ordenada se mantiene al realizar la modificación con el segundo método, mostrándose un primer pico a $2\theta = 2,12^\circ$ y otro a $2\theta = 4,2^\circ$, obteniéndose de este modo espaciados similares al material sin modificar. En cuanto al material modificado por el

primer método, se puede observar que el material ha perdido totalmente la ordenación que presentaban inicialmente las esferas mesoporosas.

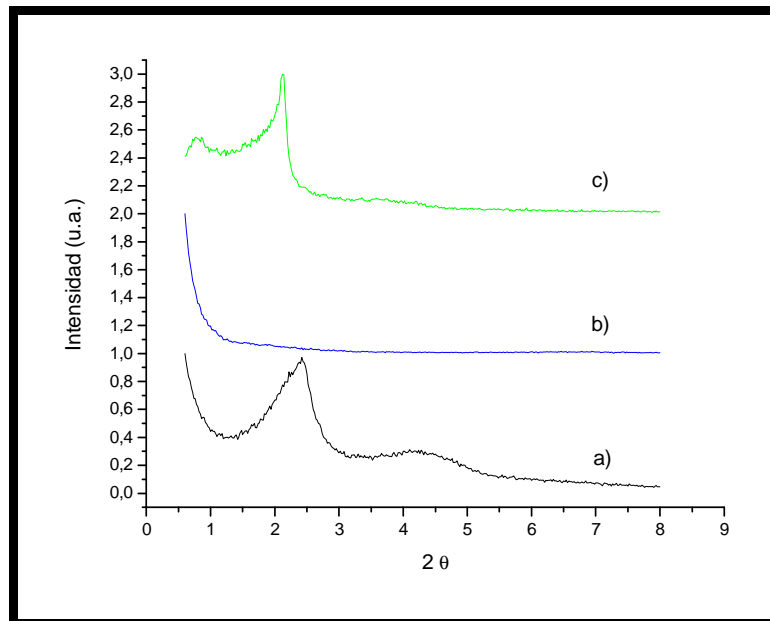


Figura 7. Patrones de difracción de rayos X de ángulo bajo (LA – XRD): a) MSS, b) MSS-modificado APTES método 1, c) MSS- modificado APTES método 2.

3.1.2. - Análisis térmico.

Las curvas termogravimétricas en aire con una rampa de temperatura hasta 850 °C de 5 °C/min se pueden observar en las Figuras 8. Los experimentos se han realizado en crisoles de alúmina.

Se pueden comprobar una primera pérdida de peso en torno a los 100 °C, debida a la humedad presente en la muestra segunda en torno a los 300°C. En ambos casos, se puede observar que la pérdida de peso es más pronunciada para las esferas modificadas por el segundo método que por el primero, llegando a perder un 10% más de peso.

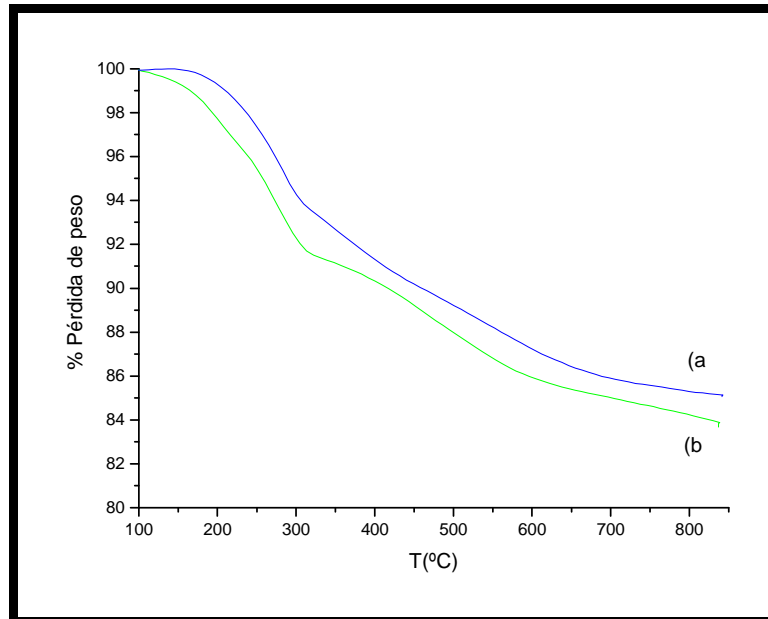


Figura 8: Variación de peso frente a la temperatura de las esferas modificadas con APTes:
 a) MSS-modificado APTES método 1, b) MSS- modificado APTES método 2.

3.1.3. - Análisis espectroscópico.

En la Figura 9 se muestran los espectros de infrarrojos de las esferas modificadas por los dos métodos ya descritos y del APTES. En los espectros se pueden observar picos característicos de la sílice, del APTES y de los enlaces creados por ambos.

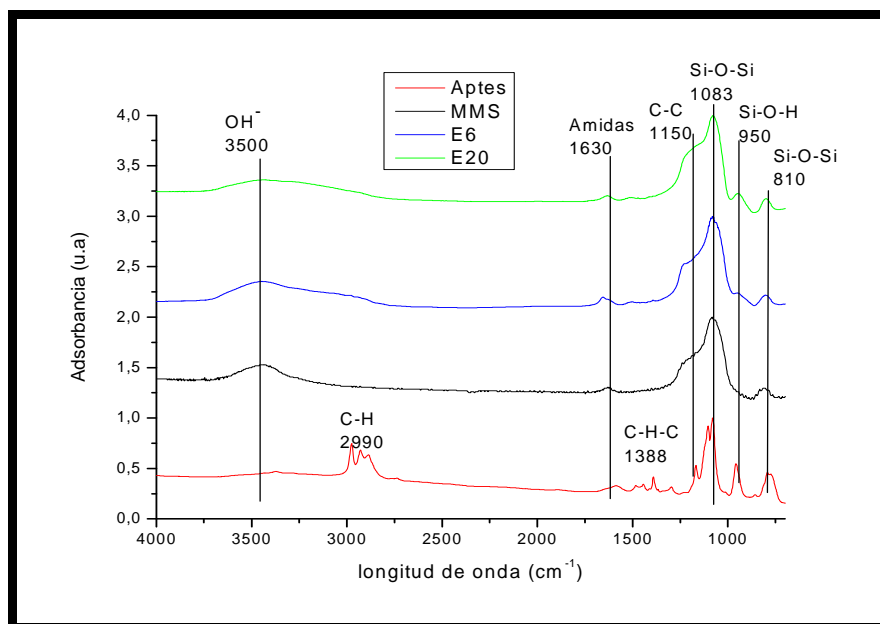


Figura 9: Espectro FTIR de: línea roja sólo de APTes, línea negra esferas MSS sin modificar, línea azul esferas MSS-modificado método 1, línea verde esferas MSS-modificado APTes método 2 .

3.2.- Resultados de las membranas mixtas.

En este apartado se va a mostrar la caracterización de las membranas que se han analizado en la separación de mezcla de gases. Todas ellas se han preparado con un 10% de material (del cual el 8% en peso corresponde al material inorgánico y un 92% en peso en polímero, polisulfona Udel®) utilizando un 90% de cloroformo como disolvente (Zornoza y cols.2009).

En la Tabla 2, se observan las membranas de polisulfona que se han preparado en este proyecto y sus características principales. En ella se puede comprobar que se han utilizado como parte inorgánica alguno de los experimentos de esferas modificadas con APTES. Además, se han empleado diferentes métodos de preparación de las membranas, diferentes disolventes y tratamientos térmicos.

Tabla 2. Membranas preparadas con polímero Udel®.

Membrana	Experimento	Polímero	Disolvente	Espesor (mm)
M1	E1	Udel	cloroformo	96
M2	E13	Udel	cloroformo	85
M3	E14	Udel	cloroformo	88
M4	E16	Udel	cloroformo	78
M5	esferas	Udel	cloroformo	84
M6	sólo polímero	Udel	cloroformo	105
M7	E17	Udel	cloroformo	88
M8	0,06esferas-Aptes insitu en prep de membrana	Udel	cloroformo	94
M9	E15	Udel	cloroformo	98
M10	esferas cubierta completamente	Udel	cloroformo	81
M11	esferas(embudo)	Udel	cloroformo	93
M12	esferas tratamiento de memb a 150 °C	Udel	cloroformo	66
M13	esferas tratamiento de memb a 180 °C	Udel	cloroformo	76
M14	esferas	Udel	DCM	91
M15	esferas	Udel	THF	66
M16	esferas met.priming	Udel	cloroformo	90
M17	esferas	Matrimid	DCM	112
M18	esferas	Matrimid	TFH	176
M19	esferas	Matrimid	NMP	140
M20	esferas met.priming	Matrimid	cloroformo	133
M21	esferas (180°C)	Matrimid	cloroformo	95
M22	esferas(200°C)	Matrimid	cloroformo	118
M23	E1	Udel	cloroformo	97
M24	E3	Udel	cloroformo	98
M25	E6	Udel	cloroformo	745
M26	E9	Udel	cloroformo	591
M27	E18	Udel	cloroformo	744
M28	E20	Udel	cloroformo	844
M29	E19	Udel	cloroformo	528

3.2.1- Caracterización morfológica y estructural.

Con las imágenes obtenidas por SEM se va a estudiar la sección transversal de las membranas, para poder conocer la distribución y la interacción de la fase inorgánica con el polímero. Para poder llevar a cabo el estudio es necesario una preparación previa de las muestras, sumergiéndolas en nitrógeno líquido, para obtener un corte limpio por fractura.

En cuanto al método mejor para obtener las membranas, se van a observar las diferentes interacciones de las MSS con el polímero Udel[®], M5 y M17. La dispersión y la interacción que muestran el sólido con el polímero Figura 10 obtenidas por el método 2.3.2 ("primming") son similares a las del método descrito en el apartado 2.3.1.

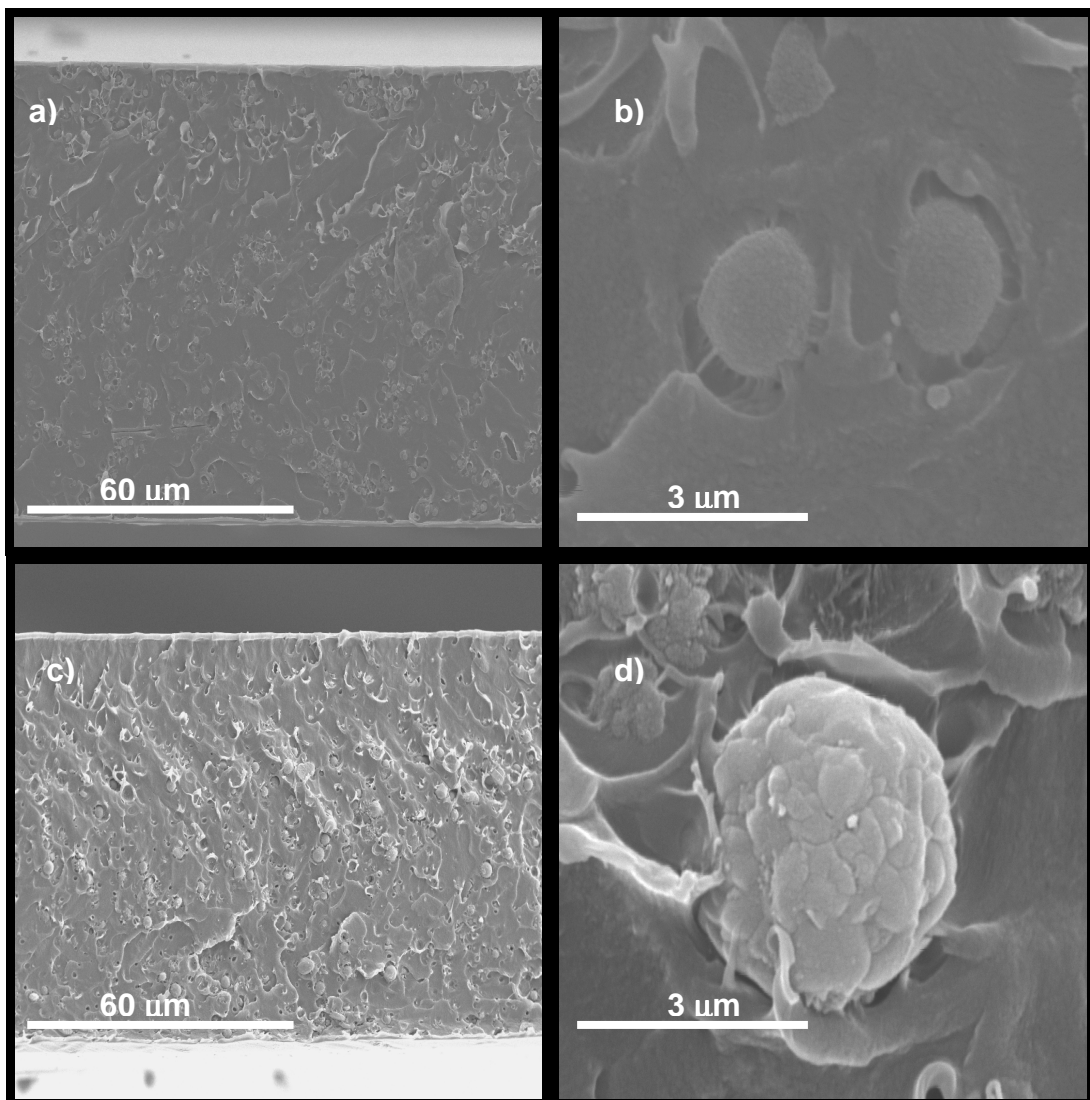


Figura 10. Distribución de MSS en polímero por a y b) método 2.3.1, c y d) método 2.3.2.

3. Resultados y discusión

Por otro lado, en la Figura 11 se observa las membranas M1 y M8 para comprobar la influencia de la modificación de las esferas de sílice con un 20% de APTES por el primer y segundo método de preparación de membranas respectivamente. Se puede observar que las esfera modificadas por el método 2.2.2. tienen mejor interacción con el polímero, aunque la distribución no es tan homogénea a lo largo de la sección transversal de la membrana.

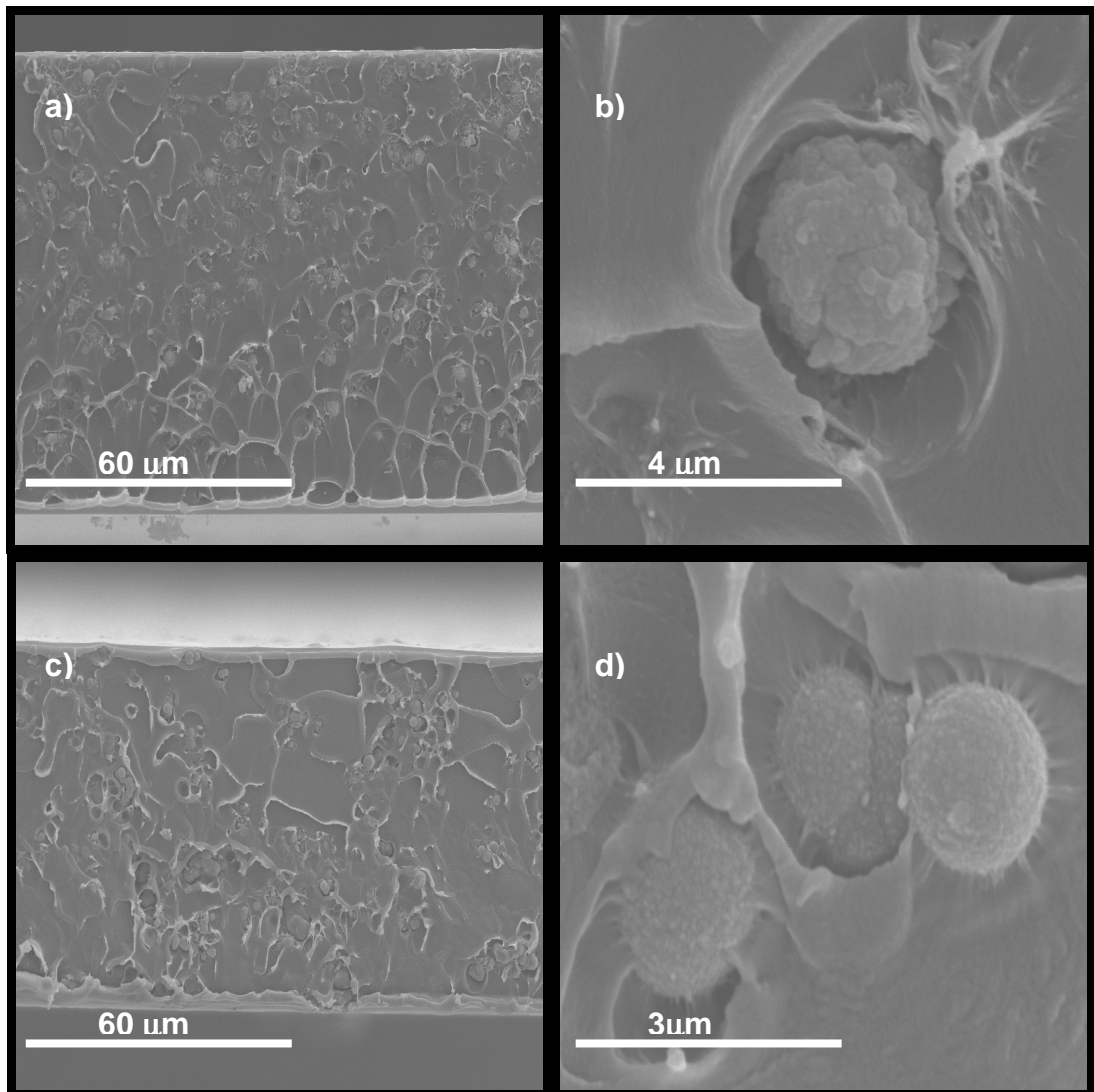


Figura 11. Distribución en el polímero de MSS modificadas con el 20% de APTES
a y b) método 2.2.1, c y d) método 2.2.2.

3.2.1. - Análisis Termogavimétrico.

3.2.1.1. Análisis Termogavimétrico (TGA).

Los análisis termogravimétricos que se han realizado en este proyecto permiten observar las pérdidas de peso. Esta técnica nos va a permitir estudiar qué método de los descritos en el apartado 2.3 es más eficiente para la eliminación del disolvente, qué disolvente es mejor para la elaboración de las membranas y por último, con qué método de esferas modificadas se esperaría un mejor rendimiento permeoselectivo. Además, el peso final del termograma corresponde a la cantidad de esferas de sílice presentes en la membrana. Con estos datos podemos determinar la cantidad de MCM-41 real que hay en la membrana, ya que corresponde al porcentaje en peso remanente.

Para considerar que método de preparación es mejor se han comparado las membranas M5, M12, M13 y M16. En los termogramas que muestran las Figuras 12 y 13 se puede observar a bajas temperaturas suele aparecer una pequeña pérdida debida a la eliminación del disolvente, aunque la pérdida de mayor importancia se produce en torno a los 500°C, que es debida a la degradación del polímero. Además, al tratar las membranas con el método 2.3.1. a mayor temperatura su pérdida de peso es menor con la temperatura.

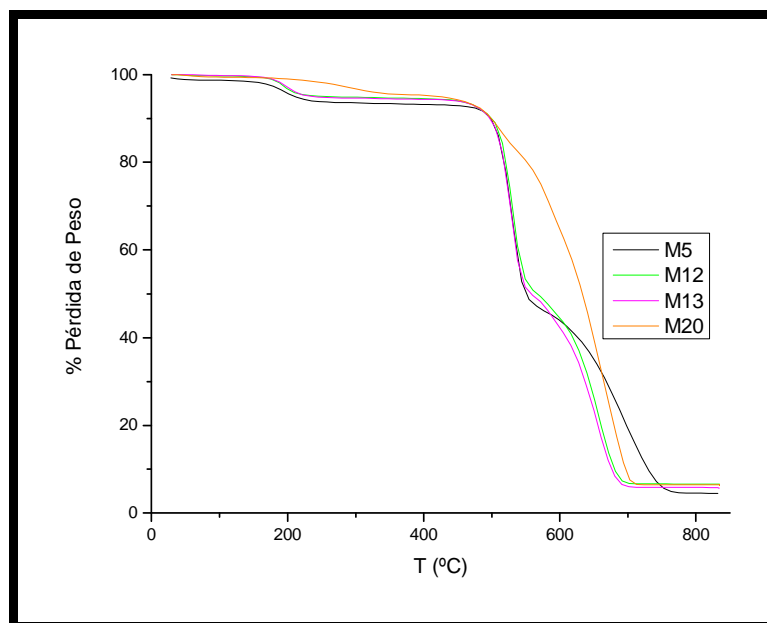


Figura 12. Membranas preparadas con diferentes métodos con el polímero Udel®.

En cuanto al disolvente apropiado para obtener las membranas, se han comparado las membranas M5, M16 y M17. En la figura 12 se puede observar que el diclorometano (DCM) no pierde peso a bajas temperaturas, como ocurre con el cloroformo y el tetrahidrofurano (THF).

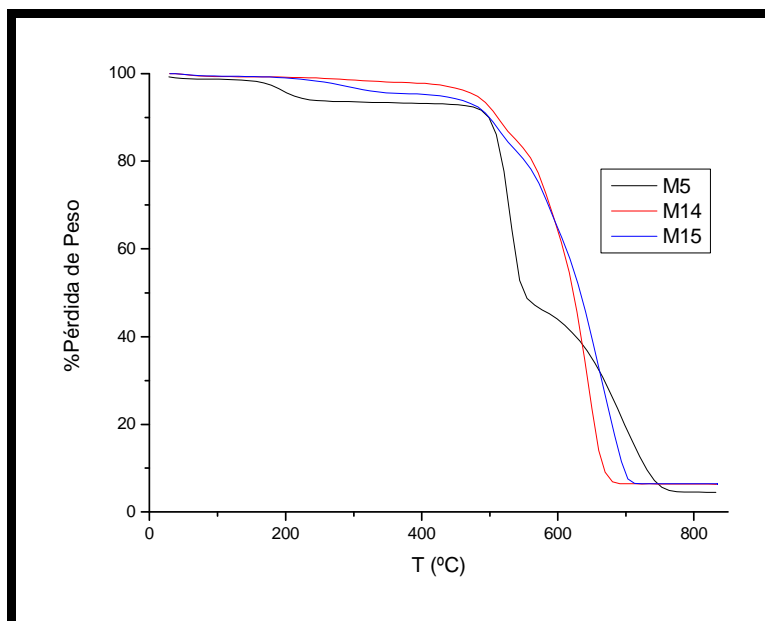


Figura 13. Membranas preparadas con diferentes disolventes con el polímero Udel®.

3.2.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Los análisis DSC permiten conocer la temperatura de transición vítrea que da una idea cualitativa de la flexibilidad de las cadenas de polímero. En este caso se ha estudiado el efecto que tiene la adición de APTES a las esferas de sílice en la temperatura de transición vítrea (T_g) de la membrana.

En la Tabla 3 se muestran que las temperaturas de transición vítrea sintetizadas con la polisulfona Udel® y las esferas modificadas con APTES son de aproximadamente de 190 °C, independientemente del método que se ha utilizado para modificar las esferas.

Esto indica que las propiedades térmicas de la polisulfona no se ven afectadas por la presencia de esferas modificadas con APTES, y por tanto no existe una variación de las propiedades térmicas, ni de la rigidez ni de la limitación de movimiento del polímero (Zornoza y cols, 2009).

Tabla 3. Temperaturas de transición vítrea de las membranas preparadas con polímero Udel®.

Membrana	Tg(°C)
M5	191
M10	191,5
M11	190,6
M12	190
M13	192,6
M14	189,5
M15	191,1
M24	189,3
M25	190,3
M26	190,9
M27	191,8
M28	189,3
M29	189,5

3.2.3- Defectos en las membranas.

Lo más complicado en la preparación de las membranas es evitar que presenten defectos, ya que el mal contacto entre las fases orgánica e inorgánica puede hacer que la membrana preparada sea inservible para la separación de gases.

Por otro lado, en la preparación de las membranas hay muchos factores que pueden inducir a que la permeabilidad y selectividad de las mezclas de gases a analizar se vean modificadas. En primer lugar, se pueden producir aglomeraciones de esferas en el polímero por lo que se intenta realizar una buena agitación y dispersión de la disolución esferas/polímero/disolvente durante la preparación de las membranas. Esta aglomeración, también puede darse porque no se haya evaporado el disolvente de forma adecuada durante el volcado y secado inicial de la membrana. Como se observa en la sección transversal de la Figura 14, al tapar la superficie de volcado de la membrana (placa petri), el disolvente no se ha evaporado con la suficiente rapidez y las esferas se han acumulado en la parte inferior de la membrana.

Este es el criterio para elegir el disolvente adecuado para realizarlas membranas, que su temperatura de ebullición guarde relación con la superficie expuesta en el secado.

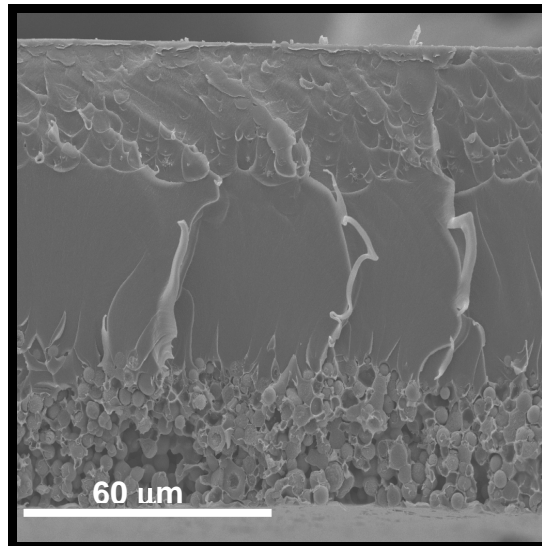


Figura 14. Distribución de MSS en el polímero con placa Petri totalmete tapada.

El tratamiento térmico también puede hacer que en la membrana se generen defectos, puesto que puede empezar a "hervir" el polímero y aparezcan burbujas.

Finalmente, también hay que evitar que se produzcan huecos en la interfase (Moore y cols.2005).

3.2.4- Análisis de separación de gases.

La mayor parte de las membranas preparadas fueron analizadas en el módulo de permeación (Ver Anexo V), para comprobar su capacidad en la separación de las diferentes mezclas de gases H_2/CH_4 , CO_2/N_2 , O_2/N_2 . Todos los experimentos se realizaron en la planta de permeación descrita en el anexo V, a 35 °C y con unas presiones de 45 psia en el lado del retenido y 18 psia en el lado del permeado. El flujo de las mezclas de gases al 50% en peso han sido de 25 ml/min para cada uno de ellos.

Lo ideal sería haber estudiado las membranas mixtas cuyo material inorgánico se consideró óptimo en el apartado 3.1., pero al no ser posible por los problemas anteriormente comentados, en este apartado se van a mostrar los resultados que se han obtenido con las membranas que se han medido.

Finalmente, se midieron los espesores de todas las membranas preparadas con el micrómetro (Mitutoyo Digimatic Micrometer). Este dato se necesita para poder calcular los valores de permeabilidad en la separación de las mezclas de gases. Para cometer el

mínimo error posible, se tomó como espesor de una media de diez valores para cada membrana.

3.1.3.1. Separación de O₂/N₂.

La separación de la mezcla O₂/N₂ es una de las más estudiadas en bibliografía puesto que es importante para la generación de gas inerte y el enriquecimiento de oxígeno. Las membranas poliméricas suelen dar buenas selectividades en la separación de aire. Además se debe tener en cuenta que la mezcla O₂/N₂ es muy difícil de separar debido a la similitud de tamaños de ambas moléculas (diámetro cinético del oxígeno 3,46 Å y del nitrógeno 3,64 Å).

En bibliografía se han encontrado datos de membranas de polisulfona pura con permeabilidades de O₂ de 1,6 Barrer y selectividades O₂/N₂ de 4,7 (Zornoza y cols, 2009). Para membranas mixtas polisulfona/zeolita A se han encontrado permeabilidades de 2 y Barrer selectividades de 8 (Wang y cols, 2002), mejorando significativamente los valores obtenidos para membranas puras.

Como se observa en la Tabla 4., los valores obtenidos mejoran ligeramente los resultados bibliográficos de permeabilidad respecto a las membranas de polisulfona pura. En el caso de la selectividad se puede observar que las membranas sintetizadas con los sólidos descritos en el método 2.2.1 con atmósfera de aire (M1, M26 y M27) como con los sólidos descritos en el método 2.2.2 (M28 y M29) mejoran la selectividad respecto al polímero .

Además, se puede observar, en general, que las permeabilidades obtenidas son inferiores a las del polímero, esto puede ser porque se han producido algún defecto y se hayan creado pequeños huecos en la interfase.

Tabla 4. Selectividades O₂/N₂ y permeabilidades de O₂ para las membranas elaboradas con Udel®.

Membrana	P(O ₂) [Barrer]	Selectividad α (O ₂ /N ₂)	% APTES	Método modificación esferas	Método obtención membranas
Udel®	1,6	4,7	-	-	C
M1	1,1	5,4	0,33	A	C
M7	1,0	4,3	0,66	A	C
M9	1,2	5,0	0,33	A	C
M12	1,2	4,7	-	-	C
M25	1,3	6,4	0,13	A	C
M26	1,0	6,4	0,07	A	C
M27	1,2	6,1	0,33	B	C
M28	1,5	6,4	0,13	B	C

3.1.3.2. Separación de H₂/CH₄.

Esta mezcla se emplea en la purificación de hidrógeno y la recuperación del mismo en procesos de refinado. En bibliografía se han encontrado permeabilidades de H₂ de 26,5 Barrer y selectividades de H₂/CH₄ 79,2 para membranas mixtas de polisulfona como fase continua y esferas de sílica mesoporosa como fase dispersa (8%), en cuanto a la polisulfona pura los valores bibliográficos reportados han sido de permeabilidad 11,8 Barrer y una selectividad H₂/CH₄ de 58,9. [Zornoza y cols., 2009].

En las membranas estudiadas en este proyecto con el polímero Udel[®], Tabla 5, no se consigue mejorar la permeabilidad a hidrógeno, pero en cuanto a la selectividad se pueden sacar varias conclusiones. Se puede observar que para dos membranas cuyo material inorgánico ha sido modificado por el mismo método (M1 y M13)

Por otro lado, si se comparan los resultados de bibliografía con los de la membrana M13, se puede decir que al aumentar la temperatura de tratamiento de la membrana, se han obtenido pérdidas tanto la selectividad como la permeabilidad. Por otro lado, para las membranas con sólidos modificados con un 5% de APTES, se obtienen mejores resultados para los sólidos sintetizados por el método 2.2.1, sobre todo en selectividad.

Tabla 5. Selectividades H₂/CH₄ y permeabilidades de H₂ para las membranas elaboradas con Udel[®].

Membrana	P(H ₂) [Barrer]	Selectividad α (H ₂ /CH ₄)	% APTES	Método modificación esferas	Método obtención membranas
Udel [®]	11,8	58,9	-	-	C
M1	10,3	47,8	0,33	A	C
M13	13,6	66,9	-	-	C
M28	14,2	80,6	0,33	B	C

3.1.3.3. Separación de CO₂/N₂.

Esta mezcla que puede parecer difícil de separa porque ambas moléculas tienen un tamaño similar (diámetro cinético del CO₂ 3,3 Å, y diámetro cinético del N₂ 3,64 Å), suele producirse con gran éxito por la mayor abrasión que el CO₂ presenta en muchos materiales de membrana.

Como se puede ver la Tabla 6, si se comparan las selectividades y permeabilidades con los valores obtenidos en bibliografía para las membranas de sólo polímero (Ahn y cols. 2008) con los obtenidos en el laboratorio se pueden sacar varias conclusiones. En primer lugar, si se compara la membrana M13 con la membrana de polímero, esta mejora la permeabilidad

3. Resultados y discusión

del CO₂ pero la selectividad es ligeramente inferior, dando resultados próximos a los de bibliografía de 5,9 Barrer de permeabilidad y 24,3 de selectividad CO₂/N₂ (Zornoza y cols, 2009).

Además, si se compara la membrana M13 con las elaboradas con esferas modificadas con un 20 % de APTES, M1 ó M28, con el método 2.2.1 y 2.2.2 respectivamente, se obtienen mejores resultados de permeabilidad para las esferas modificadas por el primer método pero peores en selectividad. Esto puede deberse a que la interacción entre el polímero y el sólido inorgánico sea peor para M1, permee mayor cantidad de gas.

Por otro lado, si se comparan las membranas M28 y M29 realizadas con el método 2.2.2, modificadas con un 20 y un 5% de APTES, respectivamente, se obtienen permeabilidades y selectividades muy superiores a las del polímero cuanto menor es la cantidad de APTES utilizada para su modificación.

Tabla 6. Selectividades CO₂/N₂ y permeabilidades de CO₂ para las membranas elaboradas con Udel®.

Membrana	P(H ₂) [Barrer]	Selectividad α (CO ₂ /N ₂)	% APTES	Método modificación esferas	Método obtención membranas
Udel®	5,9	24,3	-	-	C
M1	7,5	22,4	0,33	A	C
M7	4,8	19,9	0,66	A	C
M13	6,8	23,8	-	-	C
M28	6,1	23,9	0,13	B	C
M29	6,4	69,7	0,07	B	C

Conclusiones

4.- CONCLUSIONES.

En este proyecto se ha profundizado en el estudio de membranas de sílice modificadas con grupos amino por el método B para la preparación de MMMs y separación de gases. Pero en primer lugar, se van a resumir tanto los métodos de modificación de esferas como los de preparación de membranas:

- Método de modificación de esferas:
 - Método A: Las esferas se modifican después de su síntesis.
 - Método B: Las esferas se modifican durante su síntesis.
- Método de obtención de membranas:
 - Método C: El polímero, las esferas y el disolvente se mezclan en un solo paso.
 - Método D: El polímero, las esferas y el disolvente se mezclan en más de un paso.

4.1.- Conclusiones de los sólidos mesoporosos modificados.

Se han modificado esferas de sílice mesoporosa ordenada (MSSs) con grupos amino (APTES), para la preparación de membranas mixtas para separación de gases por los dos métodos diferentes de modificación superficial basados en el uso del APTES.

De las imágenes obtenidas por SEM, se puede observar que ambos procedimientos modifican la superficie mesoporosa convirtiéndola en más rugosa. Por otro lado, atendiendo a los datos de adsorción, se puede comprobar que la modificación ha disminuido la superficie de adsorción en todos los casos, respecto a la muestra sin modificar. Aún así, se han obtenido mejores resultados cuando se ha realizado la modificación por el segundo método.

Respecto a la estructura obtenida a partir de los rayos-X (LA-XRD) se puede observar que la modificación realizada por el primer método pierde totalmente la estructura de MCM-41. Sin embargo, la modificación realizada por el segundo método sigue manteniendo prácticamente la estructura inicial de las esferas mesoporosas, pero con una menor área superficial BET.

Finalmente, en el análisis espectroscópico se puede comprobar la presencia de los grupos aminos y de la sílice, en las modificaciones realizadas por ambos métodos.

4.2.- Conclusiones de las membranas mixtas.

Se ha comprobado que en las membranas preparadas por el método C y por el método D, tienen una distribución de las MSS similar a lo largo de la superficie transversal de la membrana. Aunque la interacción de las esferas con el polímero es mejor para el primer método.

Las membranas de esferas de sílice mesoporosa modificadas por el método B, sufren menor pérdida de peso con la temperatura, que las modificadas por el método A.

Para los diferentes porcentajes de APTES en la modificación del material inorgánico por el método A, se observa que las membranas que consiguen una mejor eliminación del disolvente son las que se han modificado con un 10%. Experimento considerado como óptimo para esa modificación.

Además, los estudios DSC muestran que las propiedades térmicas de la polisulfona no se ven afectadas por la presencia de esferas modificadas con APTES, y por tanto no existen modificaciones en las características del polímero

En cuanto a las membranas estudiadas para la separación de O_2/N_2 , se ha observado que las que se han realizado con sólidos modificados por el método B, han obtenido mejores permeabilidades para el oxígeno y selectividades que para los valores obtenidos en bibliografía para el polímero Udel®.

Para la mezcla H_2/CH_4 , se observa que la selectividad aumenta cuando se añade un 5% de APTES en la modificación de las esferas, aunque la selectividad obtenida no es mayor que para los valores de las esferas sin modificar encontrados en bibliografía, pero si que es mayor, tanto la selectividad como la permeabilidad a hidrógeno, para los datos experimentales de MSS- polímero, que se han obtenido en el laboratorio.

En cuanto a la mezcla de CO_2/N_2 , para un mismo % de APTES en la modificación de las membranas, se han obtenido mayores permeabilidades y selectividades para las membranas realizadas con esferas modificadas por el método B respecto a los datos bibliográficos del polímero.

Bibliografía

5.- BIBLIOGRAFÍA.

- (1) **Baker**, R.W., Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial Chemical Engineering* 41 (2002), 1393–1411.
- (2) **Belmabkhout**, Y.; Sayari, A. Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO₂ adsorption over a wide range of conditions. *Adsorption* 15 (2009), 318-328.
- (3) **Belmabkhout**, Y.; Weireld, G.; Sayari, A; Amine-Bearing Mesoporous Silica for CO₂ and H₂S Removal from Natural Gas and Biogas. *Langmuir* 25 (2009), 13275-13278.
- (4) **Cheng-Yu**, L.; Brian, G.T.; Dusan, M.; Jeftinija, K.; Shu, X. A Mesoporous Silica Nanosphere-Based Carrier System with Chemically Removable CdS Nanoparticle Caps for Stimuli-Responsive Controlled Release of Neurotransmitters and Drug Molecules. *Journal American Chemical Society* 125 (2003), 4451– 4459.
- (5) **Chung**, T.S., Jiang, L.Y., Li, Y., Kulprathipanja, S., Mixed matrix membranas (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science* 32 (2007), 483–507.
- (6) **Gorgojo**, P.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J. Development of mixed matrix membranes based on zeolite Nu-6(2) for gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008), 85-92.
- (7) **Gorgojo**, P.; Zornoza, B.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J. Mixed Matrix Membranes from Nanostructured Materials for Gas Separation. *Studies in Surface Science and Catalysis* 174 (2008), 653-656.
- (8) **Huang**, X.C.; Lin, Y.Y.; Zhang, J.P.; Chen, X.M. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies, *Angew. Chemical Int. Ed.* 45 (2006) 1557–1559.
- (9) **Ikeda**, S.; Tachi, K.; Ikoma Y., Sakata, T.; Mori, H.; Harada, T.; Matsumura, M. Selective Adsorption of Glucose-Derived Carbon Precursor on Amino-Functionalized Porous

Silica for Fabrication of Hollow Carbon Spheres with Porous Walls. *Chemical Material* 19 (2007), 4335-4340.

(10) **Jaroniec**, C. P.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Tailoring Surface and Structural Properties of MCM-41 Silicas by Bonding Organosilanes. *Journal Physics Chemistry B* 102 (1998), 5503-5510.

(11) **Jaroniec**, M.; Kruk, M.; Oliver, J. Standard Nitrogen Adsorption Data for Characterization of Nanoporous Silicas. *Langmuir* 15 (1999), 5410-5413.

(12) **Koros**, W.J. Gas separation membranes: needs for combined materials science and processing approaches. *Macromolecular Symp.* 188 (2002) 13-22.

(13) **Koros**, W.J.; Fleming, G.K. Membrane-based gas separation. *Journal Membrane Science* 83 (1993), 1-80.

(14) **Koros**, W.J., Husain, S., Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation. *Journal of Membrane Science* 288 (2007), 195-207.

(15) **Koros**, W.J., Mahajan, R., Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. *Polymer Engineering and Science* 42 (2007), 1420-1441.

(16) **Koros**, W.J., Mahajan, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies. *Journal Membrane Science* 175 (2000), 181-196.

(17) **Koros**, W.J., Mahajan, R., Moore, T.T. Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases. *AIChE Journal* 50 (2004), 311-321.

(18) **Koros**, W. J.; Moore T. T. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *Journal of Molecular Structure* 739 (2005), 87-98.

(19) **Kruk**, M., Jaroniec, M., Sayari, A. New insights into pore-size expansion of mesoporous silicates using long-chain amines. *Microporous and Mesoporous Materials* 35-36 (2000), 545-553.

- (20) **Kwon**, E. J., Lee, T.G. Surface-modified mesoporous silica with ferrocene derivatives and its ultrasound-triggered functionality. *Applied Surface Science* 254 (2008), 4732-4737.
- (21) **Leal**, O.; Bolívar, C.; Ovalles, C.; García, J.J.; Espidel, Y. Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel. *Inorgánica Chimica Acta* 240 (1995), 183-189.
- (22) **Manzano**, M.; Aina, V.; Areán, C.O.; Balas, F. Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: Effect of particle morphology and amine functionalization. *Chemical Engineering Journal* 137 (2008), 30-37.
- (23) **Marand**, E., Kim, S. High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix. *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008), 129-136.
- (24) **Mersmann**, A.; Fill, B.; Hartmann, R.; Maurer, S. The potential of energy saving by gas-phase adsorption processes. *Chemical Engineering Technology* 23 (2000), 937-944.
- (25) **Navascués**, N.; Téllez, C.; Coronas, J. Synthesis and adsorption properties of hollow silicalite-1 spheres. *Microporous Mesoporous Materials* 112 (2008), 561-572.
- (26) **Oh** C., Lee J., Lee Y., Lee Y., Kim J., Kang H., Oh S. New approach to the immobilization of glucose oxidase on non-porous silica microspheres functionalized by (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 53 (2006), 225-232.
- (27) **Robeson**, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal Membrane Science* 62 (1991), 165-185.
- (28) **Robeson**, L. M. The upper bound revisited. *Journal of Membranes Science* 320 (2008), 390-400.
- (29) **Sayari**, A.; Franchi, R.S.; Harlick, P.J.E. A. Amine grafted, pore-expanded MCM-41 for acid gas removal: Effect of grafting temperature, water, and amine type on performance. *Studies in Surface Science and Catalysis* 158 (2005), 987-994

- (30) **Sayari**, A.; Das, D.; Harlick, P. Applications of pore-expanded MCM-41 silica: 4. Synthesis of a highly active base catalyst *Catalysis Communications* 8 (2007), 829-833.
- (31) **Schulz-Ekloff**, G.; Rathousky, J.; Zukal, A.J. Mesoporous silica with controlled porous structure and regular morphology. *International Journal of Inorganic Material* 1 (1999), 97-102.
- (32) **Shi**, B.; Wang, Y.; Guo Y.; Wang, Y.; Guo, Y.; Zhang, Z.; Liu X., Lu, G. Aminopropyl-functionalized silicas synthesized by W/O microemulsion for immobilization of penicillin G acylase. *Catalysis Today* 148 (2009), 184-188.
- (33) **Sing**, K.; *Colloids and Surface A*. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188(1-3) (2001), 3-9.
- (34) **Soto**, J. Caracterización de membranas ITQ-29. Proyecto Fin de Carrera Universidad de Zaragoza, 2010.
- (35) **Suzuki**^a T. M., Mizutani M., Nakamura T., Akimoto Y., Yano K. Pore-expansion of organically functionalized monodispersed mesoporous silica spheres and pore-size effects on adsorption and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (2008), 284-291.
- (36) **Suzuki**^b, T., Nakamura, T., Fukumoto, K., Yamamoto, M., Akimoto, Y., Yano, K. Direct synthesis of amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres and their catalytic activity for nitroaldol condensation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 280 (2008), 224-232.
- (37) **Suzuki**, T., Yamamoto, M., Fukumoto, K., Akimoto, Y., Yano, K. Investigation of pore-size effects on base catalysis using amino-functionalized monodispersed mesoporous silica spheres as a model catalyst. *Journal of Catalysis* 251 (2007), 249-257.
- (38) **Wang**, J., Li, F., Zhou, H., Sun, P., Ding, D., Chen, T. Silica Hollow Spheres with Ordered and Radically Oriented Amino-Functionalized Mesochannels. *Chemical Material* 21 (2009), 612-620.

(39) **Xu**, X.; Song, C.; Andresen, J.M.; Miller, B.G.; Scaroni, A.W. Preparation and characterization of novel CO₂ “molecular basket” adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous Mesoporous Material* 62 (2003), 29–45.

(40) **Zornoza**, B.; Irusta, S.; Téllez, C.; Coronas, J. Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation. *Langmuir* 25 (2009), 5903–5909.