



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA  
SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL  
ORGANICAS (MOFs)”**

**TESIS**  
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**  
**DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES**

PRESENTA:

M. en C. FERNANDO ROMERO ROMERO

DIRIGIDA POR:

**DR. VÍCTOR VARELA GUERRERO**

**DR. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA**

**DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR**



TOLUCA, MÉXICO; JULIO 2017.

## **AGRADECIMIENTOS**

A una gran institución como lo es la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México, así como al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por los conocimientos y la educación que me han brindado.

Al Dr. Victor Varela Guerrero mi gratitud por la oportunidad de ser parte de su grupo de investigación y a cada uno de los integrantes. Al Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor y al Dr. Víctor Sánchez Mendieta por su tiempo y valiosos consejos durante el desarrollo de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su empeño en el fortalecimiento y beca otorgada para la realización de este proyecto de investigación.

A la M. en C. Alejandra Núñez Pineda, Dr. Diego Martínez Otero, a la M. en C. Nayely Torres Gómez y a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz.

A cada uno de los revisores por su gran labor para la obtención de grado.

## DEDICATORIAS

A DIOS POR ACOMPAÑARME, FORTALECER EN CADA MOMENTO DIFÍCIL Y DECISIVO EN ESTE ARDUO CAMINO “GRACIAS”.

A MI ESPOSA QUE A PESAR DE LOS TIEMPOS DIFÍCILES QUE HEMOS VIVIDO ES PARTE FUNDAMENTAL DE ESTA ETAPA, PERO ADEMÁS A MIS HERMOSOS HIJOS: MARÍA FERNANDA, CRISTOPHER Y KYMBERLI YA QUE CUANDO MÁS CANSADO ME SENTÍ ELLOS ME RESPALDARON PARA CONTINUAR.

A MIS PADRES POR EL IMPULSO QUE ME HAN BRINDADO EN CADA ETAPA DE LA VIDA.

A MIS HERMANOS POR AYUDARME Y CREER EN MI.

A MIS COMPAÑEROS DE LABORATORIO Y DEL PROGRAMA.



## ÍNDICE

INDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABLAS .....	xi
ABSTRACT .....	xii
RESUMEN.....	xiv
CAPITULO I.....	1
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	1
1.2 OBJETIVO .....	3
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.3 HIPÓTESIS.....	3
1.4 METAS .....	3
CAPITULO II.....	4
2.1 Motivación.....	4
2.2 Demanda Global del Propileno y Procesos de Separación .....	6
2.3 Membranas para Separación de Gases .....	9
2.3.1 Generalidades y conceptos principales .....	9



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

2.4 Redes Metal Orgánicas .....	13
2.4.1 Redes Zeolíticas de Imidazolatos .....	17
2.5 Redes Metal Orgánicas para Separación de Gases .....	19
2.5.1 Fenómenos de transporte en membrana .....	20
2.6 Síntesis de Membranas de MOFs.....	23
2.6.1 Crecimiento <i>In situ</i> .....	24
2.6.2 Crecimiento secundario .....	24
CAPITULO III .....	29
3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
3.2 Preparación del soporte de $\alpha$ -alúmina .....	30
3.3 Síntesis de las Membranas de ZIF-7 y ZIF-8 por el método <i>In situ</i> .....	30
3.3.1 Experimental .....	30
3.3.2 Materiales y reactivos .....	31
3.3.3 Modificación del Soporte de $\alpha$ -alúmina .....	31
3.3.3.1 Membrana de ZIF-7 .....	32
3.3.3.2 Membrana de ZIF-8 .....	32



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

3.4 Síntesis de las Membranas de HKUST-1 por el método de crecimiento secundario.....	33
3.4.2 Experimental .....	33
3.4.3 Materiales y reactivos .....	33
3.4.4 Preparación de la membrana de HKUST-1.....	34
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS .....	35
3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	35
3.5.2 Difracción de Rayos X (XRD).....	36
3.5.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	38
3.5.4. Determinación de la Superficie Específica.....	40
3.5.4.1 Fisisorción de Nitrógeno .....	40
3.5.5 Análisis Térmico.....	45
3.5.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetria Diferencial de Barrido (DSC) .....	45
3.5.6 Evaluación de las propiedades de Transporte .....	46
3.5.6.1 Método de Permeación Time Lag .....	47
CAPITULO IV.....	52



**DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)**

EVALUACIÓN SELECTIVA DE PROPANO-PROPILENO A TRAVES DE MEMBRANAS DE ZIF-7 Y ZIF-8 MEDIANTE CRECIMIENTO *IN SITU*..... 52

4.1 Introducción ..... 52

4.2 Resultados y Discusión..... 54

4.2.1 Fabricación de las membranas ..... 62

4.3 Conclusiones parciales ..... 73

CAPITULO V..... 74

EVALUACIÓN SELECTIVA DE PROPANO-PROPILENO A TRAVES DE MEMBRANAS DE HKUST-1 MEDIANTE CRECIMIENTO SECUNDARIO.... 74

5.1 Introducción ..... 74

5.2 Resultados y Discusión..... 75

5.3 Conclusiones parciales ..... 87

CAPITULO VI..... 88

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS..... 88

6.1 Conclusiones generales..... 88

6.2 Trabajos Futuros..... 90

REFERENCIAS ..... 91



**DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)**

ANEXOS ..... 112

Anexo 1 ..... 112

Effect of solvent on the structural interaction between ZIF-7 membrane-support by *In situ* growth improving the selectivity. .... 112

Anexo 2 ..... 136

Synthesis and characterization of ZIF-7 membrane for methane production from CO<sub>2</sub> ..... 136





## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. MOFs como una alternativa.....	5
Figura 2. Demanda global de propileno.....	6
Figura 3. Sistema de recuperación de propileno (12).....	7
Figura 4. Proceso de absorción basado en complejación(13). ....	8
Figura 5. Clasificación de membranas.....	11
Figura 6. Estudio de la evolución del número de publicaciones de Separación de Gases (GS) con membranas, distinguiendo en la tabla interior las dedicadas a Membranas compuestas por sílice, zeolita y MOFs en los últimos cuatro años (19). .....	12
Figura 7. Conformación del IRMOF-1.....	13
Figura 8. Un fragmento de la estructura de MOF-5. Tetraedro de ZnO <sub>4</sub> se muestra en azul, los átomos de carbón están en gris y los átomos de oxígeno en rojo (25).....	14
Figura 9. Ligando orgánico precursor, estructura, tamaño de poro y área superficial de redes metalorgánicas (27).....	15
Figura 10. Ángulos en (a) zeolitas y (b) ZIFs (35). Im simboliza al imidazolato y M al ion metálico.....	18



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

Figura 11. Proceso de separación de una muestra de gas a través de una membrana. ....	20
Figura 12. Representación de los diferentes mecanismos de Difusión a través de las membranas (13). ....	22
Figura 13. Métodos de crecimientos de membranas (42).....	24
Figura 14. Diagrama de procedimiento experimental .....	29
Figura 15. Difracción de rayos X producidos por un cristal.....	37
Figura 16. Tipos de Isotermas según la IUPAC (77). ....	42
Figura 17. Ilustración del método Time lag (tiempo de retardo).....	49
Figura 18. Diagrama de sistema de permeación. ....	51
Figura 19. Síntesis solvotermal de membranas a 120° C.....	33
Figura 20. Difractogramas de ZIF-7 y ZIF-8 a) y b) respectivamente. ....	55
Figura 21. Imagenes SEM de a) ZIF-7 y b) ZIF-8. ....	56
Figura 22. Espectro IR de a) ZIF-8, b) ZIF-7.....	57
Figura 23. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> para a) ZIF-7 y b) ZIF-8. ....	59
Figura 24. Termogramas de ZIF-7 (a) y ZIF-8 b) sintetizados en condiciones solvotermales. ....	61



Figura 25. Representación esquemática para la funcionalización del soporte de  $\alpha$ -alúmina. .... 62

Figura 26. Patrón de difracción de Membrana de ZIF-7 soportada en  $\alpha$ -alúmina por el método de crecimiento *In situ* comparada con el patrón de referencia. .... 63

Figura 27. Micrografías de la membrana de ZIF-7 a) y b) vista superficial, c) corte transversal..... 65

Figura 28. Patrón de difracción de la membrana de ZIF-8 soportada en  $\alpha$ -alúmina comparada con el patrón de referencia. .... 66

Figura 29. a) y b) Vista superior, c) corte transversal de la membrana de ZIF-8 mediante crecimiento *In situ*..... 67

Figura 30. Permeación de gases en función del diámetro cinético realizado a temperatura ambiente con una presión de  $2.02 \times 10^5$  Pa..... 69

Figura 31. Relación de selectividad en la membrana de ZIF-7..... 70

Figura 32. Permeación de gases en función del diámetro cinético realizado a temperatura ambiente con una presión de  $2.02 \times 10^5$  Pa..... 72

Figura 33. Patrón DRX de HKUST-1 comparado con el difractograma de referencia. .... 76

Figura 34. Imagen SEM del HKUST-1 sintetizado..... 77



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

Figura 35. Espectro IR del HKUST-1.....	78
Figura 36. Análisis Termogravimétrico del HKUST-1. ....	79
Figura 37. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> en el HKUST-1.....	80
Figura 38. Procedimiento de Síntesis de membrana HKUST-1 por el método de Crecimiento Secundario. ....	81
Figura 39. Comparación de los patrones DRX de la membrana de HKUST-1 soportada en $\alpha$ -alúmina por el método de crecimiento secundario a) referencia, b) primer crecimiento y c) segundo crecimiento. ....	82
Figura 40. Micrografías de la membrana de HKUST-1 en a) primer crecimiento, b) segundo crecimiento y c) corte transversal.....	83
Figura 41. Resultados de Permeación de gases en función del diámetro cinético realizado a temperatura ambiente con una presión de 2.02x10 <sup>5</sup> Pa, de la membrana de HKUST-1.....	85
Figura 42. Relación de selectividad en la membrana de HKUST-1. ....	86



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de membranas de MOFs para separación de gases. ...	26
Tabla 2. Resultados de permeación de la membrana de ZIF-7 preparada por el método <i>In situ</i> .....	68
Tabla 3. Resultados de selectividades (membrana de ZIF-7).....	69
Tabla 4. Resultados de permeación de la membrana de ZIF-8. ....	71
Tabla 5. Resultados de selectividades (membrana de ZIF-8).....	72
Tabla 6. Permeación de gases a través de las membranas de HKUST-1 por el método de crecimiento secundario.....	85
Tabla 7. Selectividades de la membrana de HKUST-1.....	86



## ABSTRACT

Due to the importance of the search for new methods in the industry, with low cost, less aggressive to the environment and easy to implement, the possibility of separation of olefins, in particular, propylene ( $C_3H_6$ ) and propane ( $C_3H_8$ ) a Through Metal Organic Networks (MOFs).

MOF membrane technologies have become an active area in recent years, mainly because of the flexibility in design, as well as their thermal and chemical stability. In addition to being materials that can meet critical parameters such as selectivity without compromising permeation, unlike polymer or inorganic membranes.

Therefore, it was proposed to construct a solid absorbent material such as Zeolitic Imidazolate Networks (ZIFs) and Organic Metal Networks (MOFs) supported on a solid material ( $\alpha$ -alumina) for the Separation of propane-propylene, so that they can serve as a package within an adsorption column.

The first part of the document presents generally the demand for propylene, the processes commonly employed in the separation of olefins-paraffins, a description of the MOFs and because they can be considered as an option, the methods for the preparation of membranes ending with a review of the state of the art of these materials in gas separation.

The second part is composed of the experimental part for the synthesis of membranes by the *in situ* growth method for the membranes of ZIFs (ZIF-7 and ZIF-



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

8), while for the MOF membrane (HKUST-1) Was performed by secondary growth, complementing this section with the characterization techniques used as: scanning electron microscopy, powder X-ray diffraction, infrared spectrophotometry, thermogravimetric analysis as well as permeation tests to evaluate the performance of the membranes.

Finally, the results of the synthesized membranes are presented, where a higher selectivity coefficient is presented for the ZIF-8 membrane ie it has a higher affinity for propane, whereas the HKUST-1 membrane reverses the affinity for propylene. Therefore, it is considered that this study has an important contribution to the recovery of olefins.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

### RESUMEN

Debido a la importancia que tiene la búsqueda de nuevos métodos en la industria, con bajo costo, menos agresivos al medio ambiente y fácil de implementar, se explora la posibilidad separación de olefinas, en particular de propileno ( $C_3H_6$ ) y propano ( $C_3H_8$ ) a través de Redes Metal Organicas (por sus siglas en ingles MOFs).

Las tecnologías de membranas de MOFs, se han convertido en un área activa en recientes años, principalmente por la flexibilidad en el diseño, así como su estabilidad térmica y química. Además de ser materiales que pueden cumplir con parámetros críticos como selectividad sin comprometer la permeación, a diferencia de las membranas poliméricas o inorgánicas.

Por lo anterior se propuso la construcción de un material sólido absorbente como las Redes Zeolíticas de Imidazolatos (por sus siglas en inglés ZIFs) y Redes Metal Orgánicas (por sus siglas en inglés MOFs) soportados en un material sólido ( $\alpha$ -alúmina) para la separación de propano-propileno, de tal manera que puedan servir como un empaque dentro de una columna de adsorción.

En la primera parte del documento se presenta de forma general la demanda de propileno, los procesos comúnmente empleados en la separación de olefinas-parafinas, una descripción de los MOFs y porque se pueden considerar como una opción, los métodos para la preparación de membranas terminando con una revisión del estado del arte de estos materiales en la separación de gases.





## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

La segunda parte, esta integrada por la parte experimental para la síntesis de membranas mediante el método de crecimiento *in situ* para las membranas de ZIFs (ZIF-7 y ZIF-8), en tanto que para la membrana del MOF (HKUST-1) se realizó por crecimiento secundario, complementando esta sección con las técnicas de caracterización empleadas como son: microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X en polvos, espectro fotometría de Infrarrojo, análisis termogravimétrico así como pruebas de permeación para evaluar el desempeño de las membranas.

Finalmente, se presentan los resultados de las membranas sintetizadas, donde se presenta un coeficiente de selectividad mayor para la membrana de ZIF-8 es decir presenta mayor afinidad por el propano, mientras que la membrana de HKUST-1 se invierte la afinidad por el propileno. Por lo que se plantea que este estudio tenga una contribución importante en la recuperación de olefinas.



## CAPITULO I

### 1.1 JUSTIFICACIÓN

La separación de mezclas de gases representa una de las operaciones comunes en la industria química y petrolera. Sin embargo, en procesos como destilación implica un costo de inversión elevado que van desde grandes espacios requeridos para los equipos, alto consumo de energía, hasta considerar parte operativa lo cual lleva a considerar otras alternativas.

Particularmente, la separación de propano-propileno (parafina-olefina) se llevan a cabo por el método de destilación criogénica (-30 °C), debido a que sus volatilidades relativas son bajas, el costo de producción es alto; en respuesta a lo anterior se está dando paso a métodos prometedores como la adsorción selectiva de estos compuestos en adsorbentes modificados químicamente.

Por lo tanto, la tecnología de membranas se ha considerado como una atractiva alternativa para el desarrollo de procesos industriales que resultan en un crecimiento sustentable. Entre las ventajas de la utilización de membranas es la disminución de consumo energético, no son agresivos al medio ambiente, se requiere de poco espacio para su funcionamiento y de alguna manera se pueden adaptar procesos ya existentes.

Otro factor importante es que los ZIFs una subfamilia de los MOFs son materiales que pueden resistir temperaturas alrededor de 500 °C y también



## **DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)**

presiones elevadas dado que presentan alta resistencia mecánica cuando se encuentran soportados en materiales que presentan módulo de Young alto.

En este trabajo se busca desarrollar un nuevo material sólido absorbente soportado en materiales sólido para la separación de propano-propileno, de tal manera que puedan servir como un empaque dentro de una columna de adsorción, en donde se espera una mayor eficiencia y una menor cantidad de subproductos. Adicionalmente, este proyecto tendra una contribución importante ya que representaría una aplicación interesante en la recuperación de olefinas.



## 1.2 OBJETIVO

Sintetizar membranas de MOFs soportadas en  $\alpha$ -alúmina que tengan la capacidad de separar olefinas/parafinas.

### 1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar las membranas sintetizadas para conocer su estabilidad.
- Evaluar la separación propileno/propano mediante el mecanismo de transporte facilitado en membranas compuestas por ZIF-7, ZIF-8 y Cu-BTC.

## 1.3 HIPÓTESIS

Se sintetizarán membranas con la capacidad de separar gases condensables como las olefinas con una selectividad mayor a 12.

## 1.4 METAS

Obtener membranas cristalinas de ZIFs y MOFs utilizando los métodos de síntesis de crecimiento secundario e *In situ*. Estos métodos presentaran ventajas y desventajas en las síntesis de membranas por lo que la meta es obtener dichas membranas sin defectos y que puedan ser utilizadas en la separación de olefinas de una forma eficiente. Por otro lado, la caracterización de estas membranas utilizando técnicas como: microscopia de barrido electrónico (SEM por sus siglas en ingles), Difracción de Rayos X (DRX por sus siglas en ingles), y pruebas de permeación con las que confirmaremos la existencia de no defectos y que las membranas puedan ser utilizadas para este fin.



## CAPITULO II

### 2.1 Motivación

Las olefinas representan un pilar fundamental en la industria petroquímica, debido a que utilizan una posición central en las diversas áreas de producción como materia prima [1]. El propileno es el segundo producto de las olefinas más importante en el mercado después del etileno. Este es esencial en la producción de polipropileno, acrilonitrilo, óxido de propileno, 2-propanol, isopropanol entre otros [2]. Por lo tanto, su uso puede cubrir una amplia gama de industrias, sin embargo, históricamente la separación y purificación propano/propileno forma parte de las actividades diarias en la industria del petróleo.

Debido a sus tamaños moleculares y propiedades físicas (volatilidad relativa) similares, la separación de olefinas/parafinas (propileno/propano) representan una tarea difícil. Actualmente los procesos como destilación fraccionada a bajas temperaturas o adsorción a presión variable son empleados, lo cual implica la inversión de costos elevados de hasta un 85% a causa de la demanda energética, además de grandes espacios requeridos por los equipos, mientras que, el uso de membranas resulta ser más eficiente y con impacto ambiental mínimo[3-5].

En este sentido, su alta eficiencia, procesamiento sencillo, fácil control y naturaleza compacta, ha permitido proyectar un crecimiento en el mercado asociado a procesos de separación de gases con membranas, ya que para el 2020 se tiene previsto una demanda de hasta 5 veces mayor que la del 2000 [6].



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

En recientes años el desarrollo de membranas a base de materiales poliméricos [7, 8], inorgánicos[9], así como membranas de transporte facilitado [10] ha sido explorado ampliamente. Sin embargo, la aplicación práctica se ve limitada por inconvenientes asociados a el factor de separación, la estructura de la membrana, permeabilidad y durabilidad [11]. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos tipos de membranas ha ganado gran interés.

Como resultado de los grandes esfuerzos, los MOFs se presentan como promisorios materiales en la fabricación de membranas para la separación de gases como olefinas/parafinas Figura 1. A continuación, se hace una revisión sobre el panorama del mercado actual del propileno, procesos de separación, así como las propuestas de aplicación de membranas.

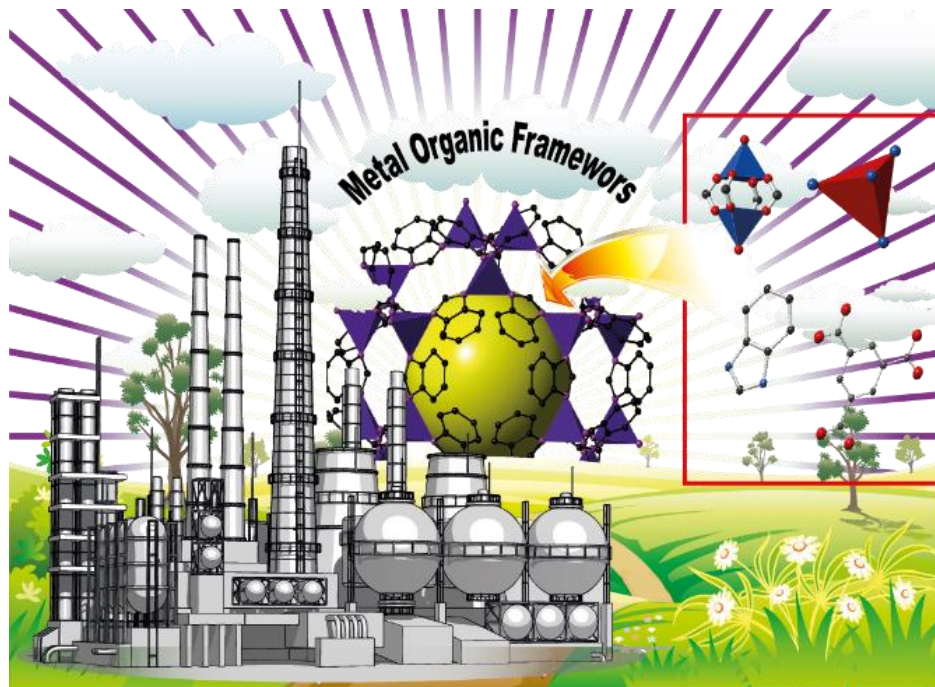


Figura 1. MOFs como una alternativa.



## 2.2 Demanda Global del Propileno y Procesos de Separación

El propileno es principalmente producido como un subproducto del proceso de craqueo al vapor utilizado para la producción de etileno o de las unidades de Fraccionamiento catalítico fluido (FCCU). Aunque históricamente, más allá de estar presente en las mezclas como un sub-producto indeseable, el propileno se ha logrado posicionar en el mercado como una materia prima potencial. En 2015 la demanda global de propileno grado polímero, grado químico o la combinación de ambos fue de 94.2 millones de toneladas, no obstante, para el 2025 se estima un incremento de 132 millones de toneladas, como se muestra en la Figura 2.

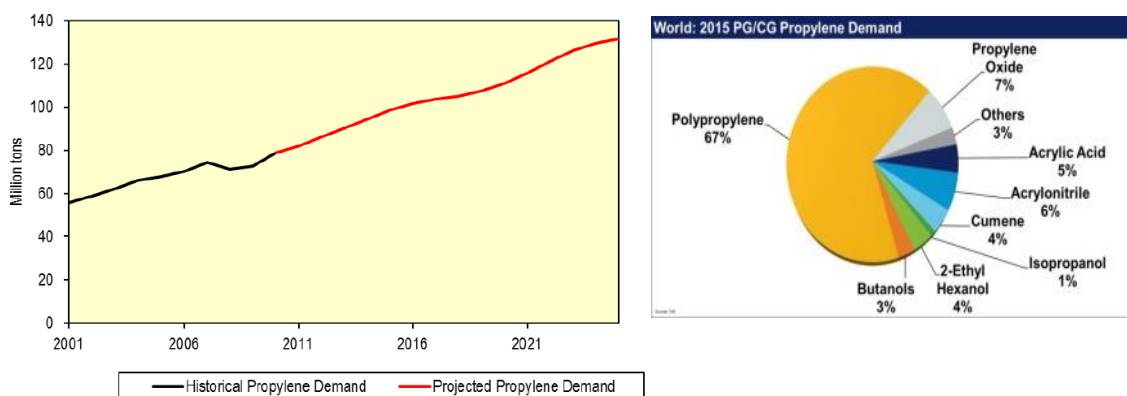


Figura 2. Demanda global de propileno.

Por lo anterior, desafortunadamente no hay un proceso que lleve a la producción directa de propileno. Para lograr obtener el propileno con una pureza específica es necesario etapas de separación adicionales. Por ejemplo, la separación de mezclas de propileno/propano que presenta bajas volatilidades relativas (p.e. de propileno es  $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$  y propano es  $-42.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) es mediante destilación



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

criogénica, empleando normalmente columnas de 300 pies de altura con aproximadamente 200 platos, lo cual implica un estimado de  $1.2 \times 10^{14}$  BTU/año [12]. En la Figura 3 se presenta un ejemplo de recuperación de recuperación de olefinas.

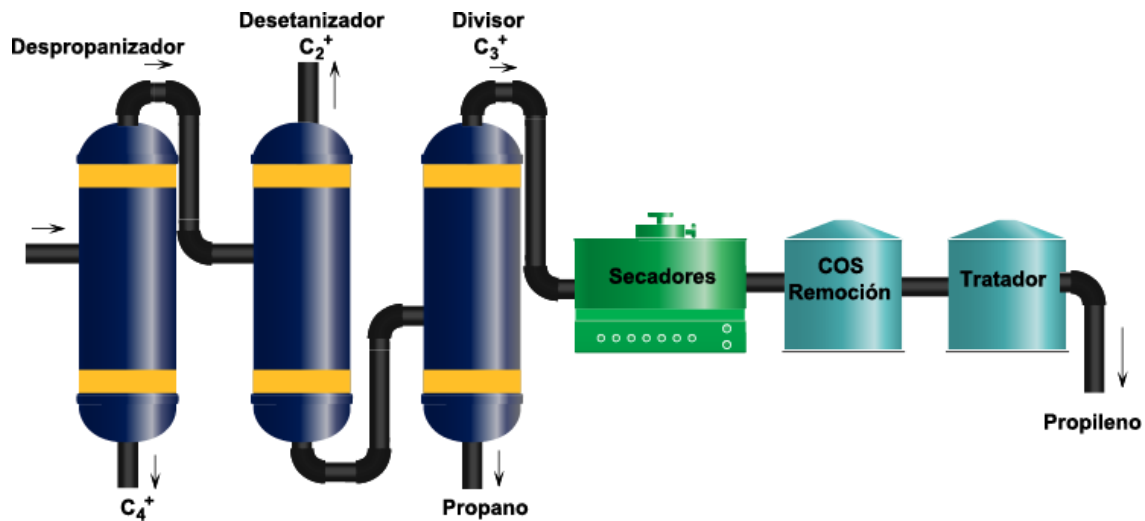


Figura 3. Sistema de recuperación de propileno [12].

Como alternativa se han desarrollado tecnologías alternativas, cuyo objetivo principal es alcanzar un proceso económicamente viable. Una posibilidad es mediante procesos de absorción y adsorción física, que se basan principalmente en las propiedades de algunos sólidos o líquidos por interacciones físicas para separar las mezclas de olefinas-parafinas. Sin embargo, los costos de regeneración e inversión son equiparables a la destilación criogénica.

En tanto la absorción química surge como una opción, principalmente por el proceso de complejación entre las olefinas con cationes metálicos como  $Ag^+$  y  $Cu^+$ . Este sistema consiste en una alimentación de la mezcla que se mantiene en





## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

contacto con la disolución que contiene la sal metálica, seguida por una etapa de separación de la mezcla obtenida (olefina-cati3n metálico) en el fondo de la columna, mientras la parafina es recuperada como producto en la cabeza de la columna. Finalmente es necesario liberar la olefina del complejo a altas temperaturas y recirculando el agente a la primera etapa. La Figura 4 muestra un sistema para un proceso de este tipo.

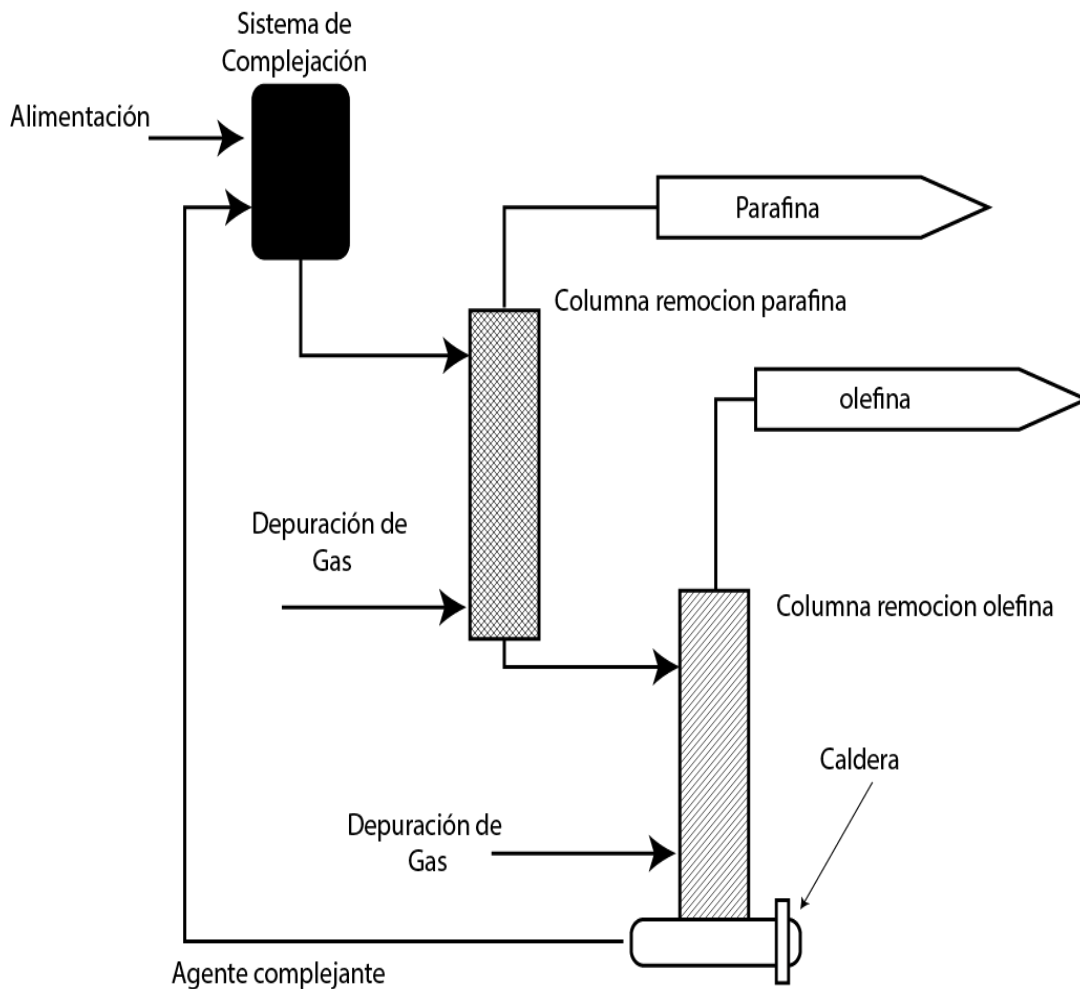


Figura 4. Proceso de absorci3n basado en complejaci3n[13].



## **DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)**

En este sentido, las tecnologías de membranas son una forma importante de implementar estrategias mediante un diseño innovador dirigido a disminuir costos de operación, energía, así como generación de residuos en los procesos de separación [11], además consideradas como una herramienta importante en el crecimiento industrial sustentable.

Los procesos de separación de membranas proporcionan ventajas respecto a técnicas convencionales. En contraste con sistemas de adsorción por oscilación de presión, el proceso de separación por membrana es continuo. Puesto que no se requieren fases alternativas de presurización-despresurización. Mientras que el equipamiento necesario del proceso es muy simple, sin partes móviles, fácil de operar, controlar y escalar.

### **2.3 Membranas para Separación de Gases**

#### **2.3.1 Generalidades y conceptos principales**

Una membrana se puede definir como una barrera selectiva con dimensiones laterales mucho mayores que su espesor a través de las cuales puede producirse una transferencia de masa, esto es separa dos fases y restringe el transporte de algunos componentes de una mezcla [14].

La selección de una membrana para aplicaciones de separación de gases se basa en propiedades físicas y químicas específicas, ya que estos materiales deben acoplarse a los sistemas de separación de mezclas particulares. Esta barrera, puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica en su estructura, sólida



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

o líquida, puede llevar una carga positiva, negativa, neutral o bipolar. La fuerza directora puede ser un diferencial, ya sea de presión, potencial eléctrico o concentración [15].

La propiedad de las membranas depende de:

El material (permeabilidad, factores de separación),

La estructura de la membrana y el espesor (permeance),

La configuración de la membrana (por ejemplo, fibra plana y hueca) y

El diseño del módulo y del sistema.

Tanto la permeación como la selectividad tienen influencia directa en la economía de un proceso de membranas. La permeabilidad se refiere al paso de sustancias a través de la membrana sin alterar su estructura. En tanto la selectividad se refiere a la capacidad de una membrana para lograr una separación. Así la selectividad es un parámetro clave para lograr una recuperación alta [16, 17].

Las diferentes categorías de membranas dependen de numerosos factores ligados a sus tipos de materiales utilizados, ya sea por la preparación, estructura y transporte de materia. En el caso de los materiales utilizados en la preparación de membranas estos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Particularmente las membranas inorgánicas pueden ser clasificadas en dos categorías: porosas y no porosas (Figura 5).

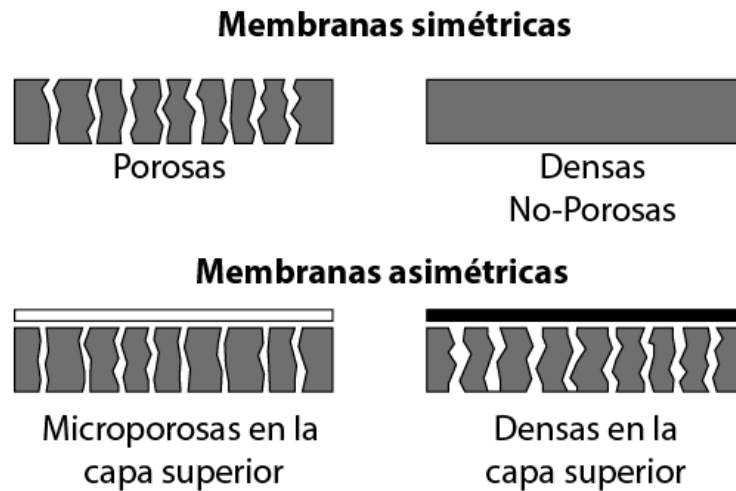


Figura 5. Clasificación de membranas.

Los módulos comerciales emplean generalmente polímeros orgánicos, los cuales no pueden soportar altas temperaturas y ambientes químicos agresivos. Con el desarrollo de membranas inorgánicas (p. e. sílice, zeolitas entre otros) y tamices moleculares a base de carbono que, aunque presentan estabilidad química y térmica, presentan como inconveniente altos costos, baja reproducibilidad, fragilidad y baja permeabilidad en el caso de las membranas densas altamente selectivas [18]. Por lo tanto, es necesario el diseño de nuevos materiales, que puedan ofrecer una buena selectividad con una alta permeación. Entre estos podemos considerar las estructuras metal orgánicas, dentro de los materiales micro a mesoporosos.

Es decir, que el tamaño de poros de las estructuras metal orgánicas se vuelve un factor importante en aplicaciones como en la separación de gases, dejando en



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

evidente que las membranas de estas estructuras podrían desempeñar un papel fundamental en esta área.

En la Figura 6, se presenta mediante diagrama de barras el incremento de número de trabajos de investigación publicados para separación de gases (GS), en color gris, mientras en color azul se muestran las que corresponden a membranas híbridas (Redes Metal Organicas por sus siglas en ingles MOFs), siendo los últimos años los que se han dedicado de forma intensiva a este estudio.

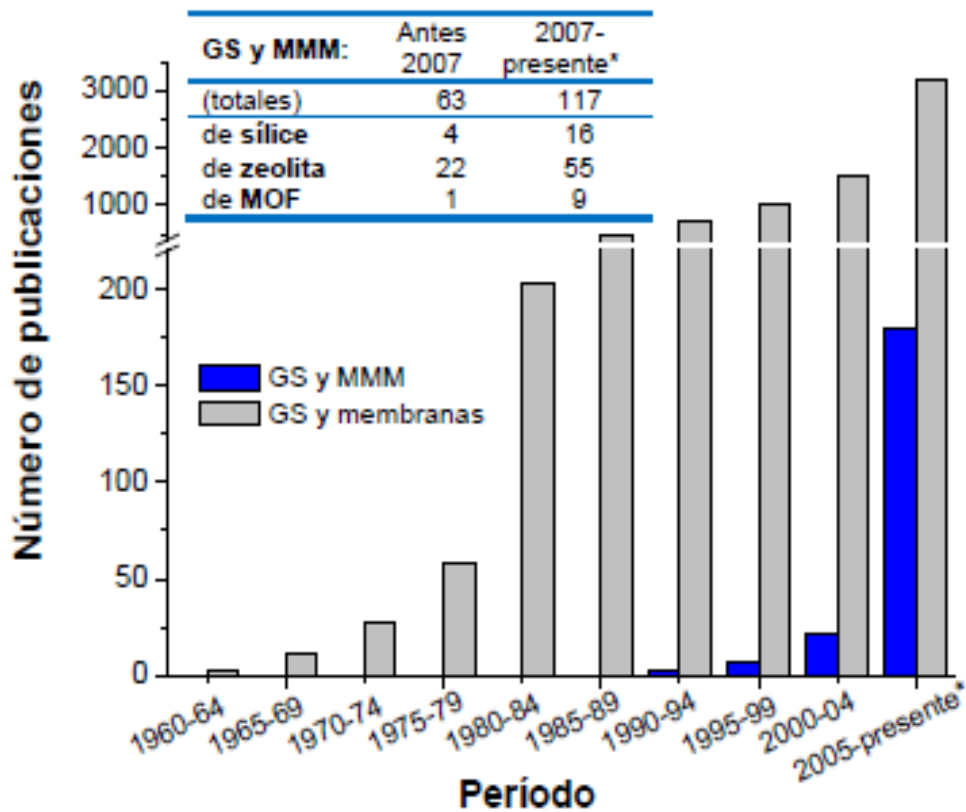


Figura 6. Estudio de la evolución del número de publicaciones de Separación de Gases (GS) con membranas, distinguiendo en la tabla interior las dedicadas a Membranas compuestas por sílice, zeolita y MOFs en los últimos cuatro años [19].

## 2.4 Redes Metal Orgánicas

Las redes metal orgánicas, mejor conocidas como MOFs (Metal Organic Frameworks) o polímeros de coordinación, han cobrado gran importancia en los últimos años. Este campo ha sido ampliamente estudiado por Yaghi y colaboradores, quien propuso el término “MOFs” en 1999 y seleccionó la “esfera amarilla” para visualizar el volumen de poro y su estructura [20] (Figura 7). Las aplicaciones de los MOFs se han reportado en catálisis, en adsorción de vapores, en separación de hidrocarburos, en almacenamiento de hidrógeno o de dióxido de carbono y en la dosificación de fármacos [21-23].

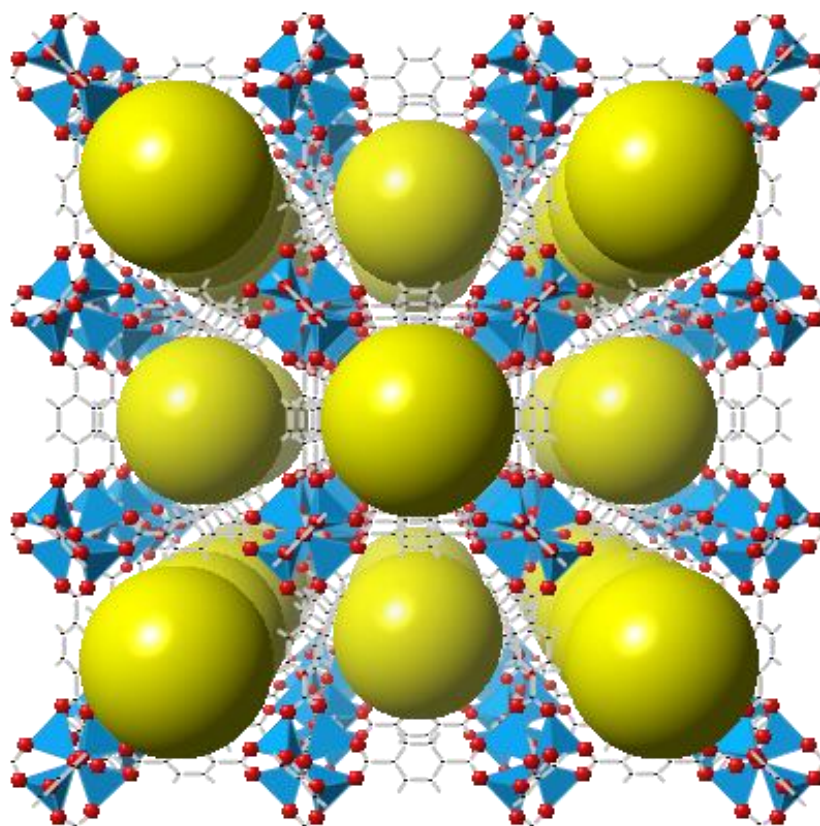


Figura 7. Conformación del IRMOF-1.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

Los MOFs son compuestos cristalinos formados por un catión metálico ( $M^+$ ), que funciona como un ácido de Lewis, coordinado con moléculas orgánicas (base de Lewis) o con moléculas de disolventes polares. El centro metálico puede ser, Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) o Fe(III), entre otros. La estructura de cada metal cuando forma la red está determinada por la geometría de coordinación del metal, por ejemplo, el cobre y el níquel se pueden estructurar como cuadrados planos, mientras que el zinc será tetraédrico, los dos restantes se coordinan octaédricamente. Las moléculas orgánicas que se coordinan a los centros metálicos se conocen como ligandos orgánicos ( $L^-$ ) y casi siempre están constituidos por un carboxilato aniónico, un imidazol o un fosfonato [19, 24]. En la Figura 8 se muestra un fragmento de MOF-5.

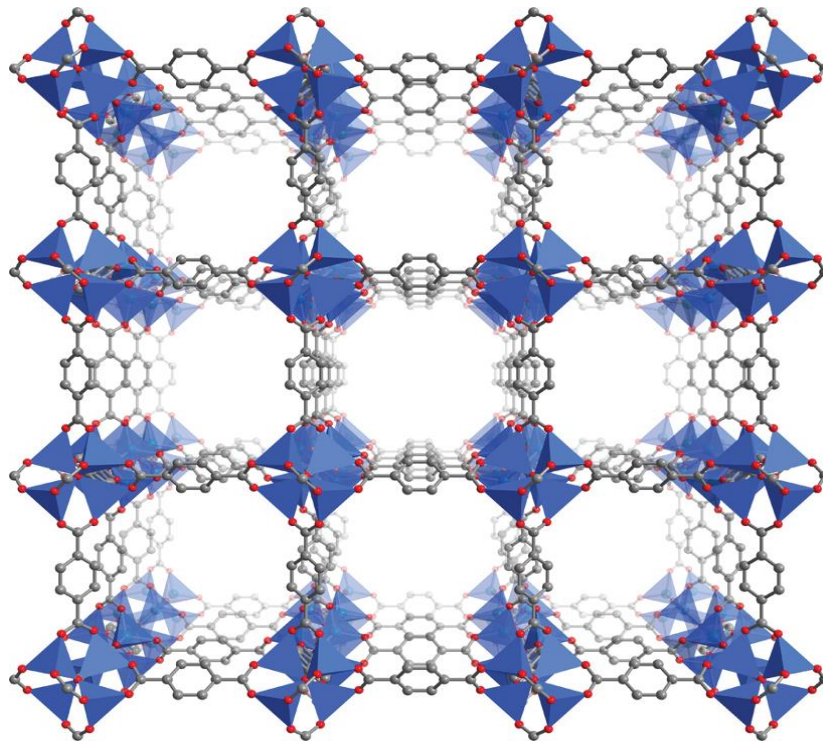


Figura 8. Un fragmento de la estructura de MOF-5. Tetraedro de  $ZnO_4$  se muestra en azul, los átomos de carbono están en gris y los átomos de oxígeno en rojo [25].

Existe una gran variedad de combinaciones entre el metal y el ligando orgánico, lo que genera toda una familia de materiales con topologías, estructuras y propiedades diferentes. La Figura 9 muestra ejemplos de las estructuras de diferentes MOFs y el precursor orgánico con el que se sintetizó cada red [26, 27].

Los MOFs han surgido como una nueva familia de materiales porosos cristalinos cuyos primeros trabajos se reportaron a finales de la década de los 90. Estas estructuras pueden ser 1D, 2D o 3D. Los iones metálicos y los ligandos se ensamblan de tal manera que forman matrices regulares, resultando materiales robustos similares a las zeolitas [28].

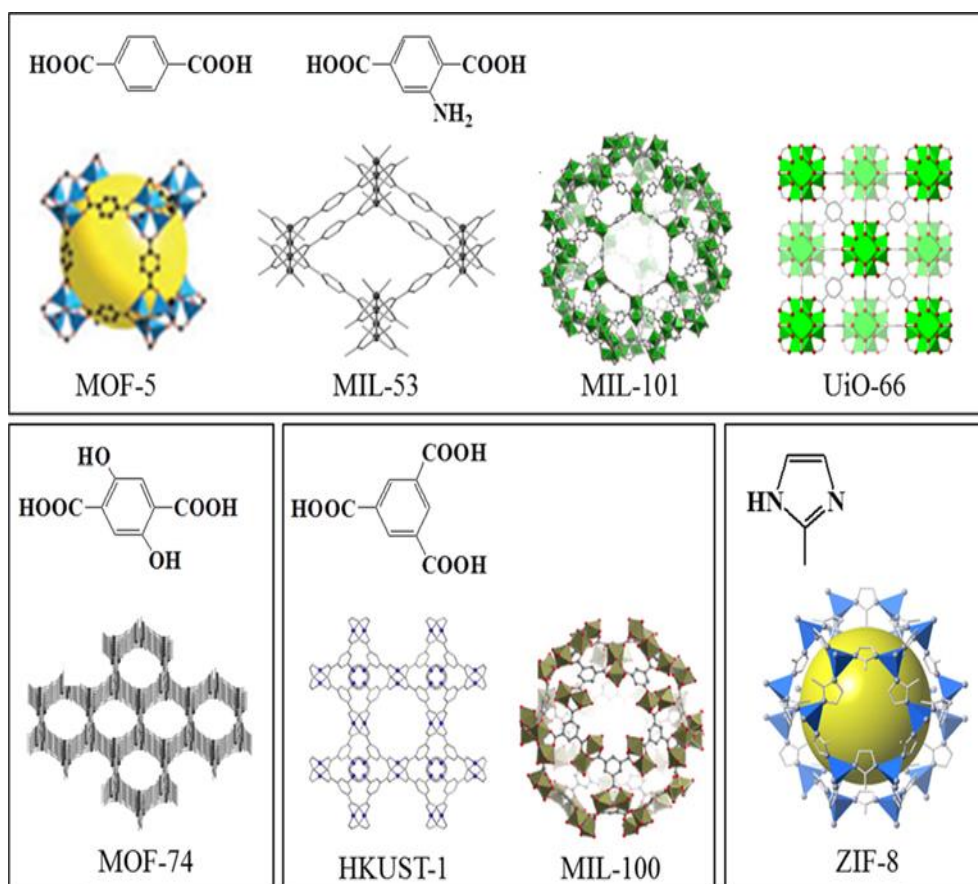


Figura 9. Ligando orgánico precursor, estructura, tamaño de poro y área superficial de redes metalorgánicas [27].





## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

La evolución y desarrollo de los MOFs ha dado lugar a materiales con las mayores superficies específicas BET conocidas, como, por ejemplo, la del MOF-177 (4500 m<sup>2</sup>/g), MOF-210 (6240 m<sup>2</sup>/g) o MIL-101 (4230 m<sup>2</sup>/g). Además de una mayor área superficial, el interés particular de los MOFs con respecto a las zeolitas se debe al fácil ajuste de su tamaño y forma de poro desde escala microporosa a escala mesoporosa, al cambiar la conectividad de la fracción inorgánica y la naturaleza de los ligandos orgánicos, para proporcionar materiales adecuados a las aplicaciones dadas. Se ha demostrado que con la elección adecuada del ligando orgánico es posible, para algunos casos, determinar el tamaño, la forma y funcionalidad química de las cavidades de la superficie interna. Por ejemplo, la longitud del ligando orgánico normalmente define el tamaño de poro resultante de un material y determinado la funcionalización de la unidad orgánica se puede facilitar de forma previsible poros funcionalizados [29-32].

Se han reportado en la literatura alrededor de 5000 estructuras MOFs bi- y tridimensionales, lo que da una idea de la importancia de estos materiales en la actualidad. A pesar del gran número de estructuras de MOFs que pueden crearse, los procesos de síntesis son muy similares. Básicamente se obtienen mezclando un precursor del metal y el ligando orgánico adecuado mediante tratamiento en condiciones solvotermales o hidrotermales. Tras la síntesis quedan moléculas "huésped" de disolvente retenidas que deben ser evacuadas de los poros de la estructura para obtener el sólido cristalino de elevada porosidad. De hecho, la correcta activación de los MOFs, independiente del ligando orgánico y del metal empleado, es lo que determina la superficie específica y la accesibilidad y volumen



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

de poro. Los dos métodos principales de evacuación de las moléculas de disolvente del interior de los poros tras la síntesis de los MOFs son por vacío o llevando a cabo una etapa de intercambio con disolventes más volátiles [33].

### 2.4.1 Redes Zeolíticas de Imidazolatos

En el año 2006 se reportaron por primera vez las Redes Zeolíticas de Imidazolatos (por sus siglas en inglés ZIFs), un nuevo subgrupo de MOFs caracterizado por poseer topologías zeolíticas y por el uso de grupos imidazolato como ligante orgánico. Es importante mencionar que los poros de los ZIFs son aproximadamente, dos veces más grandes que los de las zeolitas correspondientes [34].

Estos compuestos presentan topologías zeolíticas porque los metales (Zn, Co, etc.) están coordinados por los átomos de nitrógeno del imidazolato o sus derivados, formando un ángulo metal-imidazolato-metal similar al ángulo Si-O-Si comúnmente encontrado en las zeolitas ( $145^\circ$ ) (Figura 10) [35].

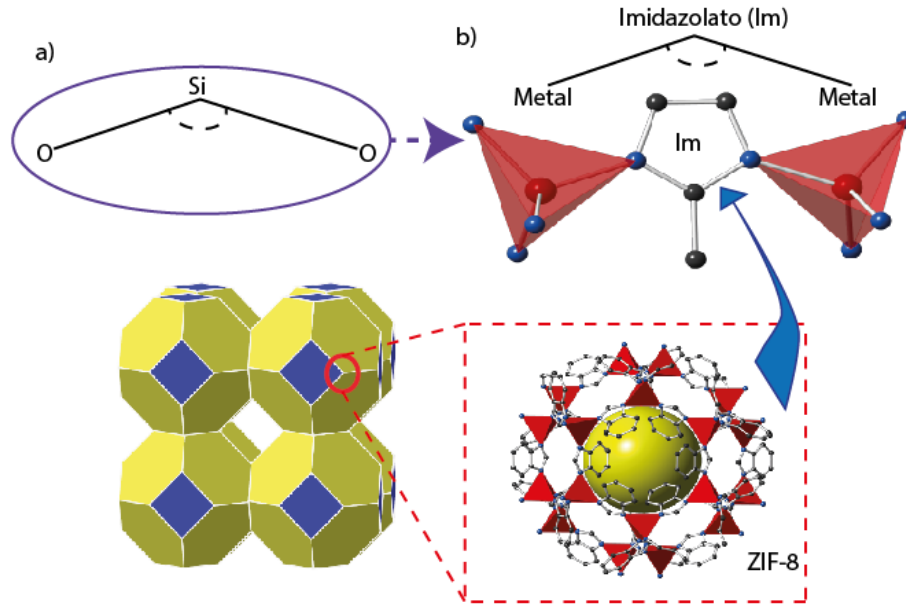


Figura 10. Ángulos en (a) zeolitas y (b) ZIFs [35]. Im simboliza al imidazolato y M al ion metálico.

Los ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) son estructuras cristalinas de redes de tetraedros que se asemejan a la topología de alguna de las zeolitas. El enlace T-O-T de las zeolitas (T = Si o Al) se sustituye por enlaces M-Im-M (M = Zn o Co; Im = grupo Imidazol) en los ZIFs [36].

En general, la estructura adoptada por los ZIFs depende tanto del tipo de sustitución (metilo, bencilo, etc) en el grupo imidazol como del disolvente utilizado. Atendiendo a esto cabe esperar una gran variedad estructural de los ZIFs si se tiene en cuenta la funcionalización de los ligandos de imidazol. Además, es preciso mencionar la excepcional estabilidad térmica y química de esta clase de MOFs al usar como ligando grupos de imidazolato. Su estabilidad térmica es más elevada



que la mayoría de MOFs, hasta aproximadamente 500 °C, y su alta área superficial de 1300-1600 m<sup>2</sup>/g.

## **2.5 Redes Metal Orgánicas para Separación de Gases**

Actualmente el desarrollo de tecnologías basadas en membranas de MOFs han atraído la atención por la adsorción selectiva, la cual lleva a la separación de gases. Así la selección de la estructura se basa en dos criterios principalmente: la capacidad de adsorción del adsorbente y la selectividad del adsorbente por un adsorbato [29]. Estas propiedades dependen de la composición química y estructura del adsorbente, así como de la presión y temperatura de equilibrio durante el proceso de adsorción[37].

Los mecanismos principales de la adsorción selectiva en los MOFs incluyen interacciones adsorbato-superficie, que implica una interacción química o física. La interacción física entre el adsorbente-adsorbato mediante la exclusión de tamaño (también denominada efecto de tamis molecular), depende de la dimensión y forma de los poros de la estructura [38].

Todo transporte de moléculas a través de una membrana se debe a una fuerza motriz inducida por un gradiente de potencial entre las dos fases que separa. El gradiente de presión es la fuerza que permite el transporte en la separación de gases. El gas atraviesa la membrana de una manera continua con respecto al flujo de gas de alimentación (Figura 11). La alimentación en la parte de arriba de la membrana se encuentra a presión elevada, mientras que el permeado, en la parte de abajo, se encuentra a baja presión [39].



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

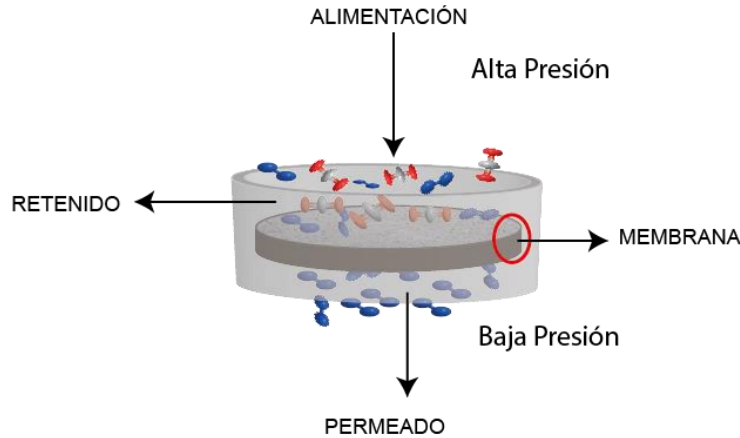


Figura 11. Proceso de separación de una muestra de gas a través de una membrana.

Cuando las membranas densas convencionales son utilizadas para la separación de gases, se puede presentar una diferencia en la solubilidad de la molécula de gas dentro de la estructura del material, lo cual sirve como una forma de separación. Por lo tanto, la selectividad es un factor crítico (calidad de separación), permeabilidad (consumo de energía). El espesor de la membrana es requerido para una buena separación, aunque el espesor puede afectar el proceso de difusión del gas.

### 2.5.1 Fenómenos de transporte en membrana

La permeabilidad denota la velocidad por unidad de área superficial y la presión transmembrana en la que un gas la atraviesa. Es la relación entre el flujo y la presión transmembrana. La permeabilidad hacia los gases es función de las propiedades de la textura y la estructura, de la naturaleza de las especies de



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

permeado (tamaño, forma y polaridad) y de la interacción membrana-permeado. Las membranas necesitan ser altamente selectivas y permeables. La selectividad de la membrana a un componente específico está sujeta a la capacidad del componente para difundirse a través de la membrana. La mejor medida de capacidad de la membrana para separar dos gases (1 y 2), es la relación de su permeabilidad también llamado factor de selectividad ( $\alpha_{1/2}$ ) [13].

$$\alpha_{1/2} = \frac{P_1}{P_2}$$

Una forma de relacionar el transporte de gases a través de la estructura de las membranas es mediante el estudio del proceso de difusión.

La difusión molecular se refiere al movimiento relativo de diferentes especies. Así átomos, moléculas o partículas se mueven caóticamente en dirección hacia donde se encuentran en menor número. Los principales regímenes de transporte se ilustran en la Figura 12, los cuales dependen principalmente del tamaño de los poros con respecto al tamaño de los sustratos o más específicamente del camino libre medio [40].

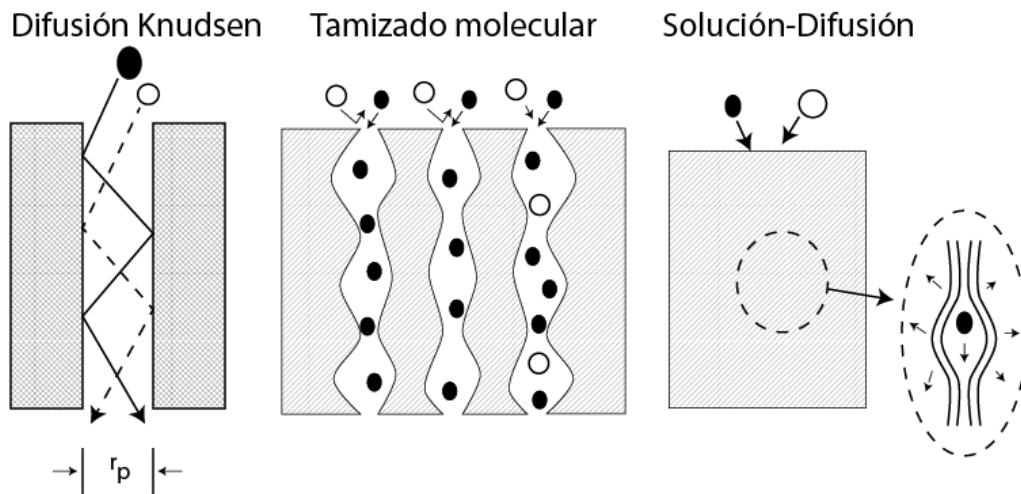


Figura 12. Representación de los diferentes mecanismos de Difusión a través de las membranas [13].

La difusión de Knudsen puede tener lugar en una membrana microporosa inorgánica. Es un medio de difusión que se produce en un poro largo con un diámetro estrecho (2-50 nm) porque las moléculas chocan frecuentemente con la pared del poro. Este modo de transporte es importante cuando la trayectoria libre media de las moléculas de gas es mayor que el tamaño de poro [13].

El tamiz molecular es un material con poros pequeños de tamaño preciso y uniforme. Estos poros son lo suficientemente pequeños para bloquear las moléculas grandes, mientras que permiten que las moléculas pequeñas pasen. Muchos tamices moleculares se utilizan como desecantes. Algunos ejemplos incluyen carbón activado y gel de sílice [13].

En tanto el proceso de solución-difusión se produce cuando la especie de permeación muestra una fuerte afinidad por la superficie de la membrana y adsorbe a lo largo de las paredes de los poros. En este mecanismo, la separación se produce



debido a las diferencias en la cantidad de adsorción de las especies permeables. La difusión superficial ocurre a menudo en paralelo con otros mecanismos del transporte tales como la difusión de Knudsen. Además, las membranas porosas exhiben una distribución de tamaño de poro, el cual puede presentar defectos intercrystalinos que dificultan identificar correctamente el régimen de transporte de masa de una nueva membrana [40]. En algunas situaciones prácticas los datos de selectividad pueden ser empleados para determinar los mecanismos de transporte y establecer el sistema de transporte dominante. Por lo tanto, es importante analizar sistemáticamente los resultados de permeación en función de parámetros (presión y temperatura), así como de la naturaleza de la membrana (ruta de síntesis).

## **2.6 Síntesis de Membranas de MOFs.**

Las estrategias para preparar membranas de MOFs, se derivan de la síntesis de membranas de zeolitas [41]. Estas se dividen en tres enfoques Figura 13:

- *In situ*, crecimiento de monocapas funcionalizadas de autoensamblaje
- Crecimiento secundario
- Taponamiento de poros

Al respecto, la fabricación de membranas requiere tomar en consideración factores como: superficie química del sustrato seleccionado y de los MOFs en la etapa inicial de acondicionamiento (propiciar la nucleación) así como la orientación estructural de la membrana [42].



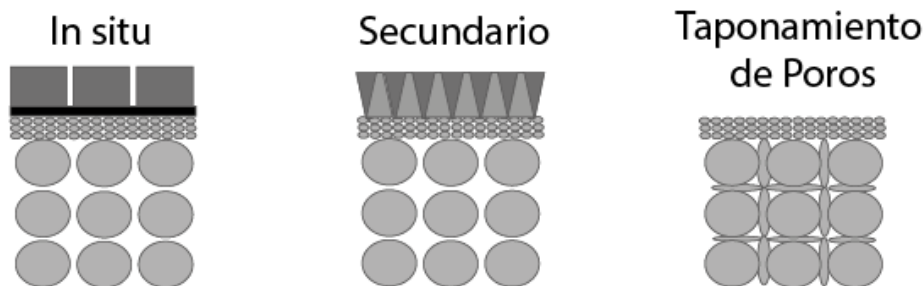


Figura 13. Métodos de crecimientos de membranas [42].

### 2.6.1 Crecimiento *In situ*

El desarrollo de membranas en un solo paso, requiere la nucleación y crecimiento de cristales sobre la superficie del soporte. Este método, consiste básicamente en sumergir el soporte poroso en la solución precursora y la membrana es calentada bajo presiones autógenas (En este caso la presión del sistema se genera calentando hasta la temperatura prefijada un determinado líquido, esta presión es moderada). A través de este enfoque, es posible el crecimiento de los cristales en todas las direcciones resultando en membranas con orientación aleatoria [43].

El primer intento en el crecimiento *in situ* fue realizada por Arnold *et al.*, donde propone el depósito de  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2]$ , bajo condiciones solvotermales a  $115^\circ\text{C}$  en soportes de alúmina y grafito. En principio observan una baja densidad de cristales, con el problema de nucleación. Posteriormente la técnica se complementó empleando formiato de sodio con lo cual se mejoró la nucleación [44].

### 2.6.2 Crecimiento secundario

El enfoque más exitoso para controlar la formación de membranas implica los procesos separados de nucleación y crecimiento del cristal [45]. A diferencia del



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

crecimiento *in situ*, este proceso incluye una primera etapa en la cual se deposita una capa de cristales sobre el sustrato. Posteriormente, estas semillas actúan como núcleos para un posterior crecimiento de cristales en una solución con los precursores bajo condiciones solvotermales [43].

Al respecto Yoo *et al.* [46] reporta el desarrollo de una membrana continua de MOF-5 soportada en alúmina recubierta con grafito con una orientación preferencial, por un método de crecimiento secundario.

Finalmente, como se ha expuesto, la situación es muy diferente para las membranas de MOFs, ya que la estructura de sus poros puede ajustarse en función de la ruta de síntesis que depende de presión, temperatura y tiempo, precursores (ligante, nodo o clúster metálico). Por lo tanto, la separación de un gas particular se puede sintetizar el MOF más adecuado.

De esta manera, la separación de gases por medio de transporte facilitado en membranas selectivas ha sido un área muy activa en los últimos años, en la Tabla 1 se presentan algunos de los más importantes:



Tabla 1. Resumen de membranas de MOFs para separación de gases.

MOF	Substrato	Método	Aplicación	Referencia
ZIF-7, ZIF-8	$\alpha$ -alúmina	Crecimiento <i>in situ</i>	Separación de gases ( $H_2/CH_4$ ): comportamiento con una selectividad $H_2/CH_4$ de 13	[47]
ZIF-8	Soporte óxido de zinc/ polietileimida	Método de crecimiento secundario	Separación de $H_2$ , las membranas muestran alta permanencia y buena selectividad por la combinación $H_2-C_3H_8$ .	[34]
ZIF-L	$\alpha$ -alúmina	----	Excelente capacidad de adsorción de $CO_2$ en condiciones de alta presión estable	[48]
ZIF-68 y ZIF-69	$\alpha$ -alúmina	----	Basado en pruebas de simulación se encuentra selectividad por el $CO_2$	[49]
ZIF-69	Soporte de $\alpha$ -alúmina	Crecimiento secundario	$CO_2/N_2$ , $CO_2/CO$ y $CO_2/CH_4$	[50]
$Co_3(HCOO)_6$	$SiO_2$ Poroso	Crecimiento secundario	$CO_2/CH_4$	[51]



**DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)**

Continuación Tabla 1.

ZIF-7	$\alpha$ -alúmina	Método de crecimiento secundario	Representa una selectividad por el hidrógeno	[52]
ZIF-69	$\alpha$ -alúmina	Crecimiento <i>in situ</i>	La permanencia de gases es como sigue: $H_2 > CO_2 > CH_4 > CO > SF_6$ .	[53]
ZIF-8	$\alpha$ -alúmina	Método de crecimiento secundario	Se aplica eficientemente el proceso de separación de mezclas $CO_2/CH_4$	[54]
ZIF-22	Discos de $TiO_2$	Crecimiento <i>in situ</i>	Aplicado en: $H_2/N_2$ , $H_2/O_2$ y $H_2/CH_4$	[55]
ZIF-8	Soporte de Nylon	Contra-Difusión	Separación de $H_2/N_2$ con selectividad de 4.3	[56]
$Zn_2(cam)_2dabco$	Soporte ZnO	Crecimiento <i>in situ</i>	$H_2/N_2$ , $H_2/CH_4$	[57]
ZIF-90	$\alpha$ -alúmina	Crecimiento <i>in situ</i>	$H_2/CO_2$ , $H_2/N_2$ , $H_2/CH_4$ y $H_2/C_2H_4$	[58]
ZIF-95	$\alpha$ -alúmina	Crecimiento <i>in situ</i>	$H_2/CO_2$	[59]



DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

Continuación Tabla 1.

ZIF-78	Soporte ZnO	Crecimiento secundario	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	[60]
CAU-1	Soporte cilíndrico de α-alúmina	Crecimiento secundario	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	[61]
MOF-5	α-alúmina	Crecimiento secundario	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , SF <sub>6</sub> por diffusion Knudsen.	[62]
HKUST-1	Polisulfona	Crecimiento <i>in situ</i>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .	[63]
HKUST-1	Soporte cilíndrico de α-alúmina	Crecimiento secundario	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	[64]
Cu(bipy) <sub>2</sub> (SiF <sub>6</sub> )	SiO <sub>2</sub> Poroso	Crecimiento <i>in situ</i>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	[65]
MOF-74	Soporte de α-alúmina	Crecimiento secundario	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	[66]
ZIF-8	Soporte de α-alúmina	Crecimiento <i>in situ</i>	Propileno/propano	[67]

## CAPITULO III

### 3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A lo largo de este capítulo se describe la metodología empleada y los principios de las técnicas de caracterización empleadas para llevar a cabo la síntesis de membranas de MOFs. En la Figura 14 se presenta un esquema de las principales etapas en que se ha dividido el proyecto de investigación.

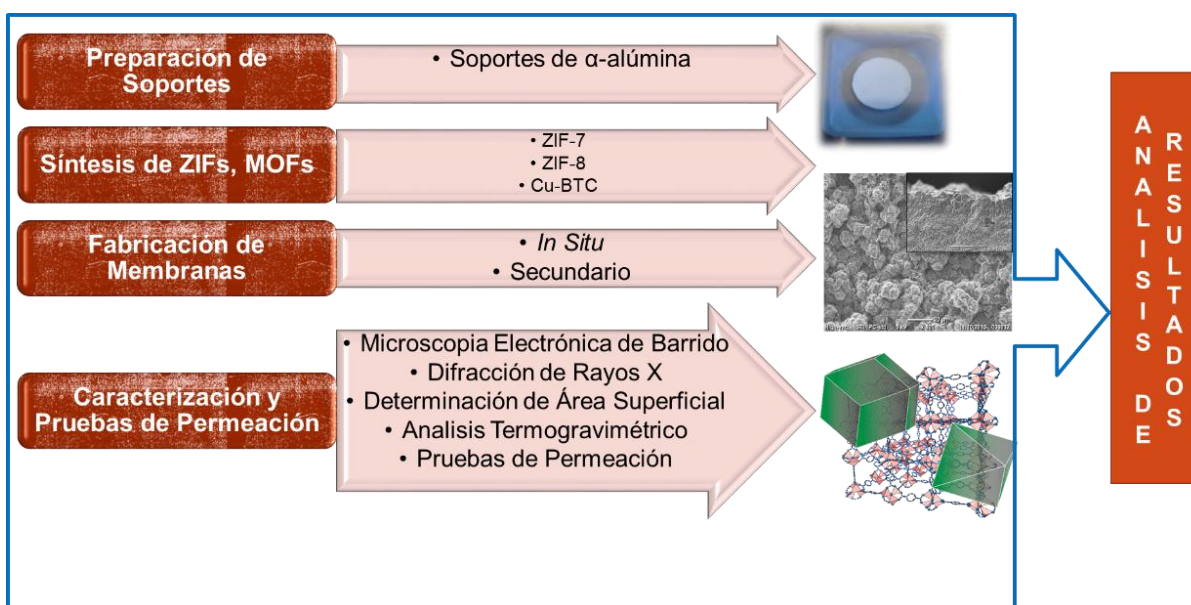


Figura 14. Diagrama de procedimiento experimental

Las membranas soportadas en  $\alpha$ -alúmina de ZIF-7, ZIF-8 y HKUST-1 son preparadas a través de método de crecimiento *In situ* y secundario. El procedimiento detallado se describe posteriormente. A continuación, se presenta de forma general la preparación del soporte, así como las principales técnicas de caracterización.



### 3.2 Preparación del soporte de $\alpha$ -alúmina

Considerable atención es puesta en la preparación del soporte debido a sus características como: resistencia química y mecánica a altas temperaturas en el proceso de separación de gases. En este caso el proceso de tratamiento para un soporte de aproximadamente 2 mm de espesor, 22 mm de diámetro consiste básicamente en hidratar el  $\alpha$ -alúmina (Alfa Aesar,  $<1 \mu\text{m}$ ), posteriormente se depositan 2 g de esta en un holder de acero inoxidable al cual se aplica una presión de 5 Ton con una prensa hidráulica para posteriormente realizar un tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  durante 24 horas seguido por un incremento en la temperatura a  $1100^\circ\text{C}$  manteniendo esta por 2 horas, finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente con esto se asegura un material lo suficientemente resistente para su uso como soporte de las membranas.

### 3.3 Síntesis de las Membranas de ZIF-7 y ZIF-8 por el método *In situ*

#### 3.3.1 Experimental

Las membranas sintetizadas se prepararon de acuerdo al procedimiento reportado por McCarthy *et al.*, empleando el método de crecimiento *in situ* bajo condiciones solvoltermal empleando metanol y/o DMF para evaluar la selectividad de las membranas de ZIF-7 y ZIF-8.



Para ZIF-7 y ZIF-8 se realizó la síntesis de cristales empleando las mismas concentraciones de los precursores (metal, ligante y desprotonador), de acuerdo al protocolo de síntesis de su respectiva membrana.

### 3.3.2 Materiales y reactivos

Nitrato de zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Sigma-Aldrich, >98%) como fuente metálica, 2-metilimidazol (Hmim,  $C_4H_6N_2$ , Sigma-Aldrich, >99%) y benzilimidazol (Bim,  $C_7H_6N_2$ , >99%) son utilizados como ligante, formiato de sodio ( $NaCOOH$ , Sigma-Aldrich, >95%) metanol ( $MeOH$ , >95%) y N, N- Dimetilformamida (DMF, >95%) todos los reactivos fueron utilizados sin tratamiento de purificación para la síntesis de ZIF-8 y ZIF-7.

### 3.3.3 Modificación del Soporte de $\alpha$ -alúmina

La síntesis de membranas de ZIF-7 y ZIF-8 por crecimiento *in situ*, requiere como primer paso la modificación del ligante orgánico para promover la nucleación heterogénea y el crecimiento sobre la superficie del soporte. En primera instancia, se pule una cara del soporte de  $\alpha$ -alúmina y se coloca en el horno a  $200^\circ C$  por 2 horas. Posteriormente se disuelve 1.61g de Hmim (ZIF-8) o Bim (ZIF-7), según sea el caso, en 25 mL de metanol. Estando dentro del horno la solución se deposita sobre la superficie del soporte (aproximadamente 0.5 mL) manteniendo 15 minutos a la misma temperatura ( $200^\circ C$ ) para enseguida sonicar. Este procedimiento se repite durante seis veces.





### 3.3.3.1 Membrana de ZIF-7

Una solución precursora fue preparada mezclando 1.53g de nitrato de zinc hexahidratado, 0.81g de Bim y 0.7g de formiato de sodio en 40mL de DMF manteniendo en agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. En un vaso de teflón se colocó el soporte modificado en un ángulo de 45° con apoyo de un soporte. Posteriormente se adicionó la solución de síntesis y se introdujo en una autoclave de acero inoxidable a una temperatura de 120°C por 3 horas. Después de la síntesis, la membrana extraída, se enjuagó tres veces con metanol, dejando en un horno a 50°C toda la noche para su posterior caracterización.

### 3.3.3.2 Membrana de ZIF-8

La síntesis de la membrana de ZIF-8 por el método de crecimiento *in situ* se preparó como sigue: 0.54g de nitrato de zinc hexahidratado y 1.43g de formiato de sodio en 20mL de MeOH, mientras que 2.61g de Hmlm fue disuelto en 20mL de MeOH. Después de agitar las dos soluciones durante 10 minutos se mezclaron, manteniendo la agitación 20 minutos. En un vaso de teflón se colocó el soporte modificado en un ángulo de 45° con apoyo de un soporte con el lado modificado hacia abajo. Posteriormente se adicionó la solución de crecimiento y se introdujo en una autoclave de acero inoxidable a una temperatura de 120°C por 4 horas (Figura 15). Entonces se deja enfriar a temperatura ambiente, después la membrana extraída se enjuagó con metanol tres veces y se dejó en un horno a 50°C toda la noche para su posterior caracterización.

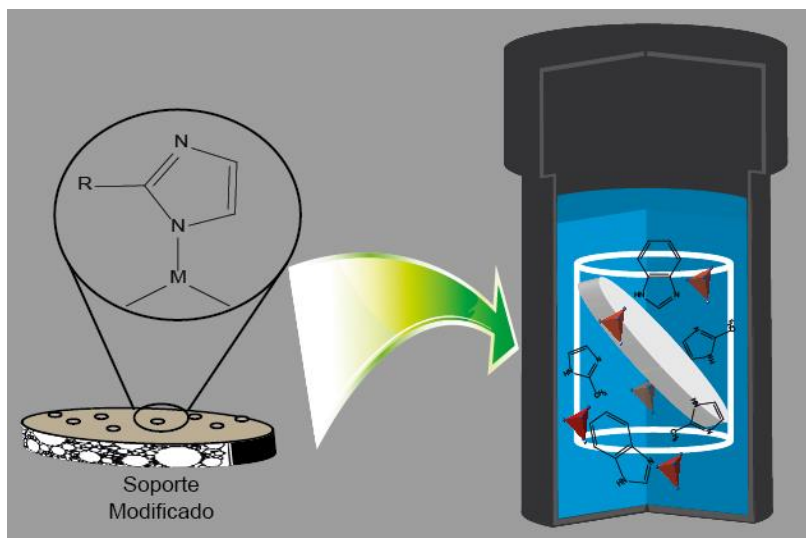


Figura 15. Síntesis solvotermal de membranas a 120° C.

### 3.4 Síntesis de las Membranas de HKUST-1 por el método de crecimiento secundario

#### 3.4.2 Experimental

Se sintetizaron membranas de HKUST-1 basandonos en el protocolo reportado por Varela-Guerrero *et al.* [68], empleando el método de crecimiento secundario.

#### 3.4.3 Materiales y reactivos

Nitrato de cobre hidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , Sigma-Aldrich, 99.99%) como fuente metálica, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC,  $C_6H_3N_3$ , Sigma-Aldrich,



>99%) utilizado como ligante agua desionizada y etanol (MeOH, >95%) todos los reactivos son utilizados sin tratamiento de purificación.

#### 3.4.4 Preparación de la membrana de HKUST-1

En la primera etapa se sintetiza HKUST-1, colocando 3.6 mmol de nitrato hidratado de cobre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 12 mL de agua deionizada (solución A) y 2 mmol de ácido benceno-1,3,5- tricarbóxico en 12 mL de etanol (solución B); la solución A y B son mezcladas y agitadas durante 30 minutos. Posteriormente se colocó la solución en autoclave de acero inoxidable y se calentó a 120 °C por 6 horas. El siguiente paso fue enfriar a temperatura ambiente para tener como solución resultante una solución con los cristales de HKUST-1, esta es almacenada para colocarse sobre el soporte.

El soporte poroso de  $\alpha$ -alumina fue preparado colocando en un horno convectivo a 200 °C por 15 minutos.

La solución de ligando es preparada pesando 3.62 g de benceno-1,3,5- tricarbóxico en 50 mL de metanol seguida por una agitación durante 20 minutos a temperatura ambiente. Mientras el soporte ( $\alpha$ -alumina) es colocado en un horno de convección a 200 °C durante 2 horas. Posteriormente se coloca la solución que contiene el HKUST-1 sobre el soporte manteniendo en calentamiento y cubriendo en su totalidad (aproximadamente 0.5-1 mL son utilizados para cubrir 2.2 cm<sup>2</sup> de disco de  $\alpha$ -alumina). Inmediatamente se cierra el horno para secar durante un



tiempo de 20 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de secado se retira el disco para someter a un proceso de sonicación en metanol por 30 segundos.

### **3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS**

En este apartado se hace una breve reseña de las técnicas de caracterización empleadas para las membranas ZIF-7, ZIF-8 y HKUST-1 sintetizadas. Las especificaciones técnicas de las mediciones, así como información referente a los equipos también son descritas.

#### **3.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un método comúnmente empleado para directamente evaluar características morfológicas de materiales. Una de las principales particularidades de esta técnica es la apariencia tridimensional de la imagen debido a su gran profundidad de campo, además, el sistema SEM nos permite obtener información química de un espécimen [69].

Un microscopio electrónico de barrido consiste principalmente de un conjunto de lentes electromagnéticas, aperturas y un cañón de electrones. El haz de electrones que emite el cañón es condensado a una sonda para escanear la superficie de una muestra, dando como resultado una imagen (micrografía) del material en cuestión [70].



El estudio se realizó con el microscopio electrónico de barrido (SEM, JEOL JSM-6510IV), para tomar micrografías de las membranas de ZIF-7, ZIF-8 y HKUST-1 con el fin de evaluar espesor de la membrana, así como el taño de cristal. Además, detectar posibles defectos que puedan afectar la integridad de la membrana, distribución de los componentes principales mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), lo cual permite tener una idea clara de la interacción entre la membrana y el soporte (La información se presenta en los anexos para evaluar la interacción con el soporte). Las muestras son preparadas ya sea por dispersión en el cristal o en el caso de las membranas fracturando la membrana soportada con el uso de unas pinzas de corte, se fijan en un holder con ayuda de cinta doble cara de grafito. Las muestras son recubiertas con oro y analizadas.

### **3.5.2 Difracción de Rayos X (XRD)**

Difracción de rayos X en polvos (DRX), es la técnica común empleada para elucidar la estructura de materiales, determinar el tamaño, forma, la orientación y estructura de cristales.

Por lo tanto, es usualmente un método para ZIFs y MOFs, el principio fundamental de esta técnica es que los rayos X cuya longitud de onda corta (comprendida desde 106 nm hasta 10 nm), filtrados y esencialmente monocromáticos, inciden sobre la superficie de la muestra, formando un ángulo  $\theta$ , que de forma sucesiva se da una dispersión de los rayos X que inciden en las capas Figura 16. La difracción del haz es el efecto acumulado de la dispersión donde se

deben considerar dos condiciones: primero, que el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación ( $\lambda$ ) y segundo, que los centros de dispersión estén distribuidos regularmente en el espacio [71, 72].

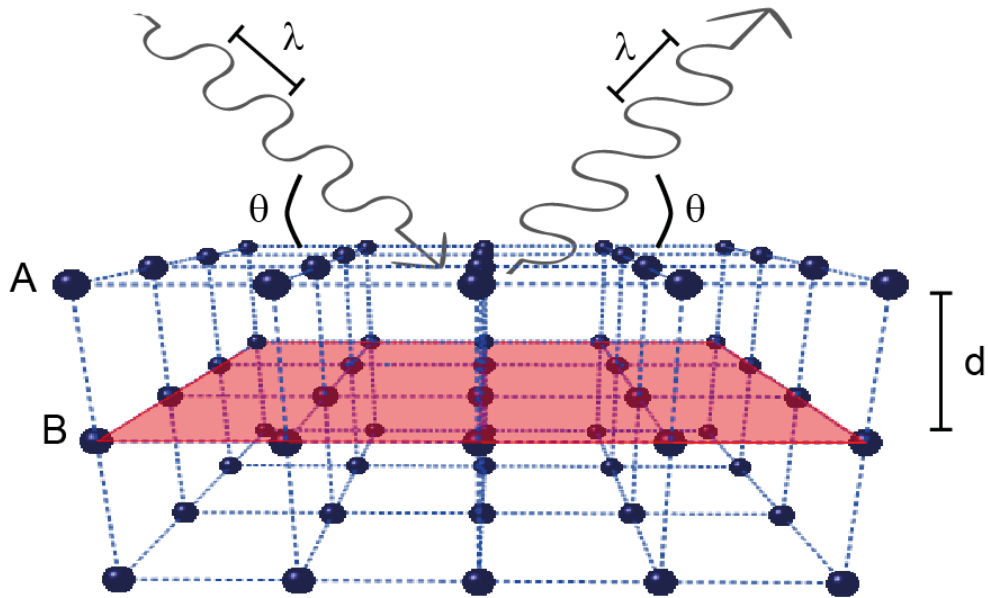


Figura 16. Difracción de rayos X producidos por un cristal.

Los rayos X son colimados antes de incidir sobre la muestra, la cual se encuentra situada en un portamuestras, después de los rayos difractados llegan hasta el detector, donde la energía de los fotones es convertida en pulsos eléctricos. Para los experimentos se utilizó un difractómetro de rayos X modelo Rigaku Ultima IV, equipado con una fuente CuK $\alpha$  [71].

Los cristales y membranas sintetizados se analizaron en un equipo DRX modelo Rigaku ULTIMA IV tomando un tamaño de paso de 0.02° a una velocidad



de barrido de 2°/min y empleando como radiación incidente  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ), para confirmar la fase de la estructura principalmente. El voltaje del tubo y la corriente se ajustaron a 45 kV y 40 mA.

### **3.5.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), es ampliamente utilizada en la caracterización e identificación de materiales. La aplicación de esta técnica radica en investigar e identificar los grupos funcionales de un compuesto. Se basa en el principio de espectroscopia molecular, debido a la absorción de la luz en longitudes de ondas específicas (infrarroja), permitiendo la excitación de los modos vibracionales a niveles de mayor energía lo cual genera señales características de un enlace específico [73].

Desde el punto de vista práctico es importante mencionar que la zona de Infrarrojo se divide en tres zonas denominadas: infrarrojo cercano (NIR, 12800-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio (MIR, 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) e infrarrojo lejano (FIR, 200-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Lo anterior debido a que la región media la materia puede absorber, dependiendo de los elementos o grupos funcionales presentes. Al combinar el espectrómetro de infrarrojo con Transformada de Fourier presenta varias ventajas importantes como la obtención de espectros de forma rápida y precisa [73].

La incidencia de radiación en la muestra puede dar lugar a fenómenos como: absorción, transmisión y reflexión. Por lo que se ha desarrollado espectroscopias basadas en el fenómeno de reflexión como la reflectancia total atenuada (ATR) [74].



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

La reflectancia total atenuada es una técnica utilizada en el infrarrojo, la cual se basa en el fenómeno de reflexión interna y transmisión de luz a través de un cristal de elevado índice de refracción. En este caso la radiación penetra más allá de la superficie produciendo una reflexión interna total que crea una onda evanescente. Esta onda se extiende en el exterior hasta entrar en contacto con un material absorbente (muestra), dando lugar a un efecto de atenuación de la luz de ahí que se le da el nombre, registrando el espectro de infrarrojo característico del material en estudio [75].

El análisis en un espectrofotómetro infrarrojo se realiza con una pequeña muestra que se coloca en una celda, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido en el intervalo de  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de exponerla.

La adquisición de los espectros de Infrarrojo es a través de un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante en la región del infrarrojo entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ .





### 3.5.4. Determinación de la Superficie Específica

#### 3.5.4.1 Fisisorción de Nitrógeno

Como es el caso de muchos adsorbentes microporosos, las determinaciones de la superficie específica mediante ensayos por adsorción de gases son aplicados habitualmente. Se denomina superficie específica al área de la superficie por unidad de masa ( $m^2/g$ ), por lo tanto, constituye la suma del área de la superficie de todas las partículas que conforman un gramo de material [76].

Cuando se realiza un análisis de adsorción de nitrógeno, las moléculas del gas colisionan con la superficie del sólido, de modo que unas son adsorbidas y otras rebotan. La presión se incrementa mediante dosis programadas, al principio la superficie está libre permitiendo una rápida adsorción, fijándose a la superficie de las partículas y de las paredes de los poros. Una vez que se ha cubierto la totalidad de la superficie con moléculas de gas, comienzan a llenarse los poros de menor tamaño, es decir la velocidad de adsorción disminuye, aumentando así la velocidad de desorción hasta alcanzar el equilibrio dinámico (moléculas desorbidas = moléculas adsorbidas). De tal manera que un sistema adsorbente-adsorbato estará en función de la presión y la temperatura para alcanzar el equilibrio, sin embargo, al mantener constante la temperatura el sistema únicamente dependerá de la presión. Por lo tanto, el proceso de adsorción en función de la presión es representado en un gráfico conocido como Isoterma, donde la presión se expresa en términos de la



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

presión relativa ( $p/p^0$ ), donde  $p^0$  es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de operación [76, 77].

De un gran número de gases disponibles en el mercado, la proporción de aquellos que realmente son adecuados para la determinación del área superficial es muy pequeña debido a que deben reunir una serie de condiciones:

- El adsorbato debe ser químicamente inerte con respecto al sólido.
- La presión de saturación del vapor  $P_0$  a la temperatura de trabajo debe ser lo suficientemente alta para permitir una medición precisa de la presión relativa a lo largo de un rango razonablemente amplio ( $\sim 0,001 < P/P_0 < 0,5$ ).
- La presión de saturación del vapor  $P_0$  no debería exceder 1-2 atmosferas.

En general de las isotermas de adsorción/desorción se pueden clasificar según su forma en seis tipos como se muestran en la Figura 17. La clasificación de acuerdo a la IUPAC procede de la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [78].

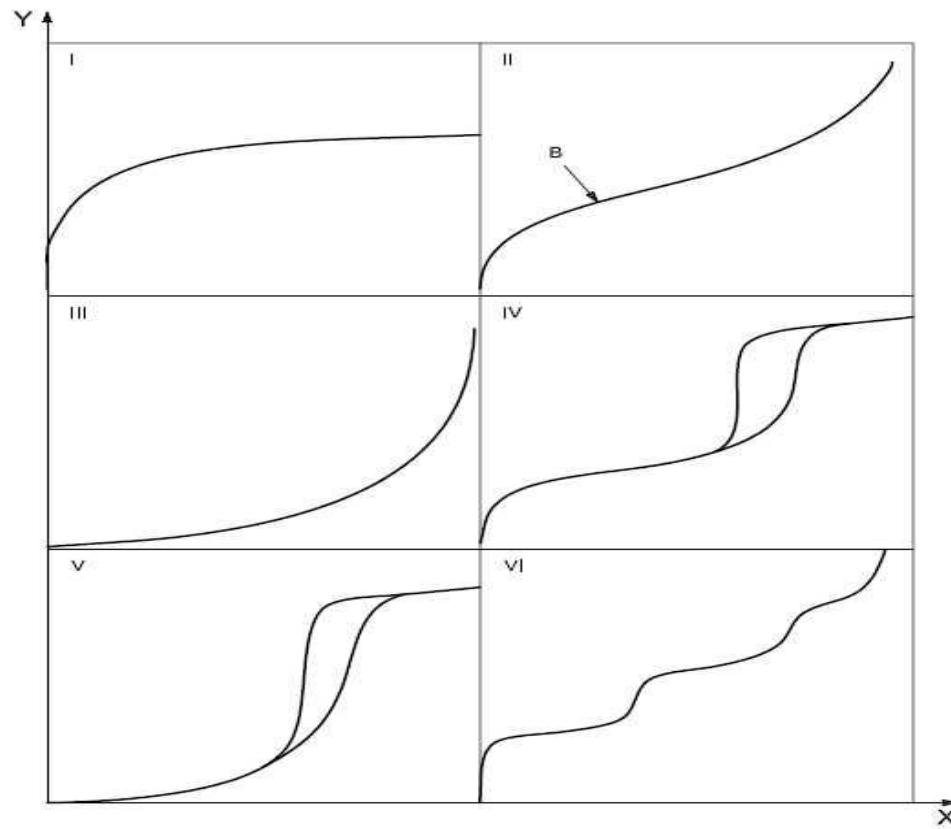


Figura 17. Tipos de Isothermas según la IUPAC [78].

La **isoterma tipo I** es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.

La **isoterma tipo II** es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable, externa del sólido,



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B, determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica [79].

La **isoterma tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos. Es un tipo muy poco frecuente.

La **isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos. Se caracteriza por el bucle de histéresis asociado a la condensación capilar en mesoporos. La primera parte análoga a la de isoterma tipo II, se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa.

La **isoterma tipo V**, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es macroporoso.

La **isoterma tipo VI** es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Los ensayos de fisisorción pueden llevarse a cabo por métodos volumétricos o gravimétricos. En el caso particular del método volumétrico estático, una cantidad conocida de gas (nitrógeno) se deja pasar a un espacio reducido en el cual se encuentra el adsorbente manteniendo constante la temperatura (77 K, temperatura del nitrógeno líquido), a medida que se produce la adsorción, la presión en dicho espacio va disminuyendo hasta el equilibrio. La cantidad de gas adsorbida a la



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

presión de equilibrio viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la cantidad de gas necesaria para llenar el espacio del adsorbente a la presión de equilibrio [80].

La adquisición de datos como área superficial, volumen o tamaño de poro se da a partir de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno. El cálculo de la superficie específica se basa en dos teorías [80]:

- 1). Lagmuir: Parte de la adsorción en monocapa.
- 2). Brunauer, Emmett y Teller (BET): Tiene en cuenta la formación de multicapas.

En este estudio, el análisis del área superficial para los materiales sintetizados (ZIF-7, ZIF-8 y HKUST-1) son realizados volumétricamente como una función de la presión relativa utilizando un Autosorb 1 Quantachrome. La muestra es pesada en una celda de 6 mm con una balanza AB54-S/FACT (Mettler Toledo). En seguida se realiza una desgasificación a 180 °C, posteriormente se pesa nuevamente la celda con la muestra para realizar el análisis con nitrógeno.



### 3.5.5 Análisis Térmico

#### 3.5.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para el uso de los materiales poliméricos como los ZIFs y MOFs en aplicaciones prácticas, es necesario evaluar su estabilidad térmica, de esta manera las flexibilidades estructurales de los materiales pueden ser complementadas mediante el uso del análisis térmico por termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El uso del análisis termogravimétrico es útil principalmente para evaluar la temperatura a la cual puede deshidratar el material, además de evaluar la degradación del material por el efecto de la temperatura. El proceso de análisis por TGA consiste en medir la variación de la masa bajo condiciones de calentamiento a velocidad controlada en una atmosfera controlada [81].

La Calorimetría Diferencial de Barrido permite determinar a qué temperatura tienen lugar los procesos de intercambio de calor reflejadas en una transición de fase, descomposición, desolvatación, etc.; que afecta la estructura del material al someterse a un cambio de temperatura. El análisis por DSC consiste en la medida de la diferencia de flujo calorífico que hay que suministrar a una muestra en comparación con una referencia inerte con el fin de mantener a ambas a la misma temperatura durante un proceso de calentamiento. A medida exista una diferencia de calor entre las muestras, generando un cambio físico, es decir una transición de



fase, pero dependiendo del sentido de flujo de calor se puede considerar como un proceso exotérmico o endotérmico [82].

La estabilidad térmica de los materiales se realizó en un analizador modelo Netzsch STA 449 F3 Jupiter en un rango de temperatura de 30-900 °C a una rampa de 10 °C/min. Para tal fin, la preparación de la muestra para realizar análisis termogravimétrico, consiste en colocar en el interior del horno de la balanza termogravimétrica una cantidad pequeña de muestra sobre una capsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La masa inicial y final es monitoreada por la propia termobalanza.

### **3.5.6 Evaluación de las propiedades de Transporte**

Desde el punto de vista práctico, las membranas deben presentar estabilidad física y química para la aplicación que se tiene prevista, pero además los materiales de las membranas deben ser fácilmente adaptables en la separación ya sea en función del tamaño, forma y propiedades de los gases a separar [83].

Por tal motivo el estudio de la permeación a través de membranas tiene dos objetivos: encontrar una membrana que permita que los solutos se permeen rápidamente y que esta actúe como una barrera selectiva. Generalmente, los parámetros de difusión son determinados por experimentos de permeación.



La separación de gases por membranas es determinada por dos contribuciones a la densidad de flujo: (1) la solubilidad de los componentes en la membrana y (2) la movilidad cinética de los componentes en fase gas. De tal manera que el producto de los coeficientes de difusión y adsorción representan la medida de la productividad intrínseca de la membrana, es decir la permeabilidad[84].

Algunos métodos para determinar parámetros de transporte de gases en membranas tales como coeficiente de difusión (D), coeficiente de permeabilidad (P) y el coeficiente de solubilidad (S), han sido propuestos. Tales métodos con base en la solución general de la ecuación de difusión (primera y segunda Ley de Fick). Probablemente el método time lag que a continuación se detalla es una opción viable, ya que la importancia de este método radica en la simplicidad del mismo para determinar los parámetros de transporte en membranas [85].

### **3.5.6.1 Método de Permeación Time Lag**

El time lag (tiempo de retardo), se refiere a la cantidad de tiempo requerido para que un gas pase a través de la membrana. Esta técnica fue concebida por primera vez en 1920 por Daynes para estudiar el transporte de materia a través de membranas poliméricas [86].

Hay dos métodos para obtener el time lag, la primera es una técnica diferencial y la otra es un método integral. En lo que respecta al presente trabajo, nos basamos en el método integral para determinar el coeficiente de permeación de las moléculas de gas. En el método integral, se toma como modelo una cámara





## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

dividida por una barrera (membrana) que se encuentra evacuada inicialmente, por lo que la presión en el lado de la alimentación es  $p_0$  en el tiempo  $t=0$ , a partir de ese momento se rompe el vacío del sistema permitiendo la permeación del gas a través de la membrana generando un incremento de la presión al otro lado de la misma, el proceso es monitoreado y graficado en función del tiempo (Figura 18) [47].

Las mediciones de permeación para un gas son realizadas utilizando una celda de permeación de volumen constante. La membrana (ZIF-7, ZIF-8 o HKUST-1) divide la celda en dos, en primer lugar, la cámara se mantiene a vacío, posteriormente se alimenta el gas de interés manteniendo la presión constante, mientras el lado del permeado se monitorea el aumento de presión que se produce como consecuencia del paso del gas a través de la membrana. El aumento de la presión es apreciable, la cual se produce únicamente tras un periodo de tiempo conocido como tiempo de retardo (time lag,  $\theta$ ). Pasado el tiempo de retardo se inicia un proceso de difusión en estado estacionario hasta que se equilibra la presión en ambas cámaras Figura 19.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

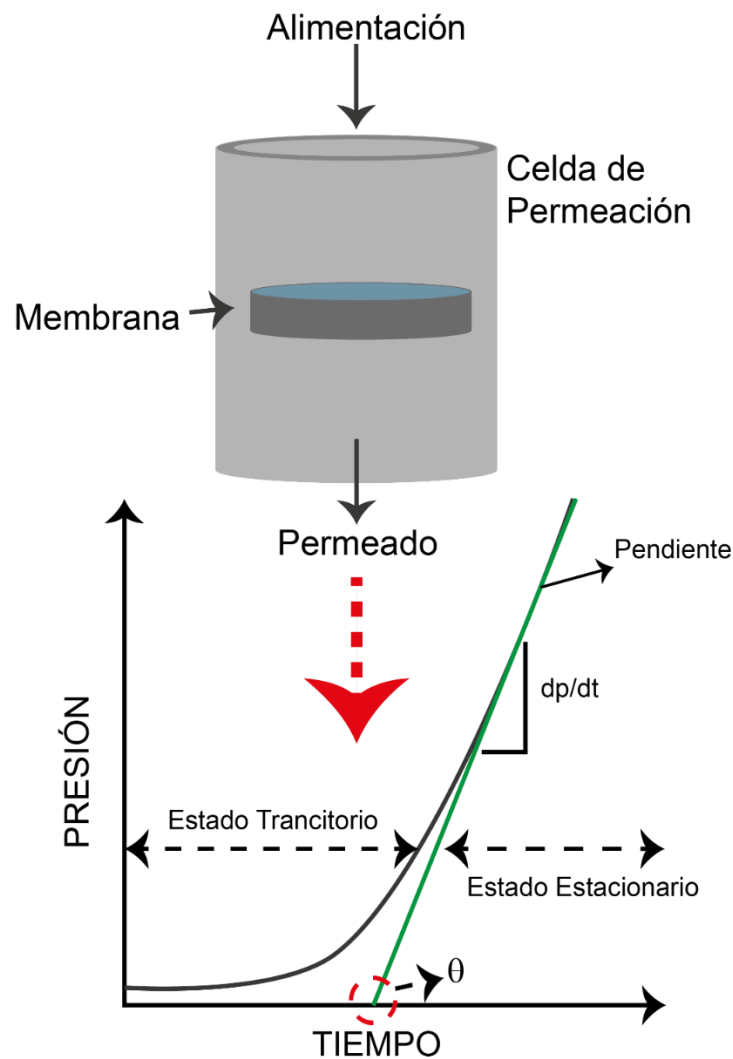


Figura 18. Ilustración del método Time lag (tiempo de retardo).

La permeación de las moléculas de gas a través de las membranas puede ser calculada utilizando la siguiente expresión matemática.

$$Pe = \frac{1}{ATP_t} \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

Donde  $Pe$  es el coeficiente de permeación dado en  $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s Pa}}$ ,  $n$  son los números de moles que pasan a través de la membrana en un tiempo determinado,  $T$



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

representa la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) del sistema a la cual se desarrolla el experimento,  $P_t$  es la presión del gas de alimentación en Pa,  $A$  es el área de contacto de la membrana por la cual atraviesa el gas en  $\text{m}^2$ . El término  $\frac{dn}{dt}$ , corresponde a la cantidad de moles que permea la membrana el cual se determina utilizando la ecuación de los gases ideales.

$$PV=nRT \quad (2)$$

Donde:

$$n=\frac{PV}{RT} \quad (3)$$

Aplicando la derivada en la expresión 3 con respecto al tiempo tenemos lo siguiente.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dp}{dt} \quad (4)$$

El termino  $\left(\frac{dp}{dt}\right)$  corresponde a la pendiente dentro de la región en estado estacionario que se obtiene durante el experimento de permeación, graficando la presión de la cámara como una función del tiempo. Este término se sustituye en la ecuación 1.

$$Pe=\frac{V}{RATP_t} \frac{dp}{dt} \quad (5)$$



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

En la ecuación 5,  $V$  es el volumen de la cámara ( $m^3$ ),  $A$  es el área de contacto de la membrana ( $m^2$ ),  $R$  es la constante de los gases ideales ( $\frac{m^3Pa}{Kmol}$ ), y  $T$  es la temperatura del experimento.

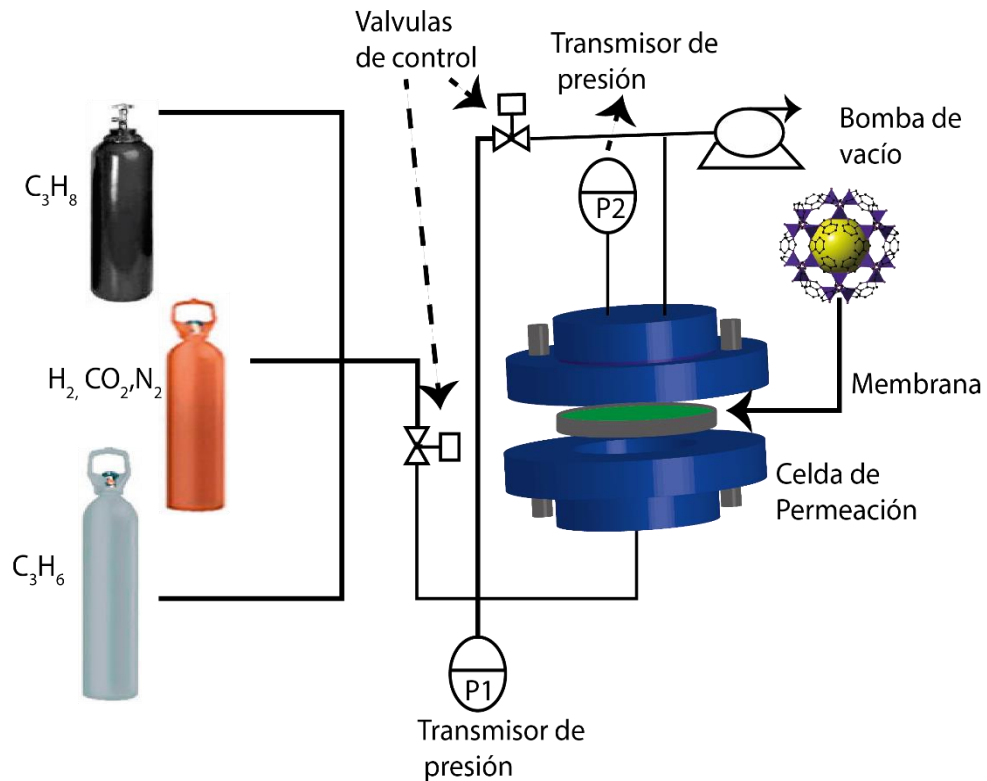


Figura 19. Diagrama de sistema de permeación.

La determinación del coeficiente de permeación para las membranas de ZIF-7, ZIF-8 y Cu-BTC sintetizadas se realizó bajo las siguientes condiciones:

Gases empleados en la permeación:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$

Temperatura:  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Presión de alimentación:  $2.02 \times 10^5\text{ Pa}$



## CAPITULO IV

### EVALUACIÓN SELECTIVA DE PROPANO-PROPILENO A TRAVES DE MEMBRANAS DE ZIF-7 Y ZIF-8 MEDIANTE CRECIMIENTO *IN*

#### *SITU*

#### 4.1 Introducción

La separación basada en membranas ha ganado un lugar importante en la industria petroquímica, ya que son más eficientes energéticamente y ambientalmente amigables, comparado con procesos como la destilación o la adsorción [87]. Por lo tanto, aspectos como tamaño y forma de las moléculas, así como interacción específica con la estructura de la membrana son determinantes en el proceso de separación, por lo cual, una forma y tamaño de poro bien definido es idealmente deseable [88]. Como consecuencia de esto, el tamaño y volatilidades similares de mezclas de olefinas/parafinas tales como propileno/propano representan un reto para la industria, por lo que dos conceptos pueden ser aplicados para facilitar su separación: (i) la absorción preferencial de olefinas bajo condiciones de equilibrio y (ii) la separación cinética basada en diferentes velocidades de difusión [89].

Las tecnologías de membranas son reconocidas actualmente como una herramienta importante, por tal motivo ha sido un campo ampliamente estudiado empleando materiales que presentan estabilidad térmica y porosidad permanente como las zeolitas u óxidos metálicos tales como  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $SiO_2$  [44, 88]. Sin



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

embargo, la mayoría de estos materiales sufren de ciertas limitaciones de una u otra manera, como por ejemplo el hecho de presentar una estructura rígida que afecta el rendimiento permeabilidad/ selectividad.

Las Estructuras Zeolíticas de Imidazolatos (ZIFs), son una subclase de los MOFs y representan unos de los materiales más interesantes hoy en día debido a sus propiedades intrínsecas tales como alta área superficial, volumen de poro grande y tamaño de poro ajustable [90, 91]. Estos materiales están compuestos por metales de transición ( $M=Zn$  o  $Co$ ), conectados por ligantes orgánicos de tipo imidazolatos en un arreglo tetraédrico [92]. Debido al ángulo  $Im-M-Im$  cercano al ángulo  $Si-O-Si$  de  $145^\circ$  en las zeolitas, lo que permite que tengan estructuras similares a las zeolitas[93]. Por lo tanto, los ZIFs exhiben un alto grado de estabilidad térmica y química, permitiendo de esta manera aplicarlos en separación de gases [94-100], catálisis [101-106] y sensores [107-111], entre otros.

En este sentido las membranas de ZIFs son de gran interés para la separación de gases por lo que hasta ahora se han desarrollado protocolos para la síntesis incluyendo el crecimiento *in situ*, secundario, así como el proceso por el contrario-difusión [58, 112, 113]. Sin embargo, por lo general se sintetizan en condiciones solvotermales empleando N, N-dietilformamida (DEF) o N, N-dimetilformamida (DMF), que sufre descomposición a temperaturas elevadas para generar lentamente una base de amina que desprotona el ligante orgánico y produce los clústeres organometálicos [114]. ZIF-7 y ZIF-8 son dos modelos ampliamente estudiados, presentan una cavidad sodalita (SOD) con aperturas de 3.0 y 3.4 Å respectivamente. Se ha reportado que presentan una adsorción



preferencial de las parafinas sobre las olefinas [115] e incluso la flexibilidad de la estructura permite la difusión de moléculas grandes por su tamaño de poro. Por lo anterior, se seleccionaron estos materiales para la fabricación de membranas soportadas en  $\alpha$ -alúmina para la evaluar la selectividad de propano/propileno. En general, la síntesis solvotermal de los ZIFs emplean disolventes tipo amida (DMF), esto implica que el proceso de activación represente un reto, ya que las moléculas ocluidas en los poros deben ser evacuadas sin dañar la estructura, además de factores determinantes como el tamaño de grano, límite de grano y espesor en el proceso de separación, por lo tanto, es necesario buscar otros medios de síntesis. Aquí reportamos la síntesis de membranas de ZIF-7, ZIF-8 mediante el crecimiento *in situ* empleando como disolventes metanol y DMF.

## **4.2 Resultados y Discusión**

La primera etapa consiste en la síntesis del cristal empleando las condiciones ya descritas en la parte experimental, el producto se analizó por difracción de rayos X de polvos para identificar la fase. En la Figura 20a, se observa que el difractograma de ZIF-7 sintetizado en este trabajo presenta los picos característicos de la estructura tipo SOD reportada por Park *et al.*, en este caso los planos de red de mayor intensidad (110), (220), (-132), (312), (042) y (-333) corresponden a los picos principales en 7.76, 15.48, 16.37, 18.71, 19.62 y 21.15 grados respectivamente. Mientras que, la Figura 20b muestra patrón de difracción de ZIF-8 comparado con el de referencia, como podemos ver los picos coinciden con la fase de interés. Del mismo modo que la estructura de ZIF-7 presenta una topología SOD, pero sus picos principales presentan difracciones en 7.63, 12.98 y 18.28



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

grados los cuales corresponden a los planos (011), (112) y (222) respectivamente [116].

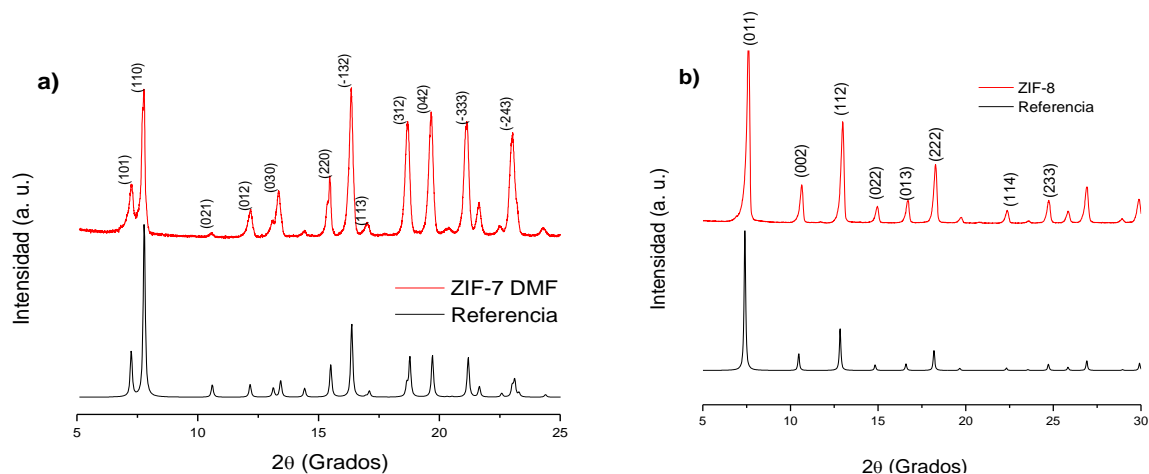


Figura 20. Difractogramas de ZIF-7 y ZIF-8 a) y b) respectivamente.

Por microscopía electrónica de barrido se analizó la morfología y tamaño de los cristales. Las micrografías de ZIF-7 presentan una forma dodecaedra rómbica con esquinas truncadas de tamaño menor a 1  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, la forma que presenta el cristal de ZIF-8 es de tipo dodecaedro rómbico con tamaño aproximado de 15  $\mu\text{m}$  (Figura 21).



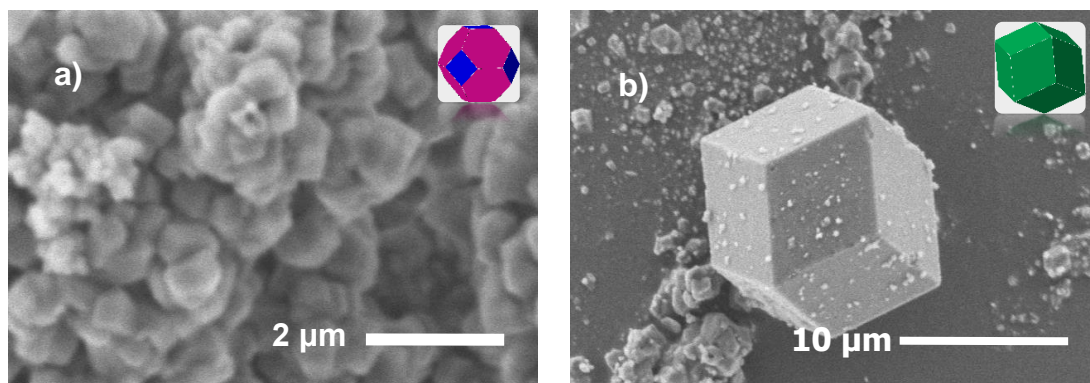


Figura 21. Imagenes SEM de a) ZIF-7 y b) ZIF-8.

La Figura 22, muestra los espectros FTIR de ZIF-7 y ZIF-8 después del proceso de activación. Las bandas vibracionales más importantes de las estructuras comprenden entre  $1600-1500\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a  $\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático del ligante, además presenta bandas en  $1650-1580\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al grupo  $\text{N}-\text{H}$ , pero no menos importante la presencia de una banda en  $421\text{ cm}^{-1}$ , característica de  $\text{N}-\text{Zn}$  indicando así la formación de la estructura (ZIF-7 y ZIF-8) [117].

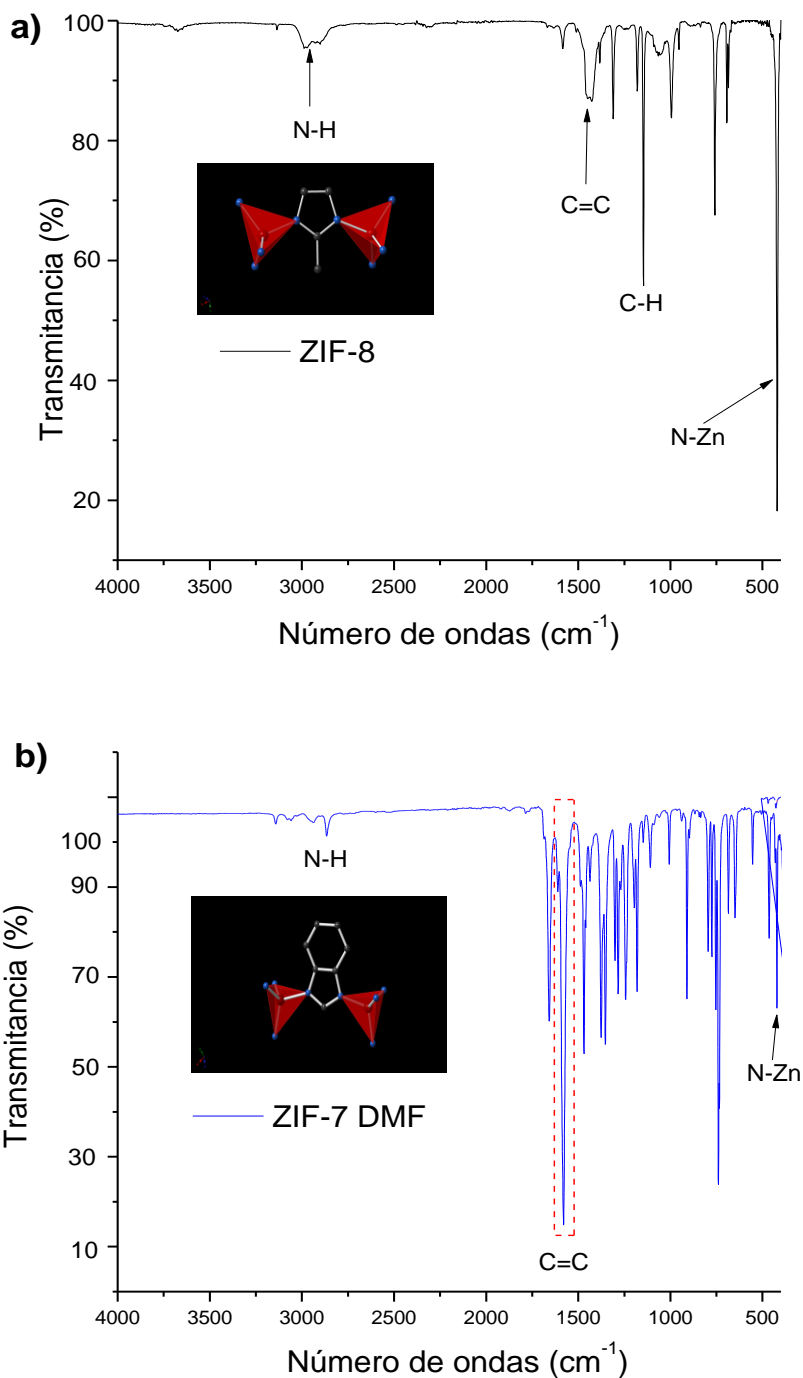


Figura 22. Espectro IR de a) ZIF-8, b) ZIF-7.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

La determinación del área superficial es importante, dada la flexibilidad de estos materiales para su diseño. Como se muestra en la Figura 23a, para ZIF-7 presenta una isoterma de tipo 1 con un área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) estimada  $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , similar a la reportada en literatura [118]. Se ha estimado que el ZIF-7 presenta un tamaño de poro de  $0.3 \text{ nm}$  el cual es menor que el  $\text{N}_2$  ( $3.6 \text{ nm}$ ) lo cual podría explicar dicho comportamiento. Pero también es importante tomar en cuenta, que algunas investigaciones han indicado que la ventana de la estructura es flexible debido a la rotación de ligantes orgánicos inducidos por las moléculas huésped [119, 120].

La medición de adsorción de  $\text{N}_2$  en la estructura de ZIF-8 presenta una isoterma de tipo I con un área superficial BET de  $1274.47 \text{ m}^2/\text{g}$  (Figura 23b). A diferencia del ZIF-7, el tamaño de poro de ZIF-8 es de  $3.4 \text{ nm}$ , que se explica por el movimiento del ligante, permitiendo así la adsorción del  $\text{N}_2$  [121]. De esta manera el incremento gradual en el volumen adsorbido se debe a la presencia de microporos, mientras que la absorción a altas presiones puede deberse a la existencia de mesoporosidad formada por empaquetamiento de partículas en los poros del material.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

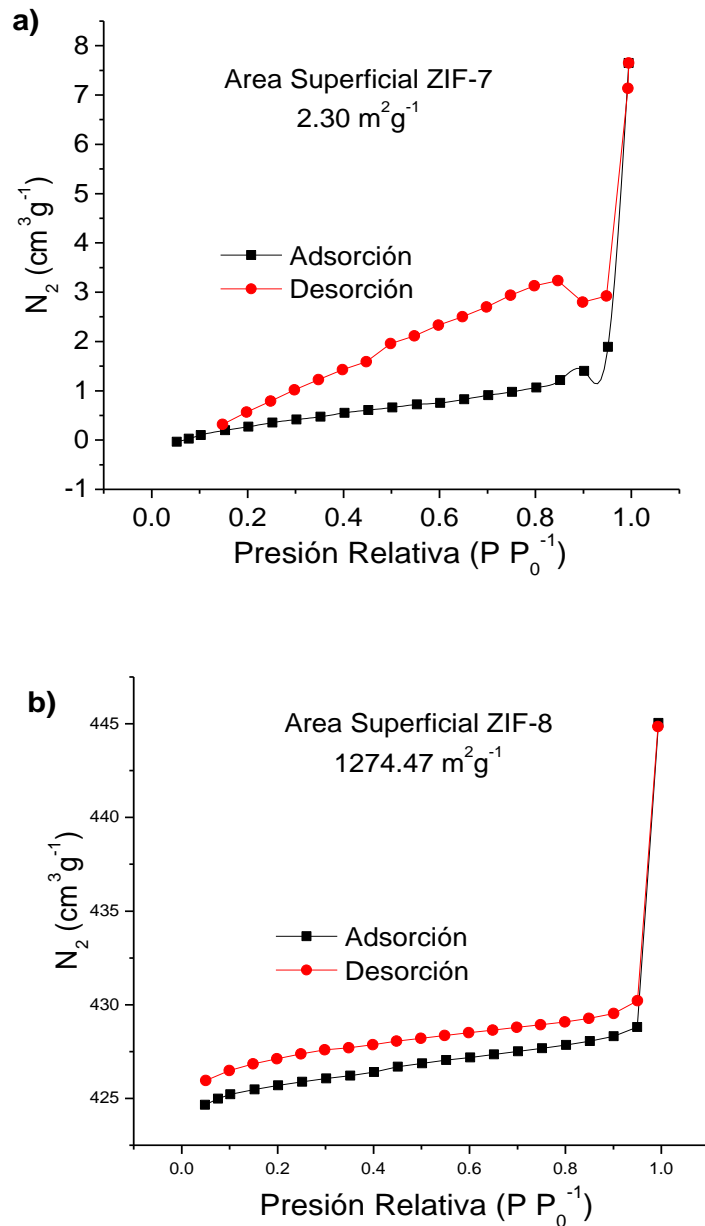


Figura 23. Isothermas de adsorción de  $N_2$  para a) ZIF-7 y b) ZIF-8.

La estabilidad térmica de ZIF-7 y ZIF-8 se realizó empleando una muestra del material sintetizado mediante análisis termogravimetrico. En la Figura 24a se representa el termograma de ZIF-7, donde podemos observar que en el intervalo de



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

25°C a 800°C presenta una pérdida de masa de 13 % entre 150-250°C, atribuida a la liberación de moléculas del solvente (DMF) que pudiera estar ocupando los poros de la estructura, después se observa una nueva pérdida después de 420-550°C, donde se puede decir que el material empieza su descomposición, formando ZnO.

Por otra parte, el termograma de ZIF-8 sintetizado se presenta en la Figura 24b, donde podemos observar una pérdida de masa de aproximadamente 4% en el intervalo de 25 a 100-200 °C, probablemente debido a la liberación de metanol ocluido en las cavidades de la estructura. Al igual que ZIF-7 se presenta una pérdida significativa de masa de 40% a 400-550 °C, indicando la descomposición de ZIF-8. En este proceso la parte orgánica se degrada quedando solamente la parte inorgánica como óxido de zinc [117]. De esta manera, podemos establecer que los materiales son térmicamente estables a 400 °C.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

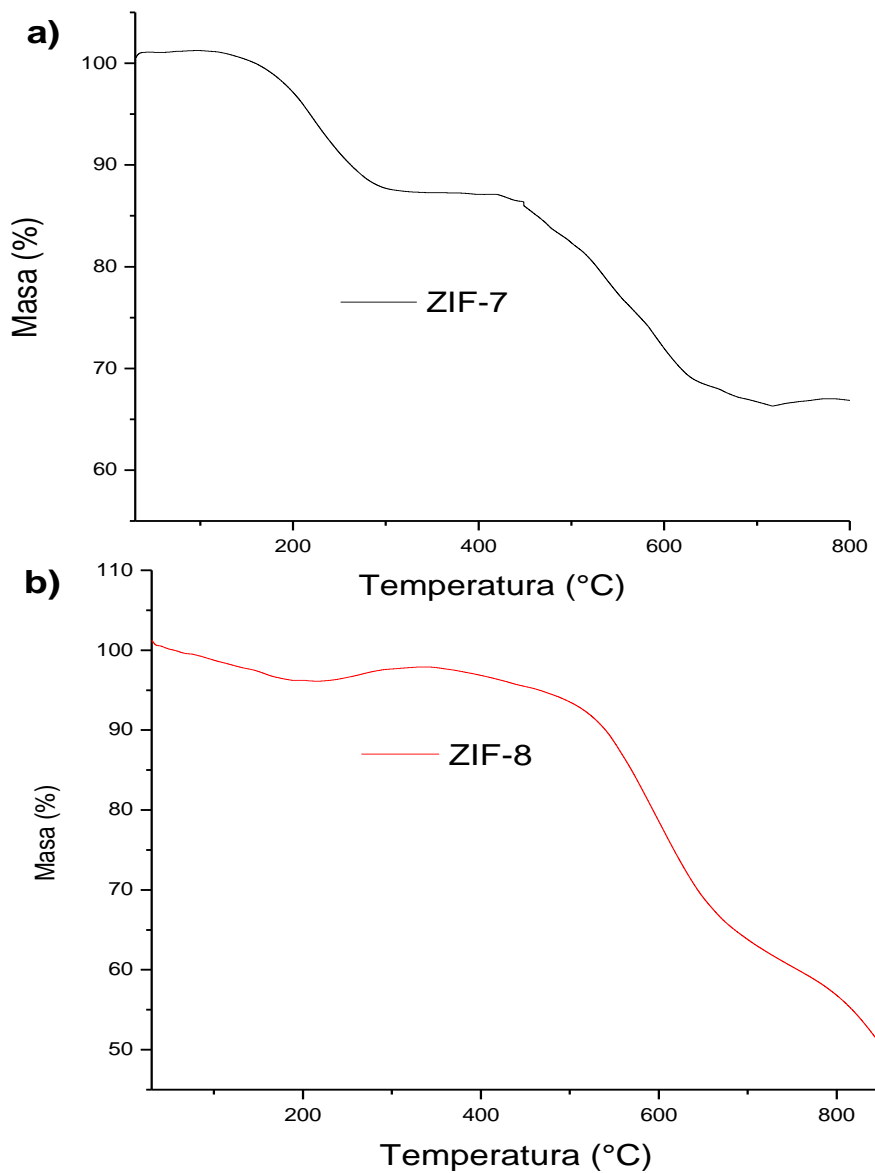


Figura 24. Termogramas de ZIF-7 (a) y ZIF-8 (b) sintetizados en condiciones solvotermales.

### 4.2.1 Fabricación de las membranas

En la Figura 25 se presenta el diagrama general que se utilizó para la preparación de las membranas de ZIF-7 y ZIF-8 por el método de crecimiento *in situ*. Aunque se han trabajado con diferentes metodologías, entre los que se puede mencionar el crecimiento secundario para la fabricación de membranas, el crecimiento *in situ* representa una alternativa, ya que el proceso se puede desarrollar en una etapa. En este sentido se inició con el acondicionamiento del soporte de  $\alpha$ -alúmina, es decir se modificó la superficial con el ligante orgánico correspondiente, con el fin de formar enlaces covalentes entre el ligante y el soporte (Al-N) mediante un proceso de activación a temperaturas elevadas (200 °C) de acuerdo al estudio realizado por McCarthy *et al.*

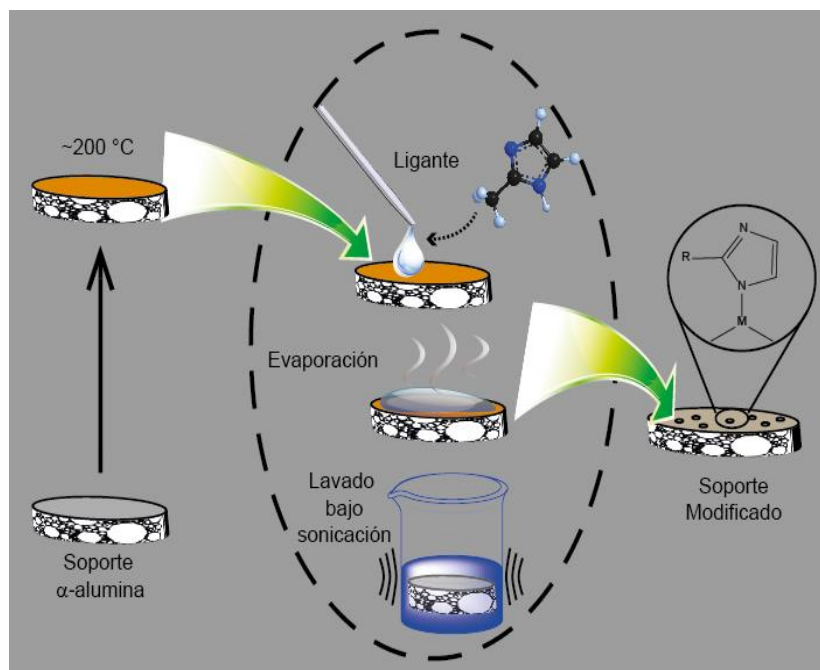


Figura 25. Representación esquemática para la funcionalización del soporte de  $\alpha$ -alúmina.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

La siguiente fase fue la síntesis de la membrana bajo condiciones solvotermales. La formación de la fase cristalina fue monitoreada por difracción de rayos X de polvos. En la Figura 26 se comparada el patrón de difracción de la membrana de ZIF-7 con la referencia. En este caso podemos ver que la membrana está compuesta de la fase pura ZIF-7, es decir libre de impurezas como ZnO. Pero, además, otro aspecto a considerar es que con las intensidades de los picos de difracción el crecimiento de los cristales en el proceso de integración puede presentar una orientación preferencial.

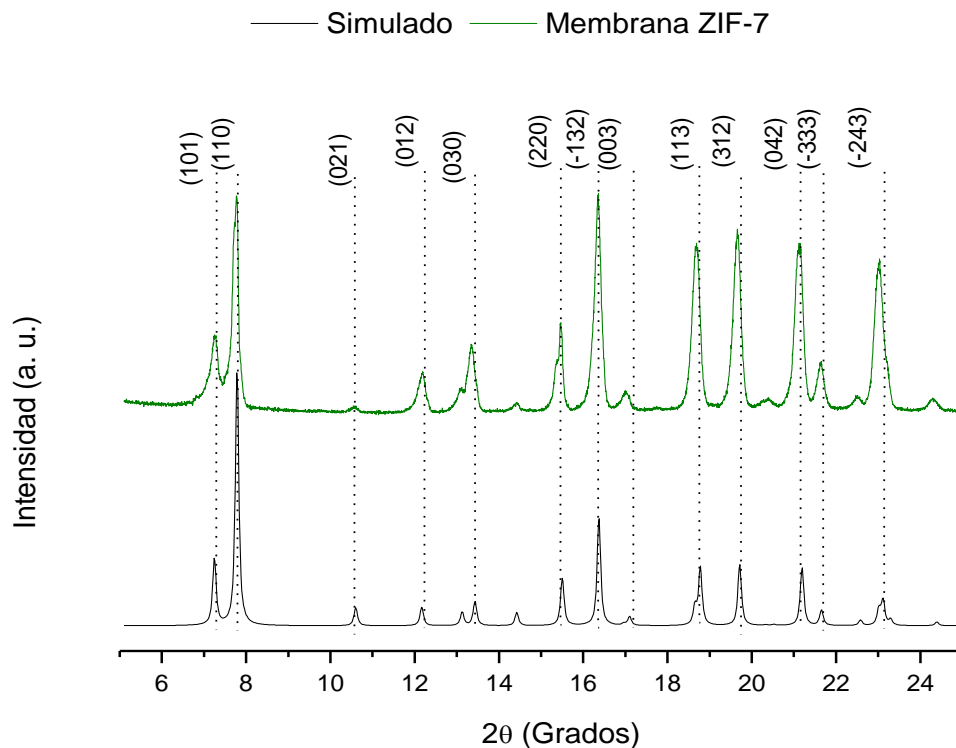


Figura 26. Patrón de difracción de Membrana de ZIF-7 soportada en  $\alpha$ -alúmina por el método de crecimiento *in situ* comparada con el patrón de referencia.





## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

Lo anterior se establece ya que por ejemplo los planos (030), (220), (-132), (113), (312), (042) y (-243) presentan un mayor intensidad respecto al patrón de referencia, es decir hay una mayor contribución con respecto a estos picos.

Por microscopia electrónica de barrido podemos analizar la morfología de la membrana de ZIF-7. En la micrografía que se presenta en la Figura 27a, podemos observar una membrana perfectamente integrada, sin defectos empleando el método de crecimiento *in situ*. Lo anterior se complementa con una vista superior como la que se muestra en la Figura 27b, lo cual confirma la orientación descrita en el análisis por difracción, así como cristales perfectamente integrados con tamaños menores a 10  $\mu\text{m}$ , lo anterior tomando en cuenta la influencia que puede tener el formiato de sodio como agente deprotonador que de acuerdo a McCarthy *et al.*, incrementa el pH de la solución y en consecuencia la completa deprotonación del bencimidazol, resultando en el crecimiento del cristal en todas las direcciones, pero también la influencia del solvente que en este caso es Dimetilformamida el cual a temperaturas mayores a 80°C puede formar dimetil amina que de la misma manera que el formiato puede actuar directamente sobre el ligante. Un corte transversal del microscopio electrónico de barrido (Figura 27c), muestra que la membrana de ZIF-7 tiene un espesor de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , la cual es similar o menor a otros trabajos [62, 122, 123].

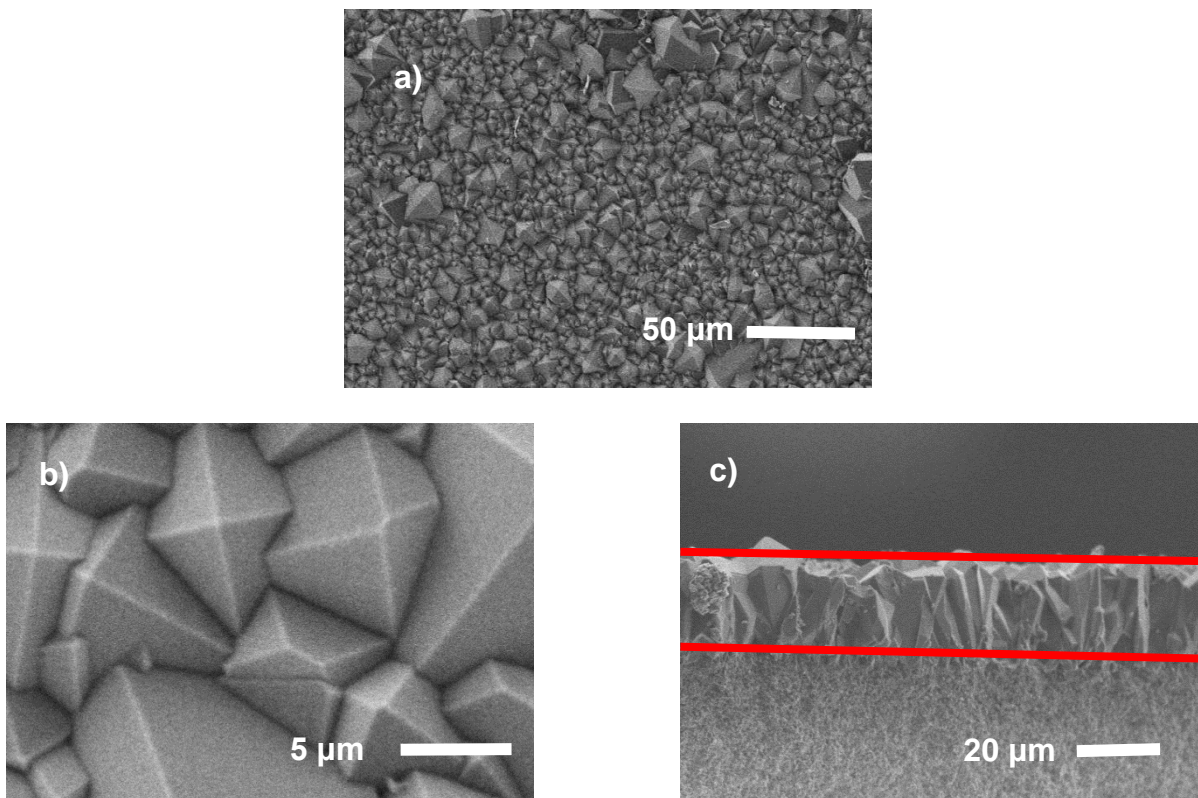


Figura 27. Micrografías de la membrana de ZIF-7 a) y b) vista superficial, c) corte transversal.

Manteniendo el protocolo experimental de síntesis (*crecimiento in situ*), se preparó la membrana de ZIF-8. Las intensidades de los picos de reflexión que se presentan en difractograma de la membrana de ZIF-8 coinciden con los del patrón de referencia, por lo tanto, se puede establecer que se alcanza a tener una buena cristalinidad de la membrana la cual es característica de la estructura de ZIF-8. Pero además, presenta un comportamiento respecto a una posible orientación aunque menor al de la membrana de ZIF-7, en este caso tomamos los planos (002), (112) y (222).

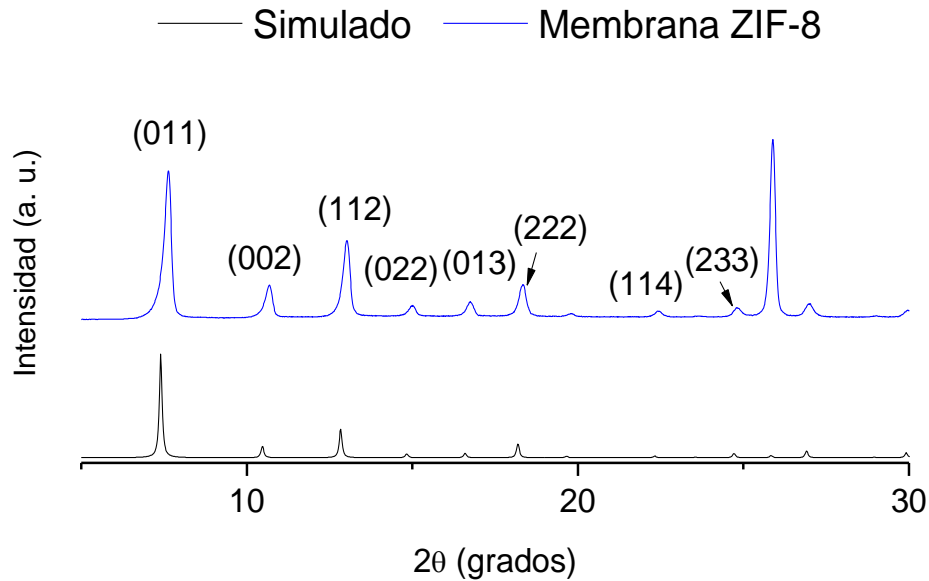


Figura 28. Patrón de difracción de la membrana de ZIF-8 soportada en  $\alpha$ -alúmina comparada con el patrón de referencia.

Mientras que por microscopía electrónica se pudo apreciar que la membrana de ZIF-8 sintetizada mediante este procedimiento presenta un aspecto totalmente homogéneo, uniforme y sin fracturas (Figura 29a). Es importante notar que, aunque se tiene una película policristalina bien integrada de ZIF-8 con tamaño de cristales de aproximadamente  $5 \mu\text{m}$ , considerando que como se mencionó anteriormente la influencia de precursores es fundamental, como es el caso del formiato de sodio el cual contribuye en el crecimiento de cristal en todas las direcciones (Figura 29b). El espesor de la membrana es de alrededor de  $12 \mu\text{m}$  con una distribución homogénea (Figura 29c).

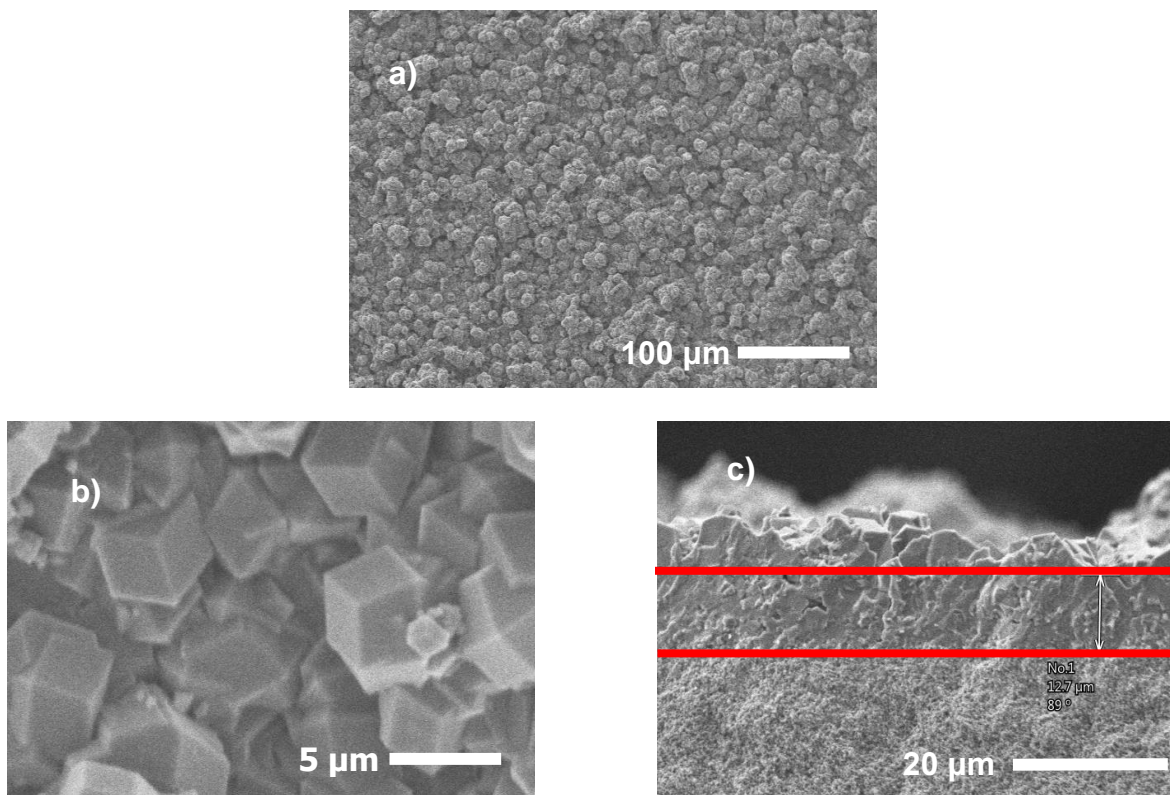


Figura 29. a) y b) Vista superior, c) corte transversal de la membrana de ZIF-8 mediante crecimiento *in situ*.

El tratamiento posterior a la síntesis de las membranas es crítico para ser aplicadas en la separación de gases, ya que cuando las membranas fueron secadas a la atmósfera, se observó la formación de grietas o fracturas, debido a la evaporación rápida del solvente ocluido en los poros, por lo que el proceso de activación se desarrolló en un ambiente saturado.

Para propósitos del presente trabajo, el desempeño de las membranas de ZIF-7 y ZIF-8 se evaluó mediante el método de time lag a temperatura ambiente bajo un diferencial de presión de  $2.02 \times 10^5$  Pa. En estas condiciones se determinó la permeación, así como la selectividad empleando hidrógeno, dióxido de carbono,



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

nitrógeno, propano y propileno. Antes de realizar las pruebas, la celda de permeación de la membrana es evacuada entre cada análisis.

En la Tabla 2 y Figura 30, se resumen los resultados de permeación, coeficiente Knudsen y diámetro cinético de los gases de prueba para la membrana de ZIF-7. Se puede apreciar que se tiene una permeación mayor para el H<sub>2</sub> respecto a los otros gases de prueba. Lo anterior, se podría explicar ya que el tipo de difusión que domina es por exclusión de tamaño, sin embargo, respecto a la separación de parafinas-olefinas, pocos estudios se han desarrollado utilizando ZIF-7 [115]. Gucüyener *et al.*, reportan una adsorción preferencial de parafinas sobre las olefinas (etano sobre etileno), esto en principio por la dinámica que puede presentar el ligante, es decir un cambio en la conformación del benzimidazol al entrar en contacto con el adsorbato (parafina), a pesar del tamaño de poro que presenta el ZIF-7 que es de 3 nm, esto justifica los resultados de permeación de propano-propileno obtenidos.

Tabla 2. Resultados de permeación de la membrana de ZIF-7 preparada por el método *in situ*.

Gas	Coef. de Permeación (mol/m <sup>2</sup> s Pa)	Coeficiente Knudsen [M <sub>i</sub> /M <sub>H2</sub> ] <sup>1/2</sup>	Diámetro Cinético (Å)
H <sub>2</sub>	3.61 x 10 <sup>-6</sup>	1.00	2.89
CO <sub>2</sub>	4.54 x 10 <sup>-7</sup>	4.69	3.30
N <sub>2</sub>	6.28 x 10 <sup>-7</sup>	3.74	3.64
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.98 x 10 <sup>-7</sup>	4.69	4.30
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7.48 x 10 <sup>-7</sup>	4.58	4.00



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

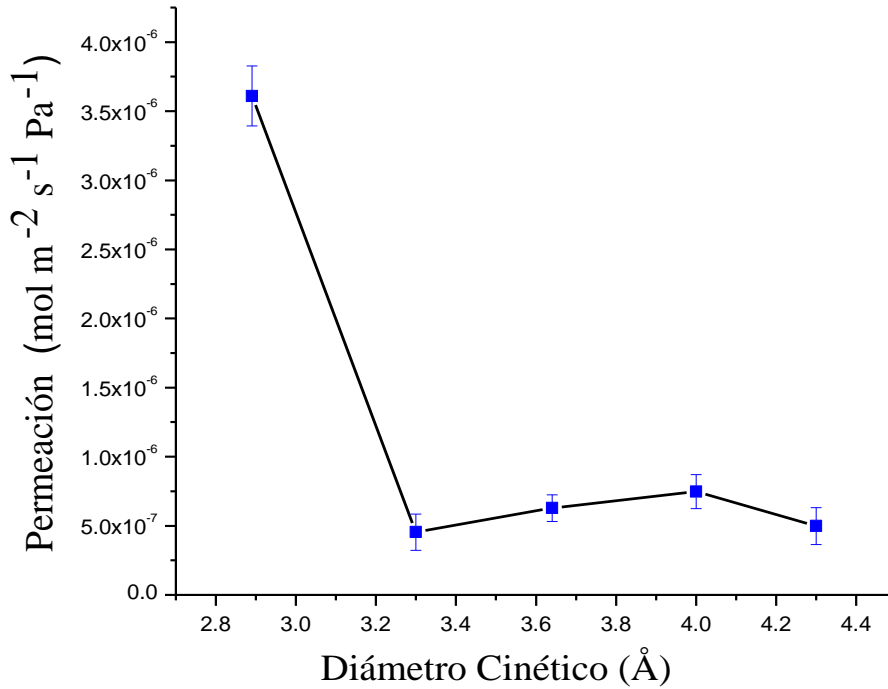


Figura 30. Permeación de gases en función del diámetro cinético realizado a temperatura ambiente con una presión de  $2.02 \times 10^5$  Pa.

Tabla 3. Resultados de selectividades (membrana de ZIF-7).

ZIF-7	Coef. de Selectividad
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	5.74
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	7.95
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.25
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4.83
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>1.50</b>

No obstante, en la Tabla 3 se presentan los resultados de selectividad que en primera instancia confirman que el tipo de difusión es tamiz molecular ya que el



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

coeficiente Knudsen es menor que el coeficiente de selectividad, aunque para propano propileno es baja comparada a los obtenidos con otros sistemas como el ZIF-8. Mientras en la Figura 31 claramente se observa una selectividad mayor en el caso de  $H_2/CO_2$ .

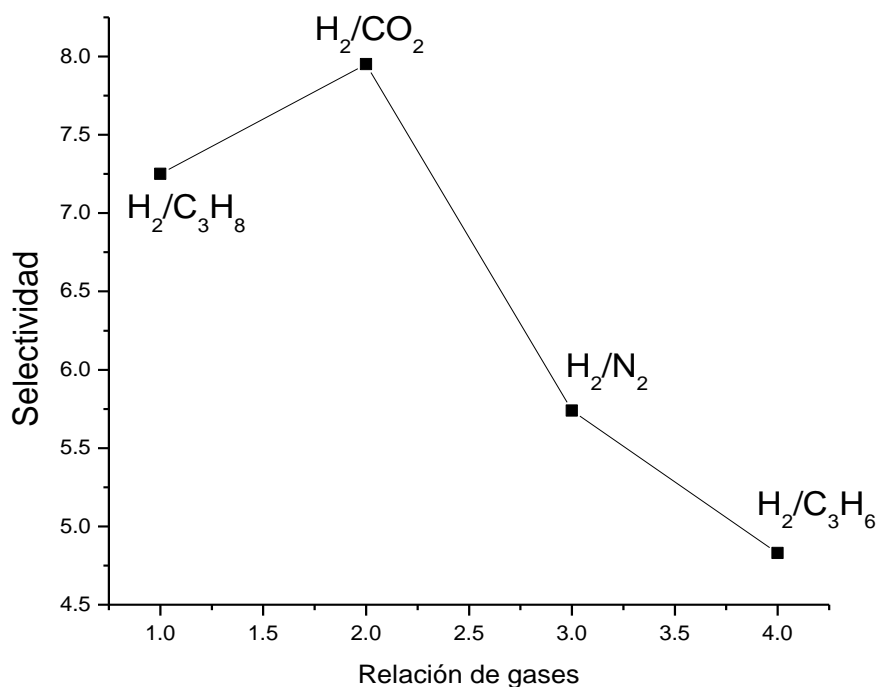


Figura 31. Relación de selectividad en la membrana de ZIF-7.

Los resultados de permeación de la membrana de ZIF-8 sintetizada se presentan en la Tabla 4. Con relación a su desempeño el análisis muestra que, de la misma manera que las membranas de ZIF-7, se encuentra libre de defectos macroscópicos y/o microscópicos. Así mismo, el análisis de difusividad muestra que el valor obtenido de permeación de  $H_2$  es superior al resto de gases evaluados.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

La permeación de los gases en cuestión en función de su diámetro cinético se muestra en la Figura 32. Claramente podemos observar que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$  presentan un decaimiento drástico comparado con el coeficiente Knudsen determinado. Para el caso particular de propileno presenta una mayor permeación respecto al propano, lo cual es consistente con resultados ya reportados [124]. De acuerdo con Li *et al.*, el propileno se difunde en ZIF-8 dos órdenes de magnitud mas que el propano y complementado con la información respecto a que la apertura de poro de ZIF-8 (3.4 Å), debido a la flexibilidad de la estructura cristalina, puede exhibir una apertura de hasta 4.2 Å. Además de considerar las propiedades estructurales de la membrana como límites de grano y espesor que pueden contribuir en el proceso de difusión [125].

Tabla 4. Resultados de permeación de la membrana de ZIF-8.

Gas	Coef. de Permeación (mol/m <sup>2</sup> sPa)	Coef. Knudsen [Mi/M <sub>H2</sub> ] <sup>1/2</sup>	Diámetro Cinético (Å)
H <sub>2</sub>	2.84 x 10 <sup>-6</sup>	1.00	2.89
CO <sub>2</sub>	7.92 x 10 <sup>-7</sup>	4.69	3.30
N <sub>2</sub>	9.43 x 10 <sup>-7</sup>	3.74	3.64
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	8.23 x 10 <sup>-7</sup>	4.58	4.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.08 x 10 <sup>-8</sup>	4.69	4.30





**DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)**

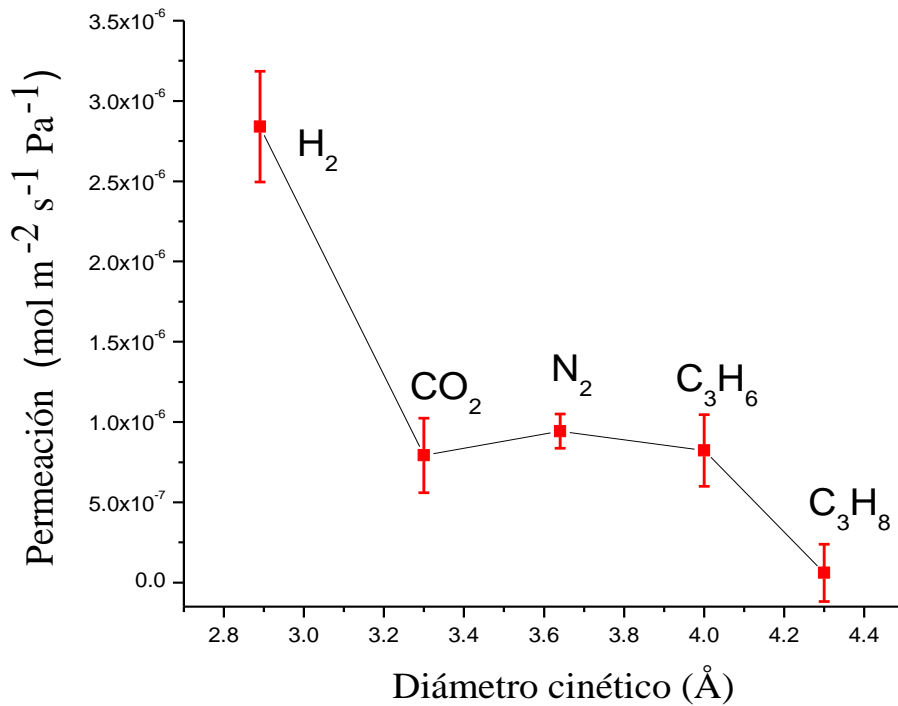


Figura 32. Permeación de gases en función del diámetro cinético realizado a temperatura ambiente con una presión de 2.02x10<sup>5</sup> Pa.

Tabla 5. Resultados de selectividades (membrana de ZIF-8).

ZIF-8	Selectividad
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	33.2
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	27.9
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	214.1
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	29.3
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>22.8</b>

Finalmente, el valor de selectividad

Tabla 5, han servido de base para su aplicación en la separación de olefinas/parafinas (propileno/propano), para las cuales se han alcanzado selectividades de 22.8.



### 4.3 Conclusiones parciales

Membranas de ZIF-7 y ZIF-8 con espesor de aproximadamente 20 y 12  $\mu\text{m}$  pueden ser sintetizadas con una buena integración mediante el método de crecimiento *in situ*. Los resultados de permeación fueron medidos mediante el método de Time lag a través de la membrana microporosa. La permeación decrece conforme incrementa el diámetro cinético de las moléculas del gas manteniendo el siguiente orden  $\text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{C}_3\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8$ . Finalmente se presenta una selectividad mayor en la membrana de ZIF-8 (22.8) respecto a ZIF-7, esto principalmente al efecto de tamiz molecular del material en la separación de gases.



## CAPITULO V

# EVALUACIÓN SELECTIVA DE PROPANO-PROPILENO A TRAVES DE MEMBRANAS DE HKUST-1 MEDIANTE CRECIMIENTO SECUNDARIO

### 5.1 Introducción

La separación más importante en la industria petroquímica de olefinas/parafinas son la mezcla propano-propileno. Sin embargo, debido a la similitud de sus propiedades físicas representa una tarea difícil, ya que implica altos costos de operación y consumo energético en la destilación a bajas temperaturas. Lo cual, ha permitido proponer el desarrollo de adsorbentes como materiales mesoporosos (Cu/SBA-15 [126]), aluminofosfatos ( $AlPO_4-14$  [127]) y estructuras metal orgánicas (MOFs [128]), de las cuales se cree que estos últimos tienen un gran potencial.

Las estructuras metal-orgánicas (MOFs) son materiales cristalinos porosos diseñados a partir de la unión de nodos o clúster metálicos unidos a través de ligantes orgánicos [129, 130]. La síntesis y el diseño de diferentes MOFs han demostrado que pueden ajustarse sus funcionalidades químicas y físicas [131], lo cual potencializa su aplicación en áreas importantes como catálisis [132-135], separación [89, 136-139] y almacenamiento [21, 140, 141] de gases entre otras.

En vista de las diversas aplicaciones en forma de polvo, se han vuelto un gran reto controlar su crecimiento en superficies porosas con el fin de fabricar



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

membranas para su uso en procesos de separación de gases. A la fecha, varias rutas para la síntesis de membranas han sido reportadas [112] las cuales pueden agruparse en dos categorías: crecimiento *in situ* [142] y secundario [143]. Sin embargo, debido a la importancia de la microestructura (particularmente límite de grano) de las membranas policristalinas, aunque más complicada en comparación del método *in situ*, se prefiere el crecimiento secundario en el que los cristales de siembra están anclados al soporte seguido de un posterior crecimiento.

En este sentido, el HKUST-1 también conocido como MOF-199 o Cu-BTC [144], las unidades diméricas de  $\text{Cu}^{2+}$  están unidas a través de ligante benceno-1,3,5-tricarboxilato (BTC), representa uno de los MOFs más estudiados en la actualidad, ya que los centros de Cu en la estructura presentan moléculas de agua coordinadas en posición axial que pueden ser eliminados mediante tratamiento térmico generando así sitios disponibles para moléculas pequeñas.

En el presente trabajo se plantea la síntesis de membranas de HKUST-1 soportadas en  $\alpha$ -alúmina mediante el crecimiento secundario aplicado a la separación de propano-propileno, que de acuerdo con el trabajo desarrollado por Varela-Guerrero *et al.*, [68] el cresecundario mostro un rendimiento en la separación de gases tales como  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ .

### 5.2 Resultados y Discusión

En la Figura 33 se muestra el patrón de difracción del HKUST-1 preparado, los resultados indican que las condiciones solvotermales favorecen la síntesis de la fase con una buena cristalinidad. El difractograma muestra la presencia de picos



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

típicos del HKUST-1 que corresponden a la familia de planos reportados en literatura (110, 220, 222, 400, 422, 511, 440, 600), además de descartar la presencia de impurezas.

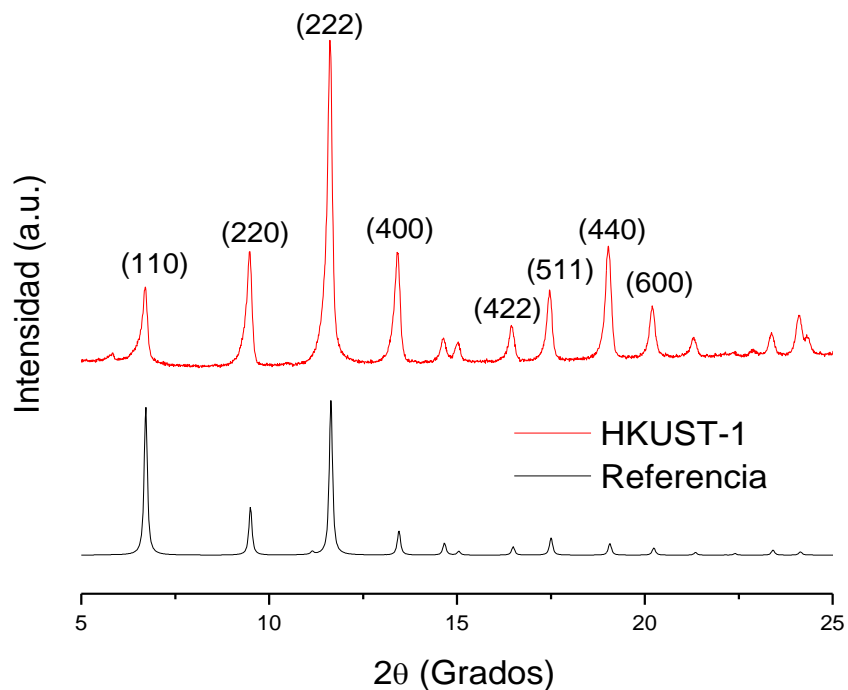


Figura 33. Patrón DRX de HKUST-1 comparado con el difractograma de referencia.

Es de gran importancia que para el crecimiento del cristal de HKUST-1, el ligante sea deprotonado completamente para unir el centro metálico de una manera bidentada, con la finalidad de mantener una estabilidad y una rigidez estructural [145]. La Figura 34 presenta la micrografía del polímero de coordinación que posteriormente se utilizó como semilla para el crecimiento de la membrana. La morfología del cristal es octahédrica con tamaño de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ .



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

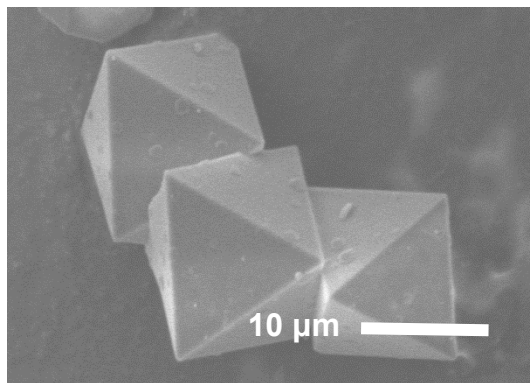


Figura 34. Imagen SEM del HKUST-1 sintetizado.

El FT-IR del material estudiado puede observarse en la Figura 35. En el espectro se presentan bandas de absorción en  $1705\text{ cm}^{-1}$  de los grupos carboxílicos sin deprotonar del ligante  $\text{C}=\text{O}$ , en tanto los picos en  $1620$ ,  $1568$ ,  $1451$  and  $1369\text{ cm}^{-1}$  representa a  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ . En tanto la banda de absorción  $\text{Cu}-\text{O}$  se encuentra en  $731\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el pico de adsorción en el intervalo  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la presencia del solvente (etanol-agua) [146].

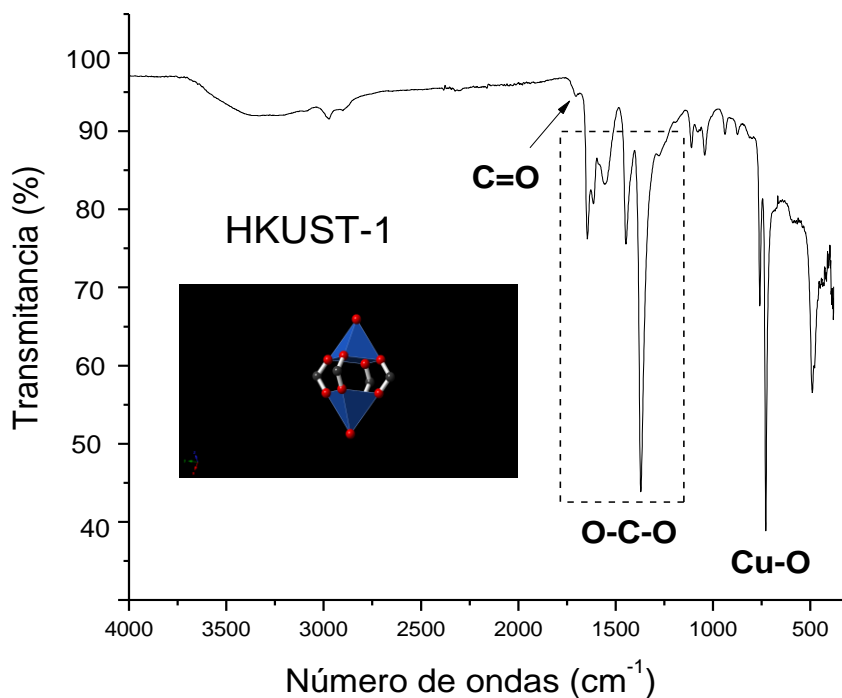


Figura 35. Espectro IR del HKUST-1.

El termograma del HKUST-1 pone en evidencia su estabilidad térmica. En la Figura 36 se observa que en la primera etapa de 30-120 °C hay una pérdida probablemente debido al disolvente (etanol-agua), posteriormente de 120-240 °C hay una pérdida casi constante. Por último, después de 240 °C el HKUST-1 se degrada a óxido de cobre.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

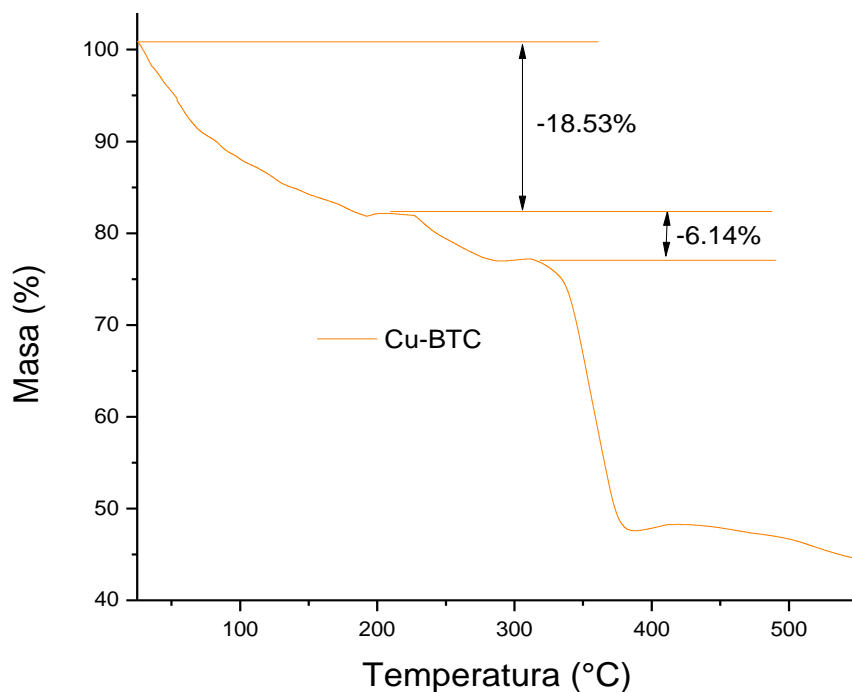


Figura 36. Análisis Termogravimétrico del HKUST-1.

Con el fin de estudiar el área superficial y el tamaño de poro de la muestra de HKUST-1 sintetizada, se realizó un análisis BET. Los resultados se presentan en la Figura 37, donde el material presenta una isoterma tipo I por lo que se trata de un material microporoso, el área superficial de  $780 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  es comparable con los materiales reportados en literatura [147]. El análisis del área superficial requiere una desgasificación adecuada para evitar que la estructura colapse o en su caso queden impurezas en los poros.



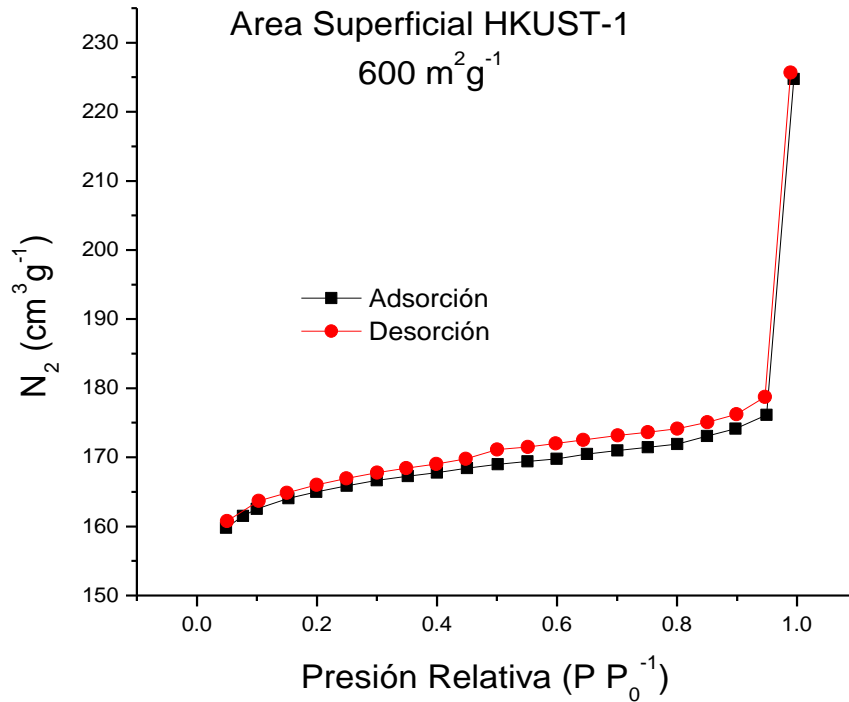


Figura 37. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> en el HKUST-1.

La Figura 38 muestra un diagrama esquemático para la fabricación de membranas continuas de HKUST-1 mediante crecimiento secundario. Primero los cristales sintetizados son depositados a alta temperatura sobre el sustrato poroso de  $\alpha$ -alúmina empleando el protocolo reportado por Varela- Guerrero *et al.*, con el fin de lograr un enlace fuerte de HKUST-1 con el soporte y de esta manera se favorezca la nucleación heterogénea en condiciones solvotermales obteniendo membranas sin defectos.

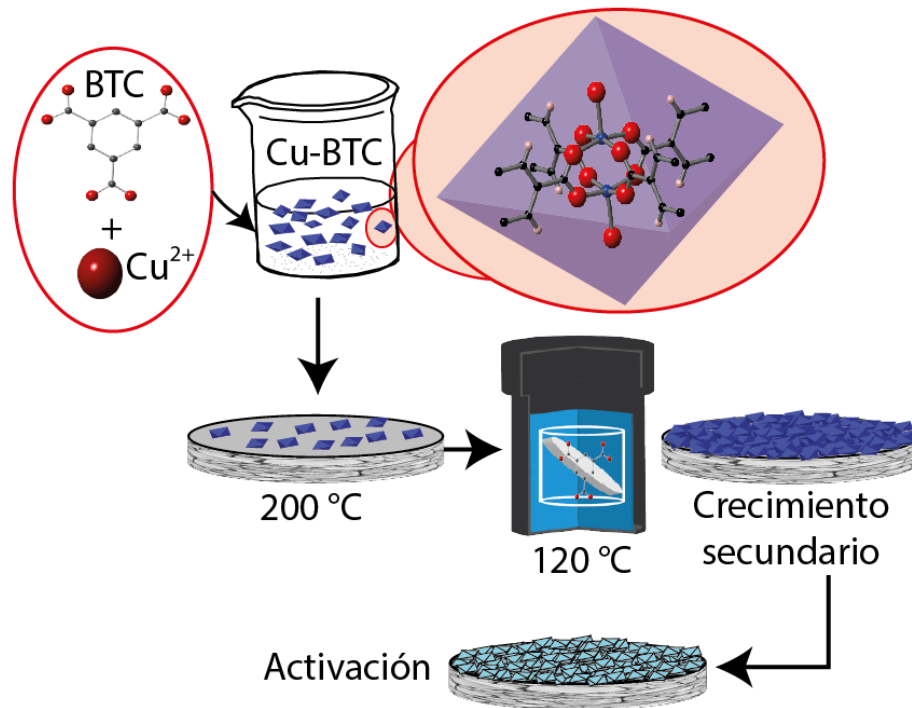


Figura 38. Procedimiento de Síntesis de membrana HKUST-1 por el método de Crecimiento Secundario.

Los patrones de difracción de rayos X de  $\alpha$ -alumina con cristales depositados y la membrana de HKUST-1 despues del crecimiento secundario se comparan con la fase reportada en literatura (Figura 39) [148]. Es importante mensionar que a las muestras se realizo enjuague con agua-etanol y fueron sonicadas durante 1 minuto para remover los cristales no anclados. Para el patron que correponde a la siembra de cristales muestra presenta picos con poca intensidad y anchos, probablemente debido a que la superficie no es totalmente cubierta y que los cristales retenidos son de tamaño nanometrico. Mientras que para el difractograma de la membrana de



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

HKUST-1 la intensidad de los picos es mayor y mejor definido, con lo que podemos decir que no hay cambio estructural con un tamaño de cristal mayor.

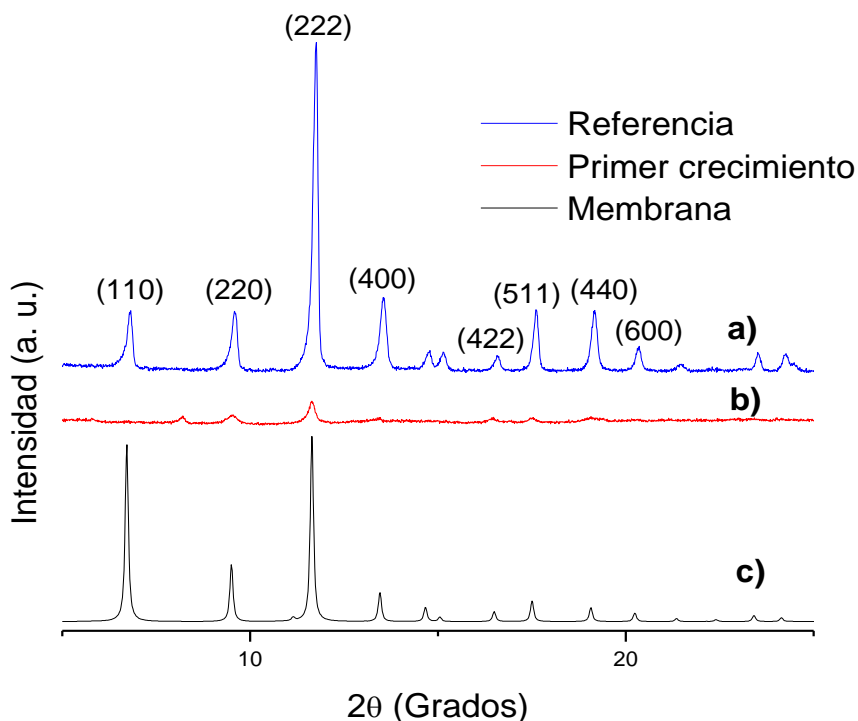


Figura 39. Comparación de los patrones DRX de la membrana de HKUST-1 soportada en  $\alpha$ -alúmina por el método de crecimiento secundario a) referencia, b) primer crecimiento y c) segundo crecimiento.

El análisis por microscopia electronica de barrido es consistente con los resultados obtenidos por difracción. La micrografia que presenta la vista superior del soporte con HKUST-1 depositado en la primer etapa (Figura 40a), donde se puede apreciar cristales dispersos anclados a la superficie del soporte. De esta manera, la tendencia que se presenta en el aumento de intensidad de picos de difracción, se ve reflejada en la micrografia de la Figura 40b, la cual permite



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

observar una membrana bien integrada y continua despues de 6h del crecimiento secundario con un espesor de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  Figura 40c. Es preciso mencionar que el proceso de activación es importante para evitar la formación de fracturas debido a la evaporación rapida del disolvente ocluido en los poros, en este caso se realizó en una atmosfera saturada.

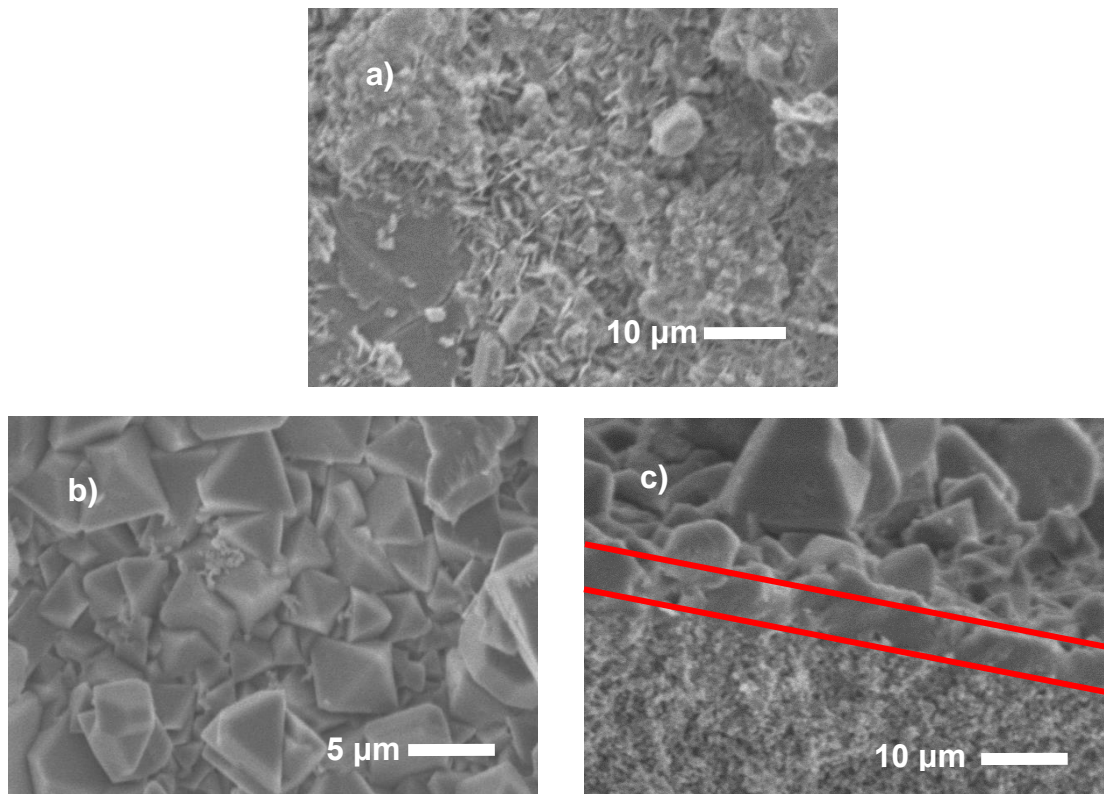


Figura 40. Micrografías de la membrana de HKUST-1 en a) primer crecimiento, b) segundo crecimiento y c) corte transversal.

Después del proceso de activación, las membranas bien integradas y continuas de HKUST-1 fueron examinadas para evaluar la selectividad mediante pruebas de permeación de un solo componente empleando modelo de time lag a



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

temperatura ambiente. En este caso los gases empleados fueron  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$  y  $C_3H_6$ .

En la Tabla 6 y en la Figura 41, se resumen los resultados que en principio presentan una tendencia similar a los valores reportado por Varela Guerrero *et al.* Para asegurarnos la difusión de los gases a través de la membrana no es afectada por la presencia de moléculas de agua ocluidas en los poros, la prueba es realizada por triplicado. Así obtenemos resultados prácticamente con poca variación, probablemente a la presencia de moléculas de agua, así como a la ausencia de defectos.

Un aspecto esencial en la separación de gases es considerar el tamaño de poro, la interacción con las moléculas adsorbidas y/o la dimensionalidad del canal de la estructura. En el caso particular del HKUST-1 presenta canales de  $\sim 9 \text{ \AA}$  rodeado por poros tetraédricos de  $\sim 5 \text{ \AA}$  [68]. Para fines del presente trabajo es importante mencionar que poco se ha estudiado la separación propileno y propano y estos principalmente en forma de lechos adsorbentes [5, 149]. El hecho es que de las pruebas con las membranas de HKUST-1 se obtiene una permeación menor de propileno ( $1.46 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ) respecto al propano, lo cual le da sentido al hecho de que la estructura presenta un comportamiento similar a los adsorbentes con interacciones específicas tales como sitios disponibles del nodo metálico que conduce a la formación de enlaces  $\pi$  de complejación [150].



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

Tabla 6. Permeación de gases a través de las membranas de HKUST-1 por el método de crecimiento secundario.

Gas	Coef. de Permeación ( mol/m <sup>2</sup> sPa )	Coef. Knudsen [Mi/M <sub>H2</sub> ] <sup>1/2</sup>	Diámetro Cinético (Å)
H <sub>2</sub>	2.67 x 10 <sup>-5</sup>	1.00	2.89
CO <sub>2</sub>	2.39 x 10 <sup>-6</sup>	4.69	3.30
N <sub>2</sub>	3.20 x 10 <sup>-6</sup>	3.74	3.64
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.46 x 10 <sup>-6</sup>	4.69	4.30
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.88 x 10 <sup>-6</sup>	4.58	4.00

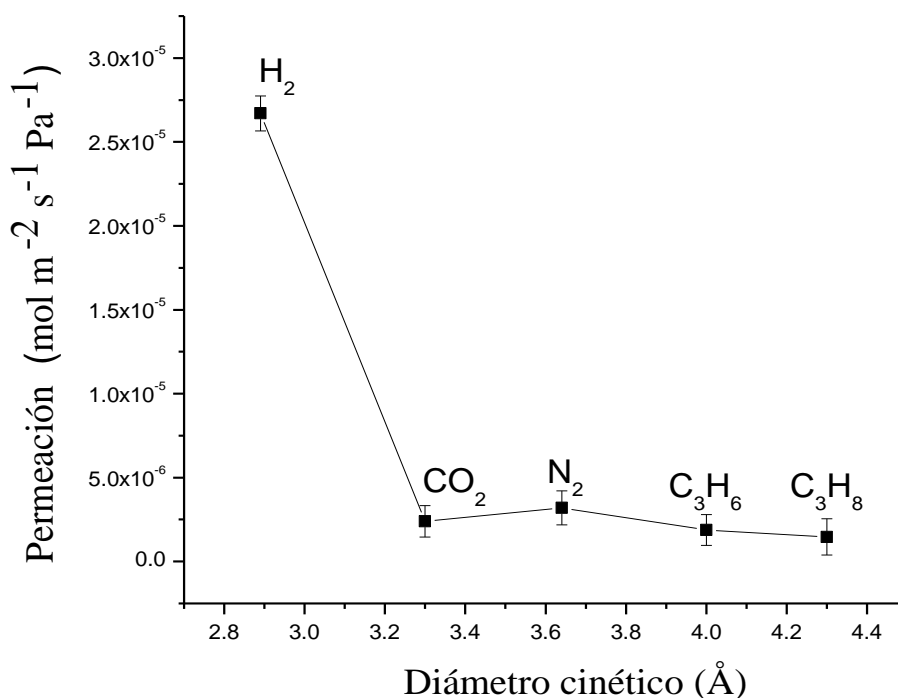


Figura 41. Resultados de Permeación de gases en función del diámetro cinético realizado a temperatura ambiente con una presión de 2.02x10<sup>5</sup> Pa, de la membrana de HKUST-1.

Las selectividades H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> son mayor a los reportados por Guo *et al.*, siendo la primera membrana para evaluar el funcionamiento en el proceso de



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

separación de gases, que a su vez son mayores al coeficiente Knudsen. La selectividad de propileno-propano (9.62) sugieren una difusión de tipo tamiz molecular (Tabla 7 y Figura 42).

Tabla 7. Selectividades de la membrana de HKUST-1.

	<b>Selectividad</b>
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	8.34
H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	11.13
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	18.27
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14.19
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>9.62</b>

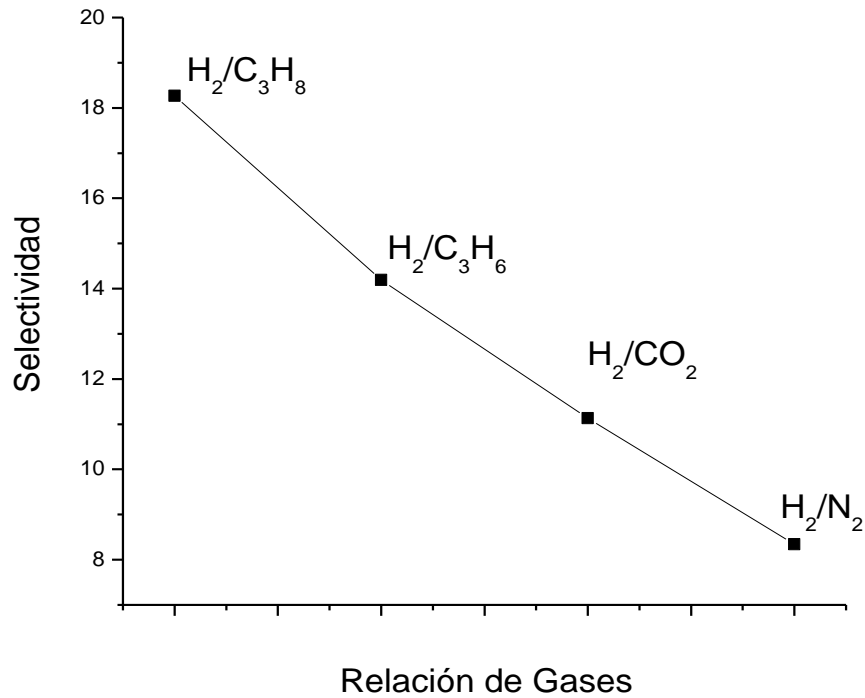


Figura 42. Relación de selectividad en la membrana de HKUST-1.



### **5.3 Conclusiones parciales**

En este capítulo, se describen los resultados de la caracterización de membranas de HKUST-1 sintetizadas por el método de crecimiento secundario. Se selecciono este material debido a sus propiedades estructurales y estabilidad para la separación de propileno-propano. Los resultados de permeación con gases puros a temperatura ambiente con diferencial de presión de  $2.02 \times 10^5$  Pa, nos permite obtener una selectividad de 9.62, lo cual puede ser considerado como una alternativa a los procesos convencionales.





## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

#### 6.1 Conclusiones generales

Finalmente, las conclusiones que se extraen de la realización del presente trabajo se exponen a continuación:

- En vista de las necesidades actuales en la separación de mezclas de hidrocarburos (olefinas/parafinas), en el presente trabajo se desarrolló y caracterizo membranas de MOFs mediante el crecimiento *in situ* y crecimiento secundario. Tomando como ejemplo HKUST-1, ZIF-7 y ZIF-8.
- Se confirmó la fase de los materiales sintetizadas mediante DRX en polvos, ya que el grado de correspondencia entre los patrones de cada membrana y su difractograma de referencia son similares, por lo tanto presentan la misma estructura.
- Se obtuvieron membranas de MOFs, con una buena integración, espesores de 12, 20 y 5  $\mu\text{m}$  para ZIF-8, ZIF-7 y HKUST-1 respectivamente las cuales fueron evaluados en la permeación.
- Se evaluó el área superficial de los materiales en forma de polvo, así se encontró que presentan el siguiente orden: ZIF-8>HKUST-1>ZIF-7.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

- La estabilidad térmica de los materiales fue confirmada ya que pueden mantener su estructura a una temperatura de hasta 400°C para ZIF-7 y ZIF-8 mientras que para Cu-BTC es de aproximadamente 200°C.
- Los resultados de permeación obtenidos confirman la ausencia de fracturas, incluso presentan selectividad para la separación propileno/propano de 1.50, 9.62 y 22.81 para ZIF-7, Cu-BTC y ZIF-8 respectivamente.
- Con base en los resultados de permeación/selectividad corroboramos la importancia respecto a la dinámica estructural en el caso de los ZIFs, ya que por ejemplo el aumento de tamaño y forma de las moléculas, tienen un efecto en la difusión, presentando menor valor de permeación las de mayor tamaño.
- Mientras que para el caso de la membrana de HKUST-1 la interacción del propileno con el nodo metálico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) puede justificar la menor permeabilidad comparada a la del propano.
- Finalmente, los resultados pueden ser considerados y comparados con otros trabajos reportados. Por lo tanto, la síntesis y reproducción de membranas de MOFs puede ser considerada y aplicada en un área tan importante como lo es la separación de propano/propileno.



## **6.2 Trabajos Futuros**

Aun cuando los resultados obtenidos en el presente trabajo pueden ser importantes en el proceso de separación de gases, es necesario considerar la aplicación para mezclas de gases.

Se hace la propuesta de considerar la síntesis de membranas de otros MOFs, con la finalidad de tener un rango mayor de estos materiales que puedan ser considerados como alternativas o como complementos.

Se plantea desarrollar un sistema en módulos, ya que podría potenciar el sistema en cuanto a el área superficial disponible, además de tener diferentes membranas acopladas.



## REFERENCIAS

1. Pan, Y., et al., *Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes*. Journal of Membrane Science, 2012. **390–391**(0): p. 93-98.
2. Plaza, M.G., et al., *Propane/propylene separation by adsorption using shaped copper trimesate MOF*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **157**(0): p. 101-111.
3. Hara, N., et al., *Effect of Solution Concentration on Structure and Permeation Properties of ZIF-8 Membranes for Propylene/Propane Separation*. JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, 2016. **49**(2): p. 97-103.
4. Rubeš, M., et al., *Adsorption of Propane and Propylene on CuBTC Metal–Organic Framework: Combined Theoretical and Experimental Investigation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(21): p. 11159-11167.
5. Fischer, M., et al., *Modeling Adsorption in Metal–Organic Frameworks with Open Metal Sites: Propane/Propylene Separations*. Langmuir, 2012. **28**(22): p. 8537-8549.
6. Scholes, C.A., S.E. Kentish, and G.W. Stevens, *Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications*. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008. **1**(1): p. 52-66.



7. Shamsaei, E., et al., *Rapid synthesis of ultrathin, defect-free ZIF-8 membranes via chemical vapour modification of a polymeric support*. Chemical Communications, 2015. **51**(57): p. 11474-11477.
8. Bastani, D., N. Esmaeili, and M. Asadollahi, *Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013. **19**(2): p. 375-393.
9. Kajama, M.N., N.C. Nwogu, and E. Gobina, *Preparation and characterization of inorganic membranes for hydrogen separation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(19): p. 8221-8227.
10. Faiz, R. and K. Li, *Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/chemical absorption techniques*. Chemical Engineering Science, 2012. **73**(0): p. 261-284.
11. Bernardo, P., E. Drioli, and G. Golemme, *Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(10): p. 4638-4663.
12. Asinger, F. and H.M.E. Steiner, *Paraffins: chemistry and technology*. 1968: Pergamon Press.
13. Ismail, A.F., K. Khulbe, and T. Matsuura, *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. 2015: Springer International Publishing.



14. Burggraaf, A.J., *Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations*. Journal of Membrane Science, 1999. **155**(1): p. 45-65.
15. Baker, R.W., *Future Directions of Membrane Gas Separation Technology*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(6): p. 1393-1411.
16. Freeman, B.D., *Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes*. Macromolecules, 1999. **32**(2): p. 375-380.
17. Caro, J. and M. Noack, *Zeolite membranes – Recent developments and progress*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 215-233.
18. Cao, L., et al., *A highly permeable mixed matrix membrane containing CAU-1-NH<sub>2</sub> for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> separation*. Chemical Communications, 2013. **49**(76): p. 8513-8515.
19. Furukawa, H., et al., *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*. Science, 2013. **341**(6149).
20. Li, H., et al., *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, 1999. **402**(6759): p. 276-279.
21. Banerjee, R., et al., *Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(11): p. 3875-3877.



22. Britt, D., D. Tranchemontagne, and O.M. Yaghi, *Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008. **105**(33): p. 11623-11627.
23. Banerjee, R., et al., *High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture*. Science, 2008. **319**(5865): p. 939-943.
24. Zhou, H.-C., J.R. Long, and O.M. Yaghi, *Introduction to Metal–Organic Frameworks*. Chemical Reviews, 2012. **112**(2): p. 673-674.
25. Sumida, K., et al., *Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks*. Chemical Reviews, 2011. **112**(2): p. 724-781.
26. Millward, A.R. and O.M. Yaghi, *Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(51): p. 17998-17999.
27. Lee, Y.-R., J. Kim, and W.-S. Ahn, *Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013. **30**(9): p. 1667-1680.
28. Bétard, A. and R.A. Fischer, *Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications*. Chemical Reviews, 2011. **112**(2): p. 1055-1083.



29. Gascon, J. and F. Kapteijn, *Metal-Organic Framework Membranes—High Potential, Bright Future?* *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. **49**(9): p. 1530-1532.
30. Bux, H., et al., *Novel MOF-Membrane for Molecular Sieving Predicted by IR-Diffusion Studies and Molecular Modeling*. *Advanced Materials*, 2010. **22**(42): p. 4741-4743.
31. Peralta, D., et al., *Comparison of the Behavior of Metal–Organic Frameworks and Zeolites for Hydrocarbon Separations*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(19): p. 8115-8126.
32. Kong, X., et al., *Mapping of Functional Groups in Metal-Organic Frameworks*. *Science*, 2013. **341**(6148): p. 882-885.
33. Ferey, G., *Hybrid porous solids: past, present, future*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(1): p. 191-214.
34. Barankova, E., N. Pradeep, and K.-V. Peinemann, *Zeolite-imidazolate framework (ZIF-8) membrane synthesis on a mixed-matrix substrate*. *Chemical Communications*, 2013. **49**(82): p. 9419-9421.
35. Phan, A., et al., *Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks*. *Accounts of Chemical Research*, 2009. **43**(1): p. 58-67.
36. Houndonougbo, Y., et al., *A Combined Experimental–Computational Investigation of Methane Adsorption and Selectivity in a Series of Isoreticular Zeolitic*





*Imidazolate Frameworks*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(20): p. 10326-10335.

37. Chapter 1 Introduction, in *Coordination Polymers: Design*. 2009, The Royal Society of Chemistry. p. 1-18.

38. Bitter, J.G.A., *Transport mechanisms in membrane separation processes*. 1991: Plenum Press.

39. Freeman, B., Y. Yampolskii, and I. Pinnau, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. 2006: Wiley.

40. Schröder, M., *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*. 2010: Springer.

41. Caro, J., Chapter 7 - Supported Zeolite and MOF Molecular Sieve Membranes: Preparation, Characterization, Application A2 - Sels, Bert F, in *Zeolites and Zeolite-Like Materials*, L.M. Kustov, Editor. 2016, Elsevier: Amsterdam. p. 283-307.

42. Llabres, F.X., J.J. Spivey, and J. Gascon, *Metal Organic Frameworks As Heterogeneous Catalysts*. 2013: ROYAL SOC OF CHEMISTRY.

43. Pabby, A.K., S.S.H. Rizvi, and A.M.S. Requena, *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications, Second Edition*. 2015: CRC Press.



44. Arnold, M., et al., *Oriented Crystallisation on Supports and Anisotropic Mass Transport of the Metal-Organic Framework Manganese Formate*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2007. **2007**(1): p. 60-64.
45. Lovallo, M.C. and M. Tsapatsis, *Preferentially oriented submicron silicalite membranes*. AIChE Journal, 1996. **42**(11): p. 3020-3029.
46. Yoo, Y., Z. Lai, and H.-K. Jeong, *Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **123**(1–3): p. 100-106.
47. McCarthy, M.C., et al., *Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructures*. Langmuir, 2010. **26**(18): p. 14636-14641.
48. Chen, R., et al., *A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO<sub>2</sub> adsorption*. Chemical Communications, 2013. **49**(82): p. 9500-9502.
49. Hou, X.-J. and H. Li, *Unraveling the High Uptake and Selectivity of CO<sub>2</sub> in the Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-68 and ZIF-69*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(32): p. 13501-13508.
50. Liu, Y., et al., *Synthesis of highly c-oriented ZIF-69 membranes by secondary growth and their gas permeation properties*. Journal of Membrane Science, 2011. **379**(1–2): p. 46-51.



51. Zou, X., et al., *Co<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub> Microporous Metal–Organic Framework Membrane for Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixtures*. Chemistry – A European Journal, 2011. **17**(43): p. 12076-12083.
52. Li, Y.-S., et al., *Molecular Sieve Membrane: Supported Metal–Organic Framework with High Hydrogen Selectivity*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(3): p. 548-551.
53. Liu, Y., et al., *Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO<sub>2</sub>/CO mixture*. Journal of Membrane Science, 2010. **353**(1–2): p. 36-40.
54. Thompson, J.A., et al., *Mixed-linker zeolitic imidazolate framework mixed-matrix membranes for aggressive CO<sub>2</sub> separation from natural gas*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013(0).
55. Huang, A., et al., *Molecular-Sieve Membrane with Hydrogen Permselectivity: ZIF-22 in LTA Topology Prepared with 3-Aminopropyltriethoxysilane as Covalent Linker*. Angewandte Chemie, 2010. **122**(29): p. 5078-5081.
56. Yao, J., et al., *Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate*. Chemical Communications, 2011. **47**(9): p. 2559-2561.
57. Huang, K., et al., *Preparation of novel metal-carboxylate system MOF membrane for gas separation*. Separation and Purification Technology, 2013. **119**(0): p. 94-101.



58. Huang, A., W. Dou, and J. Caro, *Steam-Stable Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane with Hydrogen Selectivity through Covalent Functionalization*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(44): p. 15562-15564.
59. Huang, A., et al., *A highly permeable and selective zeolitic imidazolate framework ZIF-95 membrane for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation*. Chemical Communications, 2012. **48**(89): p. 10981-10983.
60. Dong, X., et al., *Synthesis of zeolitic imidazolate framework-78 molecular-sieve membrane: defect formation and elimination*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(36): p. 19222-19227.
61. Cao, L., et al., *A high performance O<sub>2</sub> selective membrane based on CAU-1-NH<sub>2</sub>@polydopamine and the PMMA polymer for Li-air batteries*. Chemical Communications, 2015. **51**(21): p. 4364-4367.
62. Liu, Y., et al., *Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **118**(1–3): p. 296-301.
63. Nagaraju, D., et al., *In situ growth of metal-organic frameworks on a porous ultrafiltration membrane for gas separation*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(31): p. 8828-8835.



64. Zhou, S., et al., *Challenging fabrication of hollow ceramic fiber supported Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> membrane for hydrogen separation*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(20): p. 10322-10328.
65. Fan, S., et al., *Facile synthesis of a continuous thin Cu(bipy)<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>) membrane with selectivity towards hydrogen*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(37): p. 11438-11442.
66. Lee, D.-J., et al., *Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO<sub>2</sub> separation by layer-by-layer seeding technique*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **163**: p. 169-177.
67. Kwon, H.T. and H.-K. Jeong, *In Situ Synthesis of Thin Zeolitic-Imidazolate Framework ZIF-8 Membranes Exhibiting Exceptionally High Propylene/Propane Separation*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(29): p. 10763-10768.
68. Guerrero, V.V., et al., *HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(19): p. 3938-3943.
69. Goldstein, J., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. 2003: Springer US.
70. Kuo, J., *Electron Microscopy: Methods and Protocols*. 2007: Humana Press.
71. Ladd, M.F.C. and R.A. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*. 2003: Springer US.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

72. Lifshin, E., *X-ray Characterization of Materials*. 2008: Wiley.
73. Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis*. 2008: Wiley.
74. Schubert, U., N. Hüsing, and R. Laine, *Materials Syntheses: A Practical Guide*. 2008: Springer.
75. Crompton, T.R., *Characterisation of Polymers*. 2009: iSmithers Rapra Publishing.
76. Che, M. and J.C. Vedrine, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*. 2013: Wiley.
77. Lowell, S. and J.E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*. 1991: Springer.
78. Brunauer, S., et al., *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. *Journal of the American Chemical Society*, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
79. Lowell, S., et al., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. 2012: Springer Netherlands.
80. Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 1999: Academic Press.
81. Gabbott, P., *Principles and Applications of Thermal Analysis*. 2008: Wiley.



82. Speyer, R., *Thermal Analysis of Materials*. 1993: Taylor & Francis.
83. K?rger, J., D.M. Ruthven, and D.N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*. 2012: Wiley.
84. Krishna, R., *Describing the Diffusion of Guest Molecules Inside Porous Structures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(46): p. 19756-19781.
85. Horas, J., et al. *DIFUSIÓN, PERMEACIÓN Y TIME LAG DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS EN ESTADO VITREO*. in *ANALES AFA*. 2013.
86. Chen, J., L.S. Loo, and K. Wang, *A Novel Time Lag Method to Measure the Permeation of Vapor-Gas Mixtures*. Journal of Membrane and Separation Technology, 2012. **1**: p. 94-99.
87. Cacho-Bailo, F., et al., *ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation*. Journal of Membrane Science, 2014. **464**(0): p. 119-126.
88. Aceituno Melgar, V.M., J. Kim, and M.R. Othman, *Zeolitic imidazolate framework membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015(0).
89. Bloch, E.D., et al., *Hydrocarbon Separations in a Metal-Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites*. Science, 2012. **335**(6076): p. 1606-1610.



90. Andrew Lin, K.-Y. and H.-A. Chang, *A zeolitic imidazole framework (ZIF)-sponge composite prepared via a surfactant-assisted dip-coating method*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(40): p. 20060-20064.
91. Chen, B., et al., *Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(40): p. 16811-16831.
92. Bhattacharjee, S., et al., *Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications*. Catalysis Surveys from Asia, 2014. **18**(4): p. 101-127.
93. Amrouche, H., et al., *Prediction of thermodynamic properties of adsorbed gases in zeolitic imidazolate frameworks*. RSC Advances, 2012. **2**(14): p. 6028-6035.
94. Bendt, S., et al., *Olefin/Paraffin Separation Potential of ZIF-9 and ZIF-71: A Combined Experimental and Theoretical Study*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2016. **2016**(27): p. 4440-4449.
95. Zhang, X.-X., et al., *Separation of Methane/Ethylene Gas Mixtures Using Wet ZIF-8*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(32): p. 7890-7898.
96. Zhang, X., et al., *New Membrane Architecture with High Performance: ZIF-8 Membrane Supported on Vertically Aligned ZnO Nanorods for Gas Permeation and Separation*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(5): p. 1975-1981.





97. Yeo, Z.Y., et al., *An enhanced hybrid membrane of ZIF-8 and zeolite T for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation*. *CrystEngComm*, 2014. **16**(15): p. 3072-3075.
98. Yang, T. and T.-S. Chung, *High performance ZIF-8/PBI nanocomposite membranes for high temperature hydrogen separation consisting of carbon monoxide and water vapor*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. **38**(1): p. 229-239.
99. Song, Q., et al., *Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(8): p. 8359-8369.
100. Wu, X., et al., *Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> separation*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014. **190**(0): p. 189-196.
101. Nguyen, L.T.L., et al., *Metal-organic frameworks for catalysis: the Knoevenagel reaction using zeolite imidazolate framework ZIF-9 as an efficient heterogeneous catalyst*. *Catalysis Science & Technology*, 2012. **2**(3): p. 521-528.
102. Schejn, A., et al., *Cu<sup>2+</sup>-doped zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8): efficient and stable catalysts for cycloadditions and condensation reactions*. *Catalysis Science & Technology*, 2015. **5**(3): p. 1829-1839.
103. Li, R., et al., *Nickel-substituted zeolitic imidazolate frameworks for time-resolved alcohol sensing and photocatalysis under visible light*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(16): p. 5724-5729.



104. Gascon, J., et al., *Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis?* ACS Catalysis, 2013. **4**(2): p. 361-378.
105. Yurderi, M., et al., *Ruthenium(0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework (ZIF-8): Highly efficient catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane and transfer hydrogenation of unsaturated hydrocarbons using dimethylamine-borane as hydrogen source.* Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **160–161**(0): p. 534-541.
106. Wee, L.H., et al., *Hierarchical Zeolitic Imidazolate Framework-8 Catalyst for Monoglyceride Synthesis.* ChemCatChem, 2013. **5**(12): p. 3562-3566.
107. Tu, M., et al., *Engineering Zeolitic-Imidazolate Framework (ZIF) Thin Film Devices for Selective Detection of Volatile Organic Compounds.* Advanced Functional Materials, 2015. **25**(28): p. 4470-4479.
108. Marti, A.M., et al., *Fabrication of Oriented Silver-Functionalized RPM3 Films for the Selective Detection of Olefins.* Langmuir, 2013. **29**(19): p. 5927-5936.
109. Lu, G. and J.T. Hupp, *Metal–Organic Frameworks as Sensors: A ZIF-8 Based Fabry–Pérot Device as a Selective Sensor for Chemical Vapors and Gases.* Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(23): p. 7832-7833.
110. Sun, C.-Y., et al., *Zeolitic imidazolate framework-8 as efficient pH-sensitive drug delivery vehicle.* Dalton Transactions, 2012. **41**(23): p. 6906-6909.



111. Tian, H., et al., *Zeolitic Imidazolate Framework Coated ZnO Nanorods as Molecular Sieving to Improve Selectivity of Formaldehyde Gas Sensor*. ACS Sensors, 2015.
112. Shah, M., et al., *Current Status of Metal–Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **51**(5): p. 2179-2199.
113. Hayashi, H., et al., *Zeolite A imidazolate frameworks*. Nat Mater, 2007. **6**(7): p. 501-506.
114. Yao, J., M. He, and H. Wang, *Strategies for controlling crystal structure and reducing usage of organic ligand and solvents in the synthesis of zeolitic imidazolate frameworks*. CrystEngComm, 2015. **17**(27): p. 4970-4976.
115. Gücüyener, C., et al., *Ethane/Ethene Separation Turned on Its Head: Selective Ethane Adsorption on the Metal–Organic Framework ZIF-7 through a Gate-Opening Mechanism*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(50): p. 17704-17706.
116. Park, K.S., et al., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(27): p. 10186-10191.
117. Li, F., X.X. Bao, and X.F. Yu, *Preparation and Gas Permeability of ZIF-7 Membranes Prepared via Two-step Crystallization Technique*. Korean Chem. Eng. Res.(화학공학), 2014. **52**(3): p. 340-346.



118. He, M., et al., *Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-7 in a Water/Ethanol Mixture and Its Ethanol-Induced Reversible Phase Transition*. ChemPlusChem, 2013. **78**(10): p. 1222-1225.
119. Zhao, P., et al., *Phase Transitions in Zeolitic Imidazolate Framework 7: The Importance of Framework Flexibility and Guest-Induced Instability*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(5): p. 1767-1769.
120. Li, T., et al., *Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers*. Journal of Membrane Science, 2013. **425-426**: p. 235-242.
121. Pan, Y., et al., *Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system*. Chemical Communications, 2011. **47**(7): p. 2071-2073.
122. Noh, S.-J., et al., *Synthesis and Characterization of ZIF-7 Membranes by *In Situ* Method*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015. **15**(1): p. 575-578.
123. Go, Y., et al., *Microporous ZIF-7 membranes prepared by in-situ growth method for hydrogen separation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(24): p. 10366-10373.
124. Hara, N., et al., *Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes*. Journal of Membrane Science, 2014. **450**: p. 215-223.



125. Liu, D., et al., *Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes*. Journal of Membrane Science, 2014. **451**(0): p. 85-93.
126. Basaldella, E.I., et al., *Cu/SBA-15 as adsorbent for propane/propylene separation*. Journal of Porous Materials, 2007. **14**(3): p. 273-278.
127. Rege, S.U. and R.T. Yang, *Propane/propylene separation by pressure swing adsorption: sorbent comparison and multiplicity of cyclic steady states*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(7): p. 1139-1149.
128. Yoon, J.W., et al., *Adsorptive separation of propylene and propane on a porous metal-organic framework, copper trimesate*. Bull. Korean Chem. Soc, 2010. **31**(1): p. 220-223.
129. Czaja, A.U., N. Trukhan, and U. Muller, *Industrial applications of metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1284-1293.
130. Carne, A., et al., *Nanoscale metal-organic materials*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(1): p. 291-305.
131. Yaghi, O.M., *Metal-organic Frameworks: A tale of two entanglements*. Nat Mater, 2007. **6**(2): p. 92-93.
132. Aguado, S., J. Canivet, and D. Farrusseng, *Facile shaping of an imidazolate-based MOF on ceramic beads for adsorption and catalytic applications*. Chemical Communications, 2010. **46**(42): p. 7999-8001.



133. Bálsamo, N.F., et al., *Dehydrogenation of Isopropanol on Copper-Containing Mesoporous Catalysts*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. **49**(24): p. 12365-12370.
134. Bhattacharjee, S., D.-A. Yang, and W.-S. Ahn, *A new heterogeneous catalyst for epoxidation of alkenes via one-step post-functionalization of IRMOF-3 with a manganese(ii) acetylacetonate complex*. *Chemical Communications*, 2011. **47**(12): p. 3637-3639.
135. Bonitatibus, P.J., et al., *Reversible catalytic dehydrogenation of alcohols for energy storage*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015. **112**(6): p. 1687-1692.
136. Xiang, Z., et al., *CNT@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> and Metal–Organic Frameworks for Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixture*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(40): p. 19864-19871.
137. Adams, R., et al., *Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. **131**(1–3): p. 13-20.
138. Askari, M. and T.-S. Chung, *Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2013. **444**(0): p. 173-183.



139. Böhme, U., et al., *Ethene/Ethane and Propene/Propane Separation via the Olefin and Paraffin Selective Metal–Organic Framework Adsorbents CPO-27 and ZIF-8*. Langmuir, 2013. **29**(27): p. 8592-8600.
140. Bao, Z., et al., *Adsorption of Ethane, Ethylene, Propane, and Propylene on a Magnesium-Based Metal–Organic Framework*. Langmuir, 2011. **27**(22): p. 13554-13562.
141. Basnayake, S.A., et al., *Encapsulation of red sulfur chromophores in a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) via solvent assisted linker exchange*. Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **219**: p. 172-177.
142. Liu, S., et al., *Fast Syntheses of MOFs Using Nanosized Zeolite Crystal Seeds In Situ Generated from Microsized Zeolites*. Crystal Growth & Design, 2013. **13**(7): p. 2697-2702.
143. Lai, Z., M. Tsapatsis, and J.P. Nicolich, *Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(7): p. 716-729.
144. Gotthardt, M.A., et al., *Synthesis and characterization of bimetallic metal-organic framework Cu-Ru-BTC with HKUST-1 structure*. Dalton Transactions, 2015. **44**(5): p. 2052-2056.
145. Gascon, J., S. Aguado, and F. Kapteijn, *Manufacture of dense coatings of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (HKUST-1) on  $\alpha$ -alumina*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **113**(1–3): p. 132-138.



146. Autie-Castro, G., et al., *Cu-BTC and Fe-BTC metal-organic frameworks: Role of the materials structural features on their performance for volatile hydrocarbons separation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015. **481**: p. 351-357.
147. Hosseini, M.S., S. Zeinali, and M.H. Sheikhi, *Fabrication of capacitive sensor based on Cu-BTC (MOF-199) nanoporous film for detection of ethanol and methanol vapors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. **230**: p. 9-16.
148. Biemmi, E., C. Scherb, and T. Bein, *Oriented Growth of the Metal Organic Framework  $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3 \cdot xH_2O$  Tunable with Functionalized Self-Assembled Monolayers*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(26): p. 8054-8055.
149. Ferreira, A.F.P., et al., *Suitability of Cu-BTC extrudates for propane-propylene separation by adsorption processes*. Chemical Engineering Journal, 2011. **167**(1): p. 1-12.
150. Martins, V.F.D., et al., *Ethane/ethylene separation on a copper benzene-1,3,5-tricarboxylate MOF*. Separation and Purification Technology, 2015. **149**: p. 445-456.





## ANEXOS

### Anexo 1

#### **Effect of solvent on the structural interaction between ZIF-7 membrane-support by *In situ* growth improving the selectivity.**

F. Romero-Romero<sup>1,2</sup>, A. R. Vilchis-Nestor<sup>1,2</sup>, V. Sánchez-Mendieta<sup>1</sup>, C. Barrera-Díaz<sup>1,2</sup>, M. F. Ballesteros-Rivas<sup>1,2</sup>, E. W. Reinheimer<sup>3</sup>, V. Varela-Guerrero<sup>1,2\*</sup>.

<sup>1</sup> *Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Paseo Tollocan S/N, Toluca, Estado de México, C.P. 50120, México.*

<sup>2</sup> *Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco, km 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México.*

<sup>3</sup> *Rigaku Americas Corporation, 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX77381, USA.*

#### **ABSTRACT**

In this work, we propose an alternative method where ZIF membranes have been synthesized using *In situ* grown and  $\alpha$ -alumina as support. Here the important modification during the synthesis was the different ratio between DMF:MeOH and the amount of DMF was reduced to the minimum necessary to get the right phase, where the interpenetration in the support was observed as a result of this mixture by first time using *In situ* grown, the structure and integrity of the membrane was



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

confirmed by XRD, SEM, FT-IR, TGA. In addition, the permeation test of the membrane shows high selectivity between  $H_2/CO_2$  and also  $N_2$ ,  $C_3H_8$  and  $C_3H_6$  were done, at the same time several experiments were conducted to observe the evolution of the crystal interpenetration into the support this until our knowledge has not been reported.

**Keywords:** ZIF-7 membranes, *In situ* growth, gas separation, hydrogen, selectivity.

### INTRODUCTION

Membrane technology has been an attractive option for the gas separation and other applications due to the low energy cost in comparison with the actual separation process like adsorption and cryogenic distillation [1, 2]. Membranes provide several advantages as a better selectivity and flexibility in the scale up process for the industrial application, making possible the separation of mixtures gasses as  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  and  $CH_4$  [3-6]. Nowadays the search of alternative separation process has got attention due the polymeric and inorganic materials possess fragile and thermal unstable structures in addition to a poor selectivity [7, 8]. Because of that, the membranes based on Metal-organic frameworks (MOFs) specially zeolitic imidazolate framework (ZIF) a subclass of the former, due to their structural properties, thermal and chemical stability emerge as an option for the gas separation process [9, 10]. Among their advantages are the possibility to tune their properties with the right combination of the metallic center and organic ligand



opening to a plethora of applications as storage and gas separation [11-23], sensors [24, 25] and heterogeneous catalysis [26-28].

ZIF-7 was first synthesized by Huang et al [29], formed by zinc atoms bridged by benzimidazole ligand (bim) possess a sodalite (SOD) topology, crystallizes in  $R\bar{3}$  space group with one hexagonal face (0.30 nm diameter) perpendicular to the plane (001) and other six distorted (0.35 nm x 0.25 nm) perpendicular to the plane ( $1\bar{1}\bar{1}$ ). ZIF-7 membranes have been widely studied for gas separation, due to their ability to develop selectivity by molecular sieving, differential diffusivity or a combination of both [30].

To date the synthesis of ZIF-7 membrane on  $\alpha$ -alumina as support under solvothermal conditions and pure DMF as a solvent has been prepared by different methods as *In situ* [31, 32], secondary growth [33] and electrospray [34], however this methods involve long time activation times, to evacuate the guest solvent molecules from the cavities, also requires a controlled temperatures to avoid the fracture of the membrane, without mention that DMF is a health risk and expensive solvent. Because of that is necessary to develop alternative methodologies. Finally, until our knowledge still is a lack of studies about the effect of the support-membrane interaction on the gas selectivity.

In this work, was prepared a ZIF-7 membrane on  $\alpha$ -alumina as support by *in situ* growth in an effort to reduce the DMF to the minimum amount, different DMF:MeOH ratios were tested. For comparative aspects, a membrane with pure DMF was also synthesized. This study shows that the sustainable membrane form a



solvent mixture can be employed to successful growth ZIF-7 membranes, that also leads to a good selectivity.

## **Experimental**

The synthesis of ZIF-7 was performed in a mixture of DMF:MeOH to evaluate the influence of the solvent, as well as the preparation of ZIF-7 membranes with the minimal amount of DMF.

### **General**

Zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , >98% Sigma-Aldrich), benzimidazole (bim,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , >98% Sigma-Aldrich), N,N-dimethylformamide (DMF,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , >99% Sigma-Aldrich), methanol (MeOH,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , >98% J. T. Baker) and sodium formate ( $\text{NaCOOH}$ ) were used as metal source, ligand, solvents and base for the synthesis of ZIF-7 respectively. All chemicals were used as received without additional purification.

### **Synthesis of ZIF-7**

ZIF-7 Crystals were prepared using a slight modification of the technique reported by McCarthy and co-workers [31]. In an effort to minimize the amount of DMF used, it was mixed with MeOH in the ratios 1:3, 1:7 and 1:15. An attempt to prepare ZIF-7 crystals was also done using only DMF or MeOH. In a baker, a solid mixture of 5.14 mmol of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 6.86 mmol of bim and 15.21 mmol of  $\text{NaCOOH}$  were dissolved in 40 mL of the DMF:MeOH solvent mixture with stirring at room temperature. After 20 minutes, the solid reagents were completely dissolved in the solvent and the resulting solution was placed in an autoclave, sealed and



heated to 120 °C for 3 hours. The resulting precipitate was recovered with methanol by centrifugation (three times) and allowed to dry overnight at 60 °C.

### **Synthesis of ZIF-7 membrane by In-situ growth**

A solution of 30.68 mmol of bim in 50 mL of methanol was added dropwise to the surface of an  $\alpha$ -alumina support that had been previously heated to 200 °C for 2 hours, then heated to 200 °C for 20 minutes during which time the solvent evaporated. Upon completion of this step, the support was sonicated in methanol for 30 seconds and returned to the oven, the first iteration of a process that should be repeated six more times. To facilitate membrane growth, 6.86 mmol of the linker bim, 15.21 mmol of NaCOOH and 5.14 mmol of  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  were dissolved in 40 mL of DMF:MeOH. This solution and support were then sealed in an autoclave at 120 °C for 3 hours. After cooling to room temperature, the support was rinsed with methanol and dried in ambient conditions overnight.

### **Activation of the ZIF-7 membrane**

The membrane adsorption and gas storage ability (performance) relies greatly on the activation process, this step consist in remove the solvent molecules without compromising the structure [35]. Conventional methods include solvent exchange or heating under vacuum conditions which can affect the structure, in our case we activate the membranes by solvent exchange using methanol.

### **Characterization**



The crystalline phase of the membrane was identified using a Rigaku Ultima IV Powder X-ray Diffractometer equipped with CuK $\alpha$  radiation. Measurements were taken using a step size of 0.02° and scan rate 2 degrees per minute. Scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6510IV) was used to analyze the surface morphology as well as the elemental distribution within the ZIF-7 membranes. Infrared spectroscopic measurements, used to investigate the structure of the ZIF-7 membranes, were done using a Bruker TENSOR 27. The thermal stability of the materials showed moderate enhancement when analyzed via Thermal Gravimetric Analysis (TGA, model Netzsch STA 449 F3 Jupiter) in a range of 30-900 °C at a ramp rate of 10 °C/min. The single gas permeation through ZIF-7 membranes was measured using a *time-lag* method at feed flow rates set to 30 mL/min (Figure S1, supporting Information).

## **Result and discussion**

Although the synthesis of ZIF-7 from a solvent mixture has been reported before and after Tu et al [30, 36], show that was possible to do it from a mixture DMF:MeOH (1:1) still exist a few reports with less amount of DMF. First in this work we tried different DMF:MeOH ratios (1:0, 1:3, 1:7, 1:15 y 0:1) to find the right ratio. The Figure 1 shows the powder XRD of ZIF-7 as synthesized with DMF and from all the different ratios. Is observed that a high amount or just MeOH do not head to a characteristic ZIF-7 phase besides that a dense phase reported by Yang et al [37]; appears with a plane reticular (4,4) square structure. In the other hand when the synthesis was done from the ration 1:3 (DMF:MeOH) is appreciate it the



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

characteristic peaks of the ZIF-7 phase. By FT-IR was confirmed the appearance of the  $422\text{ cm}^{-1}$  band representatives of the Zn-N bond (Figure S2).

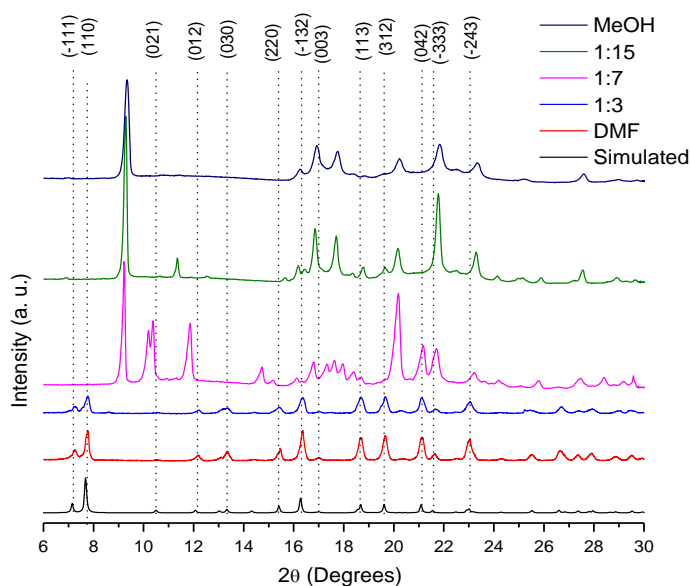


Figure 1. XRD pattern of the ZIF-7 synthesized using different ratios DMF:MeOH.

The thermal stability was probed it by thermogravimetric analysis. The TGA of the ZIF-7 coming from just DMF shows a weight loss step of 13 % at 150 °C attributed to DMF solvent molecules; then after 450 °C the material started its decomposition (Figure S3a). In the other side the sample synthesized in the solvent mixture DMF:MeOH (1:3) present two consecutive weight losses in the interval of



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

130-200 °C, one about 12 % corresponding to MeOH molecules and the second one 21 % DMF molecules, finally decompose near to ~500 °C (Figure S3b).

Once was established the ratio with the minimum amount of DMF (1:3) for the right Zlf-7 phase two membranes were synthesized supported on  $\alpha$ -alumina following the *In situ* procedure: Membrane 1 used as reference just with DMF and Membrane 2 with the mixture MeOH:DMF.

XRD powder diffraction was used to identify the ZIF-7 phase of the membrane (Figure 2). For both membranes appears the characteristic peaks of the phase and conserve the aleatory orientation of the crystal on the support. In membrane 1, the peaks are more intense and thicker than those observed in membrane 2, this suggest a better crystallinity on membrane 1. However, in both cases the predominant peaks by their intensity are (101) and (110) respect to the (003) plane, this behavior was reported before by Li et al [38], who attributed this effect to the anchor energy of the planes (101) and (110) of  $E_{att} = -322.7953$  and  $-307.4778$   $\text{kJmol}^{-1}$  respectively, which are smaller than the  $E_{att} = -723.0159$   $\text{kJmol}^{-1}$  of the (003) plane.



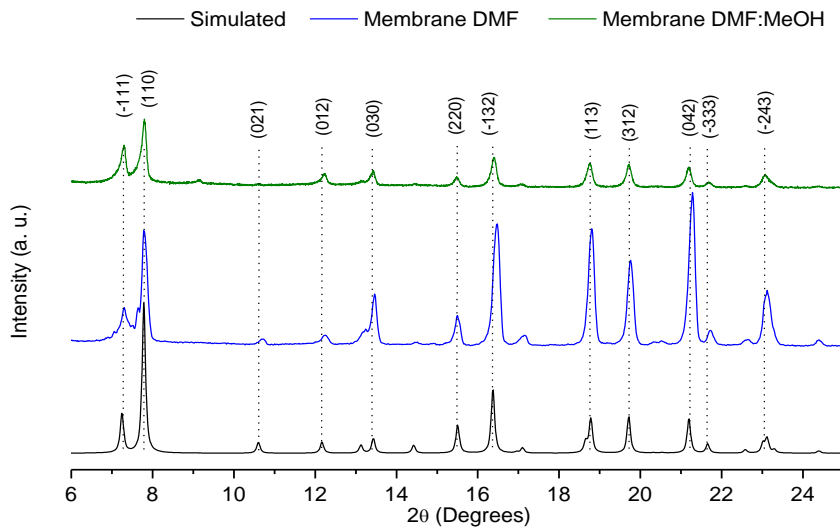


Figure 2. Comparing of membranes in DMF:MeOH and DMF only.

By electron microscopy was observed a difference among both membranes as crystal size, width as well the interaction membrane-support (Figure 3). A top view of the membrane 1 shows a full cover surface with crystals around  $15\ \mu\text{m}$ , while the transversal cut with a uniform growth of  $20\ \mu\text{m}$  width (Figure 3a and b). The support modification of the support and the presence of deprotonating agents as sodium formate and dimethylamine product of the decomposition of DMF (up  $85\ ^\circ\text{C}$ ) can head to a fast heterogenous nucleation where the crystals growth on the surface porous in the support, the reason for what exist a boundary between the crystal and support. In the case of the membrane 2 also well integrated present hexagonal ZIF-7 crystals of  $10\ \mu\text{m}$  ordered in an aleatory orientation, the membrane width close to the  $10\ \mu\text{m}$ , also does not exist a boundary instead is observed an interaction



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

between the crystal and the support (Figure 3d and e). These results suggest a direct influence of the mixture solvent on the crystal growth process as a directional agent (SDA) mentioned before by Bustamante et al. [39], as well as in the activation process. In addition, to corroborate the interaction we used Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Figure 3c and f), the elemental mapping on the interface in the membrane 2 shows the presence of carbon, nitrogen, zinc and aluminum, this implies the idea of the crystal growing from the support to the outside improving the mechanic properties (supporting information Figure S4 and S5).

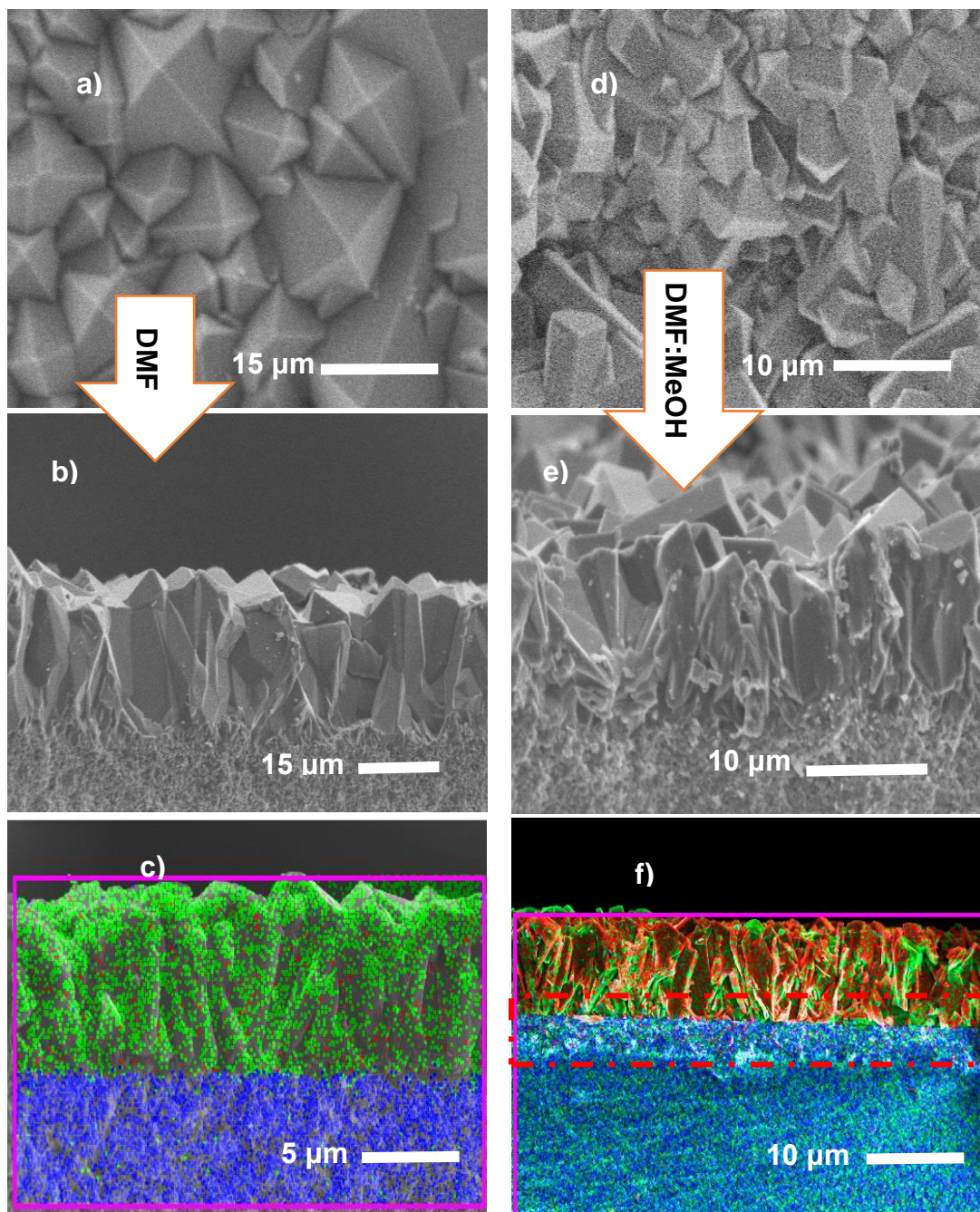


Figure 3. SEM images of ZIF-7 membrane with DMF, DMF:MeOH surface a), d). the cross section of ZIF-7 membrane b), e) and elemental mapping c), f).



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

To understand the growing process and the interaction in the interface, a series of experiments followed by XRD and SEM at various times were done (0.5, 1, 2 and 2.5 h). Figure 4 shows the peaks started appearing after 2 h reaction and are well defined at 2.5 h, we assume that the formation of the crystals is originated in the internal porous of the support and after 2 h begin to growth on the surface to finally cover it at 2.5 h.

Figure 5 shows the top view and transversal view of the membranes at different times. After the first hour against what has been seen before in membranes with just DMF is not observed any significant difference either on the surface or the transversal view. At 1.5 h still not a change on the surface however small change in the boundary in the transversal view. After 2 h in the transversal view we can appreciate the interpenetration of the crystal into the support but is until the 3 h where is complete cover the surface.

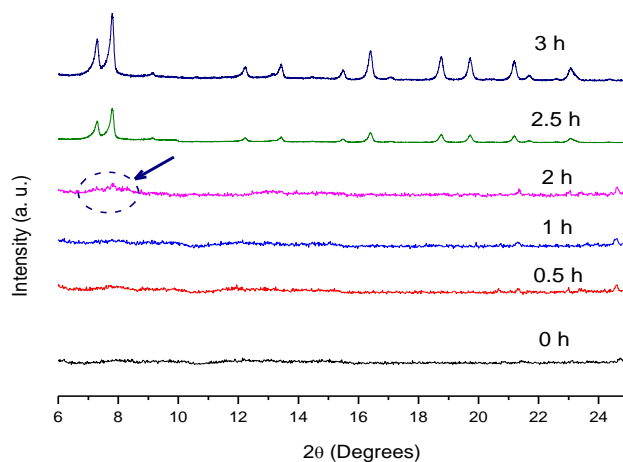


Figure 4. XRD patterns of ZIF-7 membranes after modification for 0, 0.5, 1, 2, 2.5 and 3 h.

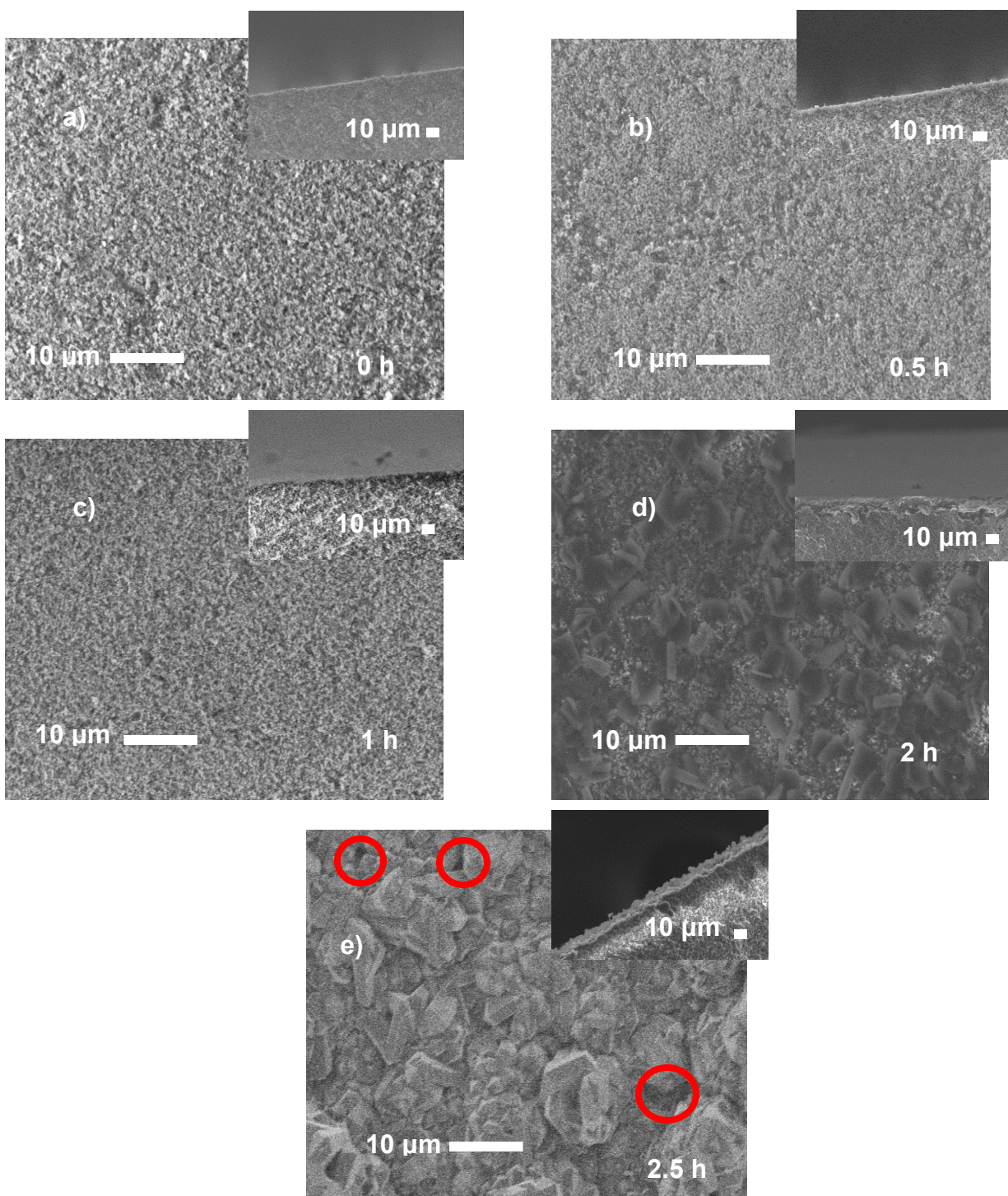


Figure 5. Electron micrographs of the top view and cross-section of ZIF-7 membranes prepared at various times (h): (a) 0, (b) 0.5 (c) 1 (d) 2 (e) 2.5.



To evaluate the selectivity a permeation was tested after activation of both membranes in single gas ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$  and  $C_3H_6$ ) at room temperature using the conventional high-vacuum *time-lag* method under a pressure difference of  $2.02 \times 10^5$  Pa. The permeance values for the membrane 1 are  $6.28 \times 10^{-7}$ ,  $4.54 \times 10^{-7}$ ,  $4.98 \times 10^{-7}$ ,  $7.48 \times 10^{-7}$  y  $3.61 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>sPa and for membrane 2 (Figure 6) are  $3.98 \times 10^{-8}$ ,  $2.89 \times 10^{-8}$ ,  $3.81 \times 10^{-8}$ ,  $7.82 \times 10^{-8}$  y  $4.63 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>sPa ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  and  $H_2$ ) respectively as we can see the  $H_2$  permeation in Membrane 2 is smaller than membrane 1 (Figure S6). In addition, were evaluated the membranes prepared at various times (Figure S7), we can observe a trend the permeation values decrease respect the time, clockwise the selectivity increase. These results can be compared with other works reported before Figure 7 and Table 1, the permeance value for  $H_2$  of the membrane 2 is close to the average. Li et al. [33], report a higher permeance  $25.15 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>sPa however the synthesis methods are different (*In situ* with just DMF, electrospray deposition or secondary growth).



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

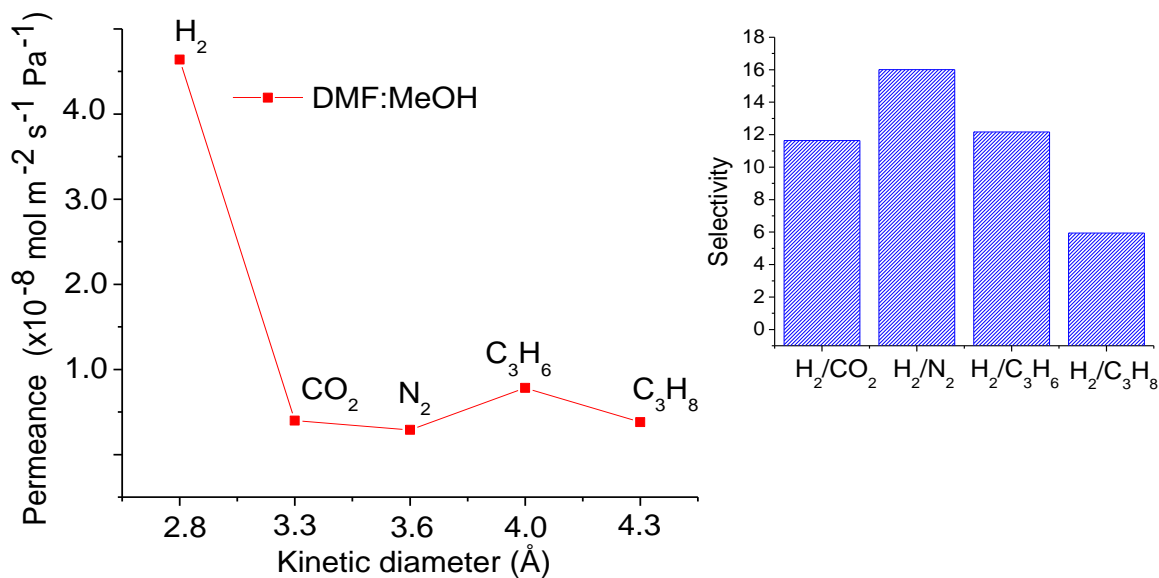


Figure 6. Permeance and selectivity according to the kinetic diameter with ZIF-7 membrane using DMF:MeOH.

Table 1. Comparative of research with ZIF-7 membranes.

Support	Preparation Method	Process Temperature (°C)	Permeance H <sub>2</sub> (mol/m <sup>2</sup> sPa)	Reference
alumina disk	<i>In situ</i>	120	4.63x10 <sup>-7</sup> (25 °C)	This Work
alumina disk	<i>In situ</i>	130	25.15x10 <sup>-7</sup> (25 °C)	[33]
alumina disk	<i>In situ</i>	105	1.90x10 <sup>-7</sup> (25 °C)	[32]
alumina disk	Secondary growth	100	4.55x10 <sup>-8</sup> (220 °C)	[40]
alumina disk	Electrospray deposition	160	4.57x10 <sup>-7</sup> (25 °C) 3.05x10 <sup>-7</sup> (150 °C)	[34]
alumina disk	Secondary growth	100	7.71x10 <sup>-8</sup> (200 °C)	[38]



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

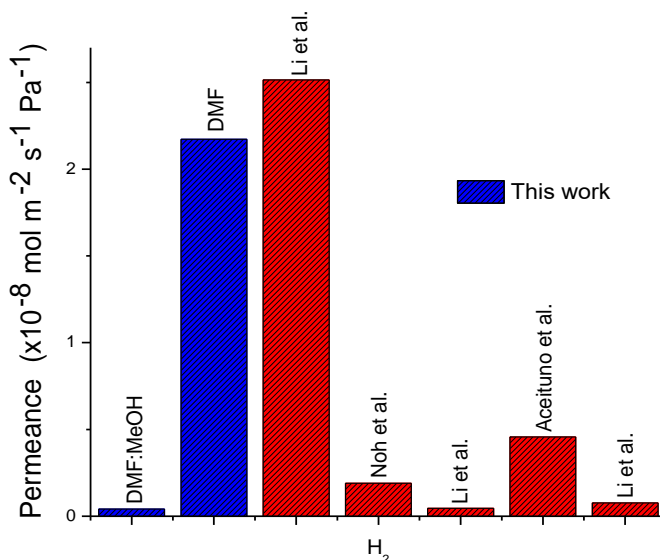


Figure 7. Comparison of the H<sub>2</sub> permeances with previously reported ZIF-7 membranes.

In the other hand, the selectivity of the membrane 2 improve for H<sub>2</sub> over CO<sub>2</sub> (11.63) in comparison with the membrane 1 (5.75), due the Knudsen coefficient is minor that the separation factor for both membranes the diffusion process is mainly through molecular sieve mechanism (Table 2). The difference in the selectivity values can be attributed to a superficial resistance associated with the mass transport trough the separation of polycrystalline layers due to the crystal growth process, which start inside the porous in the  $\alpha$ -alumina support, this was confirmed by elemental mapping. There is also a decrease in the crystallinity defects similar to the observed in a counter-diffusion growth [41].





## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

Table 2. Permeance properties of the ZIF-7 membranes, Knudsen constant and kinetic diameter.

Gas	Permeance (mol/m <sup>2</sup> sPa) Membrane 1	Separation Factor Membrane 1	Permeance (mol/m <sup>2</sup> sPa) Membrane 2	Separation Factor Membrane 2	Knudsen constant [Mi/M <sub>H2</sub> ] <sup>1/2</sup>	Kinetic diameter (Å)
H <sub>2</sub>	3.61x10 <sup>-6</sup>	1.00	4.63x10 <sup>-7</sup>	1.00	1.00	2.89
CO <sub>2</sub>	6.28x10 <sup>-7</sup>	5.75	3.98x10 <sup>-8</sup>	11.63	4.69	3.30
N <sub>2</sub>	4.54x10 <sup>-7</sup>	7.95	2.89x10 <sup>-8</sup>	16.02	3.74	3.64
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.98x10 <sup>-7</sup>	7.24	3.81x10 <sup>-8</sup>	12.15	4.69	4.30
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7.48x10 <sup>-7</sup>	4.82	7.82x10 <sup>-8</sup>	5.92	4.58	4.00

### Conclusions

In this work, is propose an *In situ* methodology for the synthesis of ZIF-7 membranes supported on  $\alpha$ -alumina, using a solvent mixture DMF:MeOH (1:3). This alternative methodology has an advantage to facilitate the activation process avoiding fractures as was observed by SEM, indeed leads to a crystal interpenetration inside the support improving the interaction between both the membrane and the support. As a result of the above mention an increase in the selectivity H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (11.63) is observed. After the permeance results for C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> we are testing the membrane for gas separation.

### Acknowledgements

Part of this work was supported by a CONACYT grant. We thank Alejandra Núñez Pineda and Lizbeth Triana Cruz from UNAM for technical assistance with thermogravimetric analysis measurements and FT-IR.



## References

- [1] J. Caro, Chapter 7 - Supported Zeolite and MOF Molecular Sieve Membranes: Preparation, Characterization, Application A2 - Sels, Bert F, in: L.M. Kustov (Ed.) Zeolites and Zeolite-Like Materials, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 283-307.
- [2] J. Gascon, F. Kapteijn, Metal-Organic Framework Membranes—High Potential, Bright Future?, *Angewandte Chemie International Edition*, 49 (2010) 1530-1532.
- [3] Y. Li, W. Yang, Molecular sieve membranes: From 3D zeolites to 2D MOFs, *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (2015) 692-697.
- [4] M. Askari, T.-S. Chung, Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 444 (2013) 173-183.
- [5] R.W. Baker, Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 1393-1411.
- [6] X. Dong, K. Huang, S. Liu, R. Ren, W. Jin, Y.S. Lin, Synthesis of zeolitic imidazolate framework-78 molecular-sieve membrane: defect formation and elimination, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 19222-19227.
- [7] J. Kim, D. Lee, Marked inducing effects of metal oxide supports on the hydrothermal stability of zeolitic imidazolate framework (ZIF) membranes, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 5205-5215.
- [8] N.W. Ockwig, T.M. Nenoff, Membranes for Hydrogen Separation, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 4078-4110.



- [9] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 16000-16001.
- [10] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (2006) 10186-10191.
- [11] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 3875-3877.
- [12] R. Wu, X. Qian, X. Rui, H. Liu, B. Yadian, K. Zhou, J. Wei, Q. Yan, X.-Q. Feng, Y. Long, L. Wang, Y. Huang, Zeolitic Imidazolate Framework 67-Derived High Symmetric Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Dodecahedra with Highly Enhanced Lithium Storage Capability, *Small*, 10 (2014) 1932-1938.
- [13] W. Cai, T. Lee, M. Lee, W. Cho, D.-Y. Han, N. Choi, A.C.K. Yip, J. Choi, Thermal Structural Transitions and Carbon Dioxide Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-7 (ZIF-7), *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 7961-7971.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

- [14] E.-Y. Chen, Y.-C. Liu, T.-Y. Sun, Q. Wang, L.-J. Liang, Effects of substituent groups and central metal ion on hydrogen adsorption in zeolitic imidazolate frameworks, *Chemical Engineering Science*, 97 (2013) 60-66.
- [15] K. Zhang, L. Zhang, J. Jiang, Adsorption of C1–C4 Alcohols in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effects of Force Fields, Atomic Charges, and Framework Flexibility, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 25628-25635.
- [16] Y. Liu, E. Hu, E.A. Khan, Z. Lai, Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO<sub>2</sub>/CO mixture, *Journal of Membrane Science*, 353 (2010) 36-40.
- [17] Y. Pan, T. Li, G. Lestari, Z. Lai, Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes, *Journal of Membrane Science*, 390–391 (2012) 93-98.
- [18] X.-X. Zhang, P. Xiao, C.-H. Zhan, B. Liu, R.-Q. Zhong, L.-Y. Yang, C.-Y. Sun, H. Liu, Y. Pan, G.-J. Chen, N. Li, Separation of Methane/Ethylene Gas Mixtures Using Wet ZIF-8, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 7890-7898.
- [19] U. Böhme, B. Barth, C. Paula, A. Kuhnt, W. Schwieger, A. Mundstock, J. Caro, M. Hartmann, Ethene/Ethane and Propene/Propane Separation via the Olefin and Paraffin Selective Metal–Organic Framework Adsorbents CPO-27 and ZIF-8, *Langmuir*, 29 (2013) 8592-8600.



- [20] N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, T. Yamaguchi, Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes, *Journal of Membrane Science*, 450 (2014) 215-223.
- [21] L. Kong, X. Zhang, Y. Liu, S. Li, H. Liu, J. Qiu, K.L. Yeung, In situ fabrication of high-permeance ZIF-8 tubular membranes in a continuous flow system, *Materials Chemistry and Physics*, 148 (2014) 10-16.
- [22] P. Krokidas, M. Castier, S. Moncho, D.N. Sredojevic, E.N. Brothers, H.T. Kwon, H.-K. Jeong, J.S. Lee, I.G. Economou, ZIF-67 Framework: A Promising New Candidate for Propylene/Propane Separation. Experimental Data and Molecular Simulations, *The Journal of Physical Chemistry C*, (2016).
- [23] H.T. Kwon, H.-K. Jeong, Improving propylene/propane separation performance of Zeolitic-Imidazolate framework ZIF-8 Membranes, *Chemical Engineering Science*, 124 (2015) 20-26.
- [24] Z. Hu, B.J. Deibert, J. Li, Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, *Chemical Society Reviews*, (2014).
- [25] R. Li, X. Ren, H. Ma, X. Feng, Z. Lin, X. Li, C. Hu, B. Wang, Nickel-substituted zeolitic imidazolate frameworks for time-resolved alcohol sensing and photocatalysis under visible light, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 5724-5729.
- [26] C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A.-A. Quoineaud, N. Bats, Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal-Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed



by FTIR and ab Initio Calculations, Journal of the American Chemical Society, 132 (2010) 12365-12377.

[27] P.J. Bonitatibus, S. Chakraborty, M.D. Doherty, O. Siclovan, W.D. Jones, G.L. Soloveichik, Reversible catalytic dehydrogenation of alcohols for energy storage, Proceedings of the National Academy of Sciences, 112 (2015) 1687-1692.

[28] O. Karagiari, M.B. Lalonde, W. Bury, A.A. Sarjeant, O.K. Farha, J.T. Hupp, Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 18790-18796.

[29] X. Huang, J. Zhang, X. Chen,  $[Zn(bim)_2] \cdot (H_2O)_{1.67}$ : A metal-organic open-framework with sodalite topology, Chin. Sci. Bull., 48 (2003) 1531-1534.

[30] M. He, J. Yao, L. Li, K. Wang, F. Chen, H. Wang, Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-7 in a Water/Ethanol Mixture and Its Ethanol-Induced Reversible Phase Transition, ChemPlusChem, 78 (2013) 1222-1225.

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

[32] S.-J. Noh, S.P. Yoon, J. Han, S. Park, J. Kim, Synthesis and Characterization of ZIF-7 Membranes by *In Situ* Method, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 15 (2015) 575-578.



- [33] F. Li, X.X. Bao, X.F. Yu, Preparation and Gas Permeability of ZIF-7 Membranes Prepared via Two-step Crystallization Technique, Korean Chem. Eng. Res.(화학공학), 52 (2014) 340-346.
- [34] V.M. Aceituno Melgar, H.T. Kwon, J. Kim, Direct spraying approach for synthesis of ZIF-7 membranes by electrospray deposition, Journal of Membrane Science, 459 (2014) 190-196.
- [35] O.K. Farha, J.T. Hupp, Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials, Accounts of Chemical Research, 43 (2010) 1166-1175.
- [36] M. Tu, C. Wiktor, C. Rosler, R.A. Fischer, Rapid room temperature syntheses of zeolitic-imidazolate framework (ZIF) nanocrystals, Chemical Communications, 50 (2014) 13258-13260.
- [37] Q.-F. Yang, X.-B. Cui, J.-H. Yu, J. Lu, X.-Y. Yu, X. Zhang, J.-Q. Xu, Q. Hou, T.-G. Wang, A series of metal-organic complexes constructed from in situ generated organic amines, CrystEngComm, 10 (2008) 1534-1541.
- [38] Y.-S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G.-L. Li, W.-S. Yang, J. Caro, Controllable Synthesis of Metal–Organic Frameworks: From MOF Nanorods to Oriented MOF Membranes, Advanced Materials, 22 (2010) 3322-3326.
- [39] E.L. Bustamante, J.L. Fernández, J.M. Zamaro, Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature, Journal of Colloid and Interface Science, 424 (2014) 37-43.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

[40] Y. Li, F. Liang, H. Bux, W. Yang, J. Caro, Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 354 (2010) 48-54.

[41] N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, T. Yamaguchi, Metal-organic framework membranes with layered structure prepared within the porous support, *RSC Advances*, 3 (2013) 14233-14236.





## Anexo 2

### Synthesis and characterization of ZIF-7 membrane for methane production from CO<sub>2</sub>

F. Romero-Romero<sup>1,2</sup>, A. R. Vilchis-Nestor<sup>1,2</sup>, V. Sánchez-Mendieta<sup>1</sup>, C. Barrera-Díaz<sup>1,2</sup>, M. F. Ballesteros-Rivas<sup>1,2</sup>, E. W. Reinheimer<sup>3</sup>, J. Martínez-Salcedo<sup>1</sup>, V. Varela-Guerrero<sup>1,2\*</sup>.

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Paseo Tollocan S/N, Toluca, Estado de México, C.P. 50120, México Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Paseo Tollocan S/N, Toluca, Estado de México, C.P. 50120, México

<sup>2</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atzacmulco, km 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atzacmulco, km 14.5, Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México

<sup>3</sup> Rigaku Americas Corporation, 9009 New Trails Drive, The Woodlands, TX77381, USA  
(\* ) corresponding author: [vvarelag@uaemex.mx](mailto:vvarelag@uaemex.mx)

---

Keywords: ZIF-7, membranes, growth *in situ*, CO<sub>2</sub>, Methane.

#### Abstract

The adsorption and CO<sub>2</sub> conversion is an important topic in the field of renewable energies. The use of metal organic framework (MOFs) as a heterogenous catalyst is an expanding field. In this work, we studied the catalytic activity of Zeolitic Imidazolate frameworks (ZIFs) in the CO<sub>2</sub> reduction pursuing the final goal to its conversion into CH<sub>4</sub>. For this purpose, ZIF-7 and ZIF-67 membranes were prepared by insitu method, characterized X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron



microscopy (SEM), and finally tested their ability to CO<sub>2</sub> reduction followed by GC-MS.

## **Introduction**

Today, the excessive use of fossil fuels has been generating highly emissions of CO<sub>2</sub> producing several changes around the world. Due to this problem, it is necessary to find a new way to reused the CO<sub>2</sub> or new sources of clean energy (1-3). In this scenario, systems based on porous materials such as MOFs have been proposed for the capture and sequestration of CO<sub>2</sub> (CCS). After this CO<sub>2</sub> could be used as source for conversion into other value organic molecules (i.e., CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, formic acid among others). In this vein catalysts as TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> has been studied (4-6).

To used MOFs in form of membrane is an attractive option to produce a new source of clean energy. Membranes based on ZIFs for gas separation emerge as an interesting alternative because of their structural properties as well as their thermal and chemical stability (7). The advantage of these materials lies in the tuning of their gas storage (8-12), separation (13-19), chemical sensing (20, 21) and heterogeneous catalysis (22-25) properties via the alteration of the metal center (Zn, Co) and the imidazolate organic linker. ZIF-7 and ZIF-67 has been studied in the fabrication of membranes for catalysis, the separation believed to be facilitated by preferential adsorption, a difference of diffusivity or a combination of both (26, 27).

To date, techniques such as in-situ, secondary or electrospray growth have been used for synthesis of ZIF-7 and ZIF-67 membranes supported on  $\alpha$ -alumina with N,N-Dimethylformamide (DMF) under solvothermal conditions.



In this work, we report the preparation via *In-situ* growth of ZIF-7 and ZIF-67 membranes and their characterization. We also taste the ability of the membranes in the conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>.

## **Experimental/methodology**

### **General**

Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, >98% Sigma-Aldrich) Cobalt(II) nitrate hexahydrate (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, >98% Sigma-Aldrich), Benzimidazole (Bim, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, >98% Sigma-Aldrich) 2-methylimidazole (HmIm, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, >99%), N,N-dimethylformamide (DMF, HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, >99% Sigma-Aldrich,), methanol (MeOH, CH<sub>3</sub>OH, >98% J. T. Baker) and sodium formate (NaCOOH) were used as metal source, ligand, solvents and base for the synthesis. All chemicals were used as received without additional purification.

### **Synthesis of ZIF-7 and 67 membranes by In-situ growth**

A solution of 30.68 mmol of Bim in 50 mL of methanol was added dropwise to the surface of an α-alumina support that had been previously heated to 200 °C for 2 hours, then heated to 200 °C for 20 minutes during which time the solvent evaporated. Upon completion of this step, the support was sonicated in methanol for 30 seconds and returned to the oven, the first iteration of a process that should be repeated six more times.

ZIF-7 membrane, it was mixed with MeOH in the ratios 1:3 and also done using only DMF. To facilitate membrane growth, 6.86 mmol of the linker Hbim, 15.21 mmol of NaCOOH and 5.14 mmol of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O were dissolved in 40 mL of DMF:MeOH



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

or only DMF. This solution and support were then sealed in an autoclave at 120 °C for 4 hours. After cooling to room temperature, the support was rinsed with methanol and dried in ambient conditions overnight.

ZIF-67 membranes were prepared as follows: 15.67 mmol Cobalt(II) nitrate hexahydrate and 10.32 mmol sodium formate were dissolved in 20 ml methanol and 12.56 mmol 2-methylimidazole was dissolved in 20 ml methanol. After stirring the two solutions separately for 10 min, the solutions were mixed together and the mixture was stirred for 20 min. The  $\alpha$ -alumina support was then placed into the oven to 120°C for 4h, later the linker solution with 1.45 g of 2-methylimidazole previously dissolved in 20ml of methanol was dropped on the surface of the support and evaporated during 20 min. at room temperature. At specific time intervals, the support was sonicated in methanol for 30s and return into the oven, the process was repeated about six times.

### Characterization

The crystalline phase of the membrane was identified using a Rigaku Ultima IV Powder X-ray Diffractometer equipped with CuK $\alpha$  radiation. Measurements were taken using a step size of 0.02° and scan rate 2 degrees per minute. Scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6510IV) was used to analyze the surface morphology as well as the elemental distribution within the ZIF-7 and ZIF-69 membranes. Infrared spectroscopic measurements, used to investigate the structure of the ZIF-7 membranes, were done using a Bruker TENSOR 27. The thermal stability of the materials showed moderate enhancement when analyzed via Thermal Gravimetric Analysis (TGA, model Netzsch STA 449 F3 Jupiter) in a range of 30-



900 °C at a ramp rate of 10 °C/min, the products were analyzed by GC-MS (CP3800 Varian Gas Chromatograph equipped with Mass Selective Detector, 30 m x 0.32 mm CP-PoraPLOT column). The temperature ramp rate and conditions were 10 °C/min from 70 °C to 120 °C during the gas chromatographic analysis.

## Result and discussion

The ZIF-7 membrane phase was confirmed by the powder X-ray diffraction patterns shown in Figure 1. The locations of the main peaks ( $2\theta$ ) from simulated and the experimental XRD pattern suggests that ZIF-7 sample synthesized in this work has the correct phase structure with a good crystallinity.

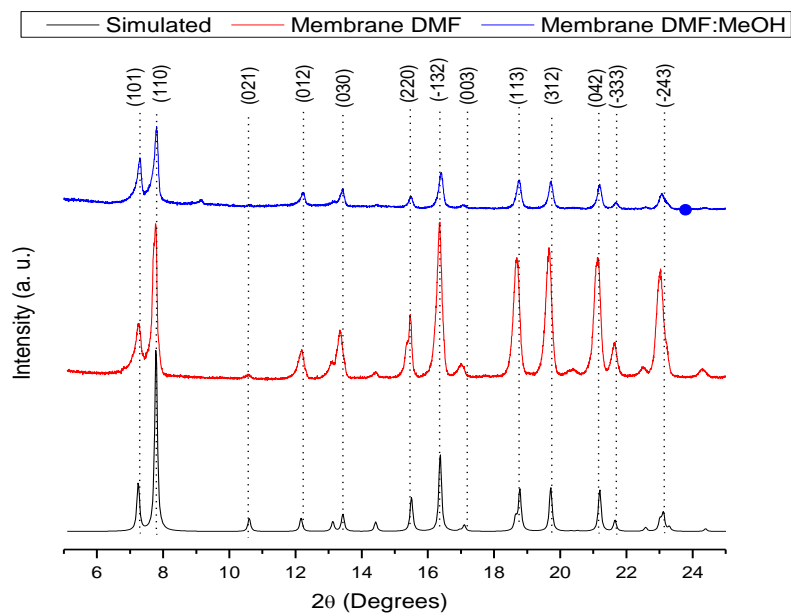


Figure 1. Show a ZIF-7 membrane synthesized with only DMF and with the solvent mixture



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

In an effort to expand the proposal of this work, another system proposed is based on the ZIF-67 as reported by Mousavi et al. Although in this case a ZIF-67 membrane, which is analyzed by XRD was prepared as shown in Figure 2, the diffraction pattern matches with the peaks characteristic of the reference standard.

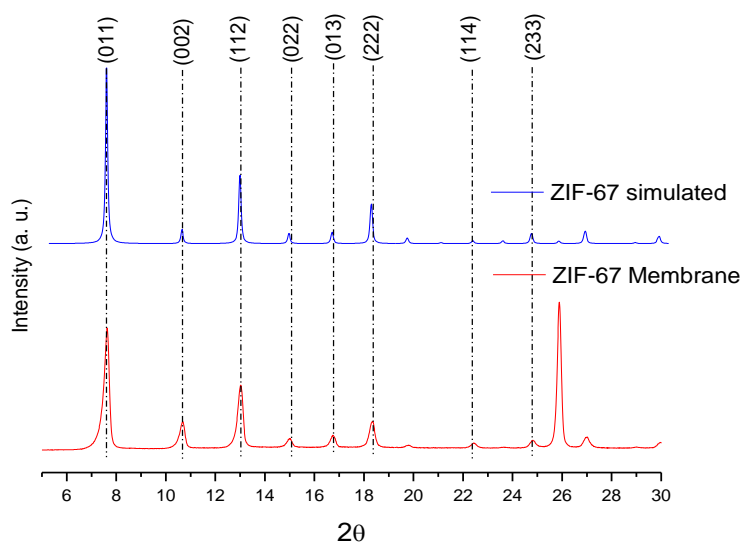


Figure 2. Show a XRD patter ZIF-67 membrane synthesized and simulated.

In addition, the thermal stability of the materials was evaluated by thermogravimetric analysis. The product synthesized with the solvent mixture DMF: MeOH presents two mass losses between 130 and 200 °C due to the release of methanol in the first instance (12%), thus continuing with the loss of DMF (near to ~14%), maintaining stable up to about 500 °C. For the sample synthesized with DMF, it shows a weight loss of 13% at a temperature of 150 °C due to the release of solvents occluded in the pores of the structure, remaining stable until about 450 °C, when it begins to decompose the material Figure 3a.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

In Figure 3b, the thermogram of the ZIF-67 synthesized shows a mass loss initially close to 4%, probably due to the removal of host molecules from the solvent and unreacted precursors, in this way the material is stable at temperatures above 300 °C, although a gradation of the structure is observed at a temperature close to 500 °C.

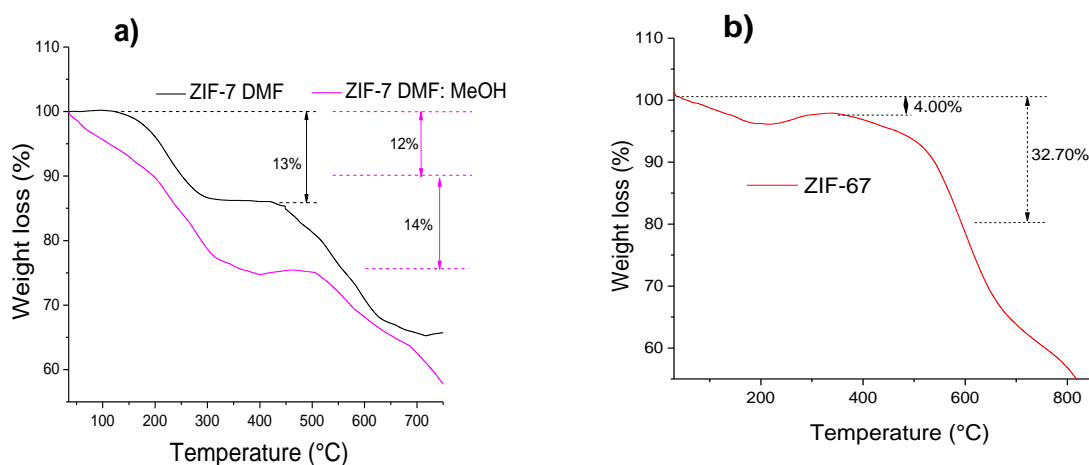


Figure 3. a) TG curve of the ZIF-7 with mixture and only DMF, b) TG curve of as-synthesized ZIF-67.

The preparation of ZIF-7 membranes was realized using the process described above, that by scanning electron microscopy we observed the crystal size, thickness and integration of the membrane. Figure 3a) shows the top view of ZIF-7 membrane synthesized by DMF: MeOH mixture, which shows a total surface coating with crystals of approximately 15  $\mu\text{m}$  with elongated hexagonal shape, with a thickness of about 10  $\mu\text{m}$  (see Figure 3b), while in the ZIF-7 membrane synthesized just with DMF also well integrated presents 10  $\mu\text{m}$  crystals ZIF-7 arranged in a random orientation, the width of the membrane about 15  $\mu\text{m}$  (see Figure 3b and 3c). The difference between both membranes is mainly due to the solvent system which was

used for the synthesis since as mentioned by Wang (28), the solvent can act as a directing agent.

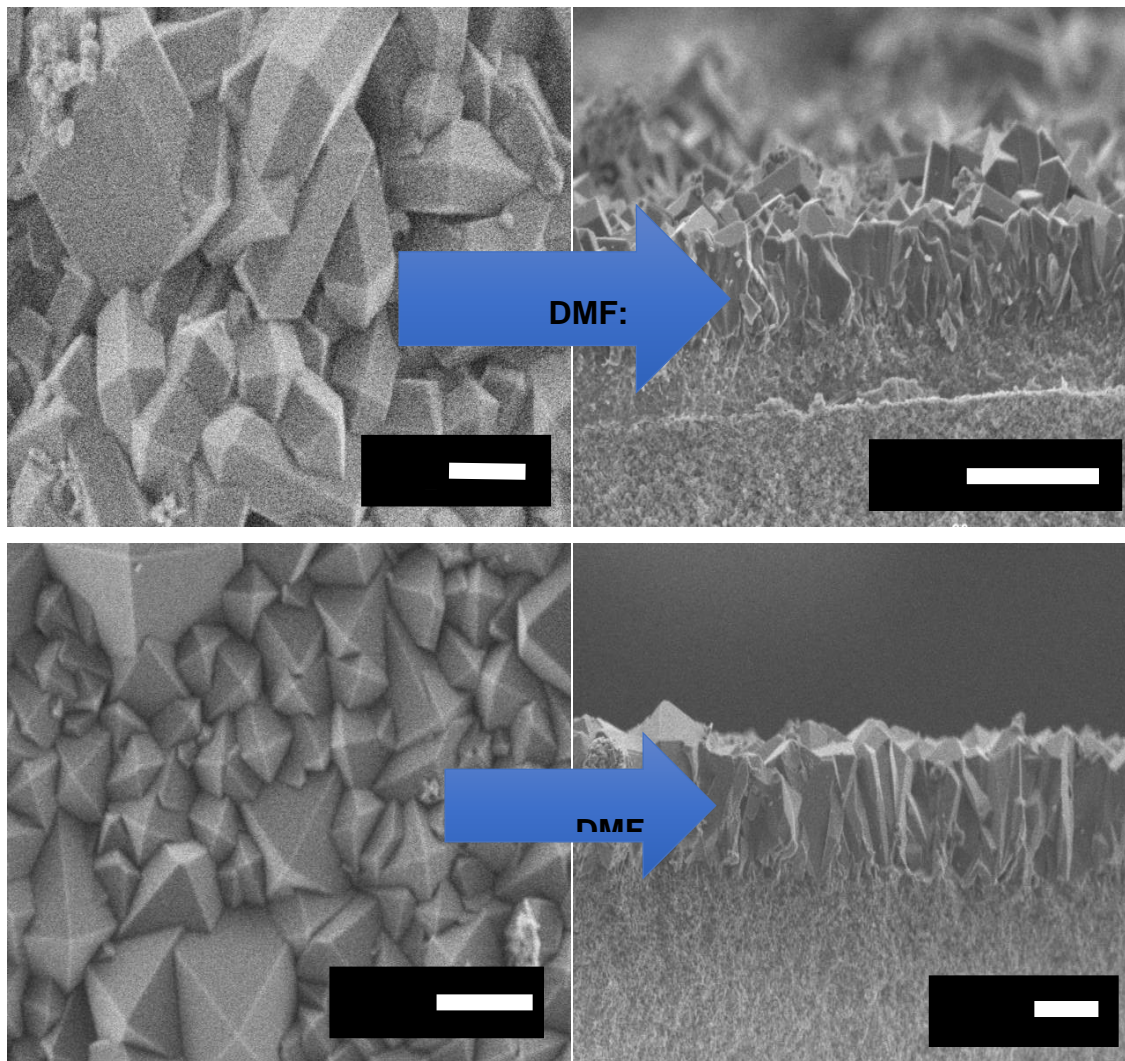


Figure 4. Show a) Top view of ZIF-7 membrane Synthesized by DMF:MeOH mixture, b) cross section of the same membrane, c) Top vie of ZIF-membrane Synthesized by using just DMF and d) cross section of the same membrane.

The morphology of the ZIF-67 membrane synthesized by the *in situ* growth method is shown in Figure 4. The top view of the polycrystalline layer of ZIF-67 with crystal





## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

size of about 5  $\mu\text{m}$  with a thickness 10 $\mu\text{m}$  with greater and good Interbreeding. (See Figure 5a) and 5b).

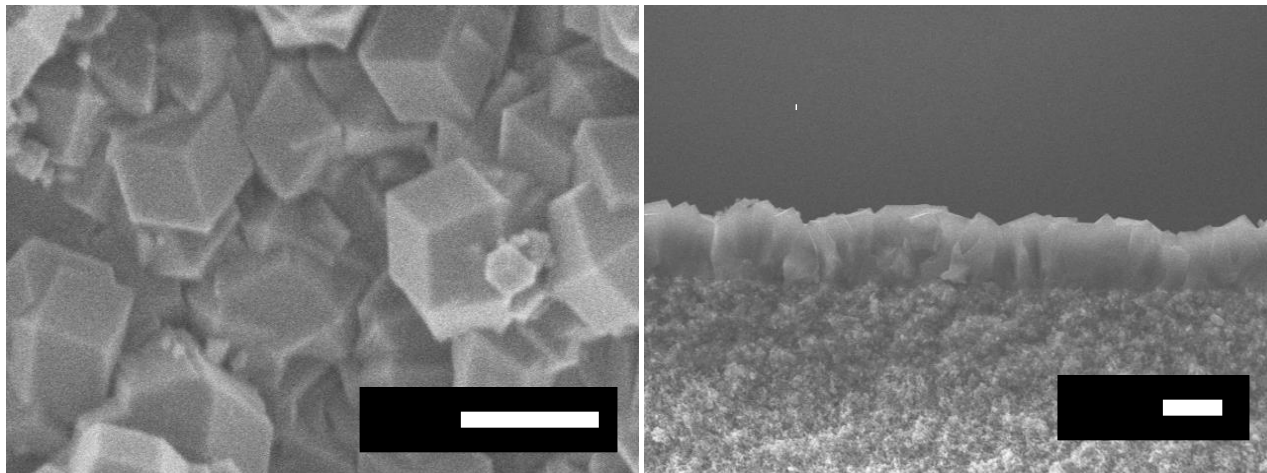


Figure 5. Show a) Top view of ZIF-67 membrane b) cross section of ZIF-67 membrane

### Catalytic Test ZIF-7 and ZIF-67 membrane

Figure 6a) shows the configuration used to evaluate  $\text{CO}_2$  conversion. The gases ( $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$ ) are passed through the catalytic cell where the membranes were set to be tested at different temperatures such as 50, 100, 150, 200, 250 and 280  $^\circ\text{C}$  for later analysis by GC-MS. In the analysis of the products, we used the selected ion monitoring mode (SIM), the ion in  $m/z$  15 (corresponding to  $\text{CH}_3^+$ ) was handled as the  $\text{CH}_4^+$  ion ( $m/z$  16), Is not used due to the interference of the present  $\text{O}_2$  ( $\text{O}^+$ ). In Figure 6b the chromatogram of the three membranes is presented at, because in the case of ZIF-7 membranes, the compound of interest (methane  $\text{CH}_4$ ) could not be



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

detected even at this temperature, but in the case of ZIF-67 membrane, we can observe a peak at 1.25 minutes in which methane  $\text{CH}_3^+$  can be identified.

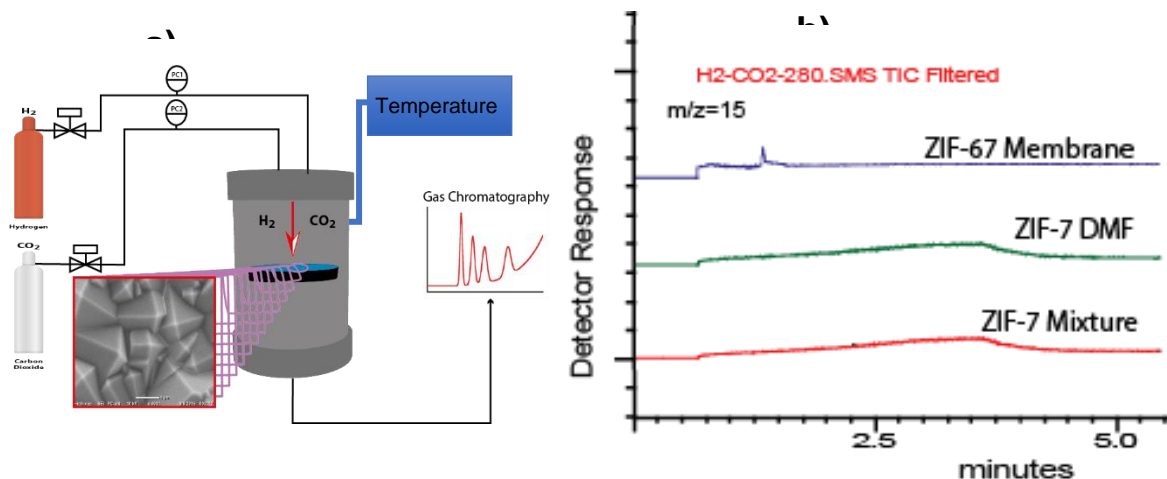


Figure 6. a) show configuration system for the membrane test, b) results of GC-MS at 280 °C.

### Conclusions

In conclusion, the results obtained in the present work, allow us to establish that the ZIF-67 membrane can be an efficient catalyst for  $\text{CO}_2$  reduction. In this case it opens the possibility of optimizing to improve the conversion process to methane. While in the case of ZIF-7 the desired product is not obtained. We are currently working on the quantitative determination of the compound of interest as well as confirmatory tests of stability of the material after the test to evaluate its reuse.



## References

1. Xie J, Yan N, Liu F, Qu Z, Yang S, Liu P. CO<sub>2</sub> adsorption performance of ZIF-7 and its endurance in flue gas components. *Front Environ Sci Eng.* 2014;8(2):162-8.
2. Zhang Z, Zhao Y, Gong Q, Li Z, Li J. MOFs for CO<sub>2</sub> capture and separation from flue gas mixtures: the effect of multifunctional sites on their adsorption capacity and selectivity. *Chemical Communications.* 2013;49(7):653-61.
3. Goeppert A, Czaun M, May RB, Prakash GKS, Olah GA, Narayanan SR. Carbon Dioxide Capture from the Air Using a Polyamine Based Regenerable Solid Adsorbent. *Journal of the American Chemical Society.* 2011;133(50):20164-7.
4. Varghese OK, Paulose M, LaTempa TJ, Grimes CA. High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub> and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels. *Nano Letters.* 2009;9(2):731-7.
5. Cheng H, Huang B, Liu Y, Wang Z, Qin X, Zhang X, et al. An anion exchange approach to Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hollow microspheres with efficient visible light photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol. *Chemical Communications.* 2012;48(78):9729-31.
6. Liu Q, Zhou Y, Tian Z, Chen X, Gao J, Zou Z. Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> crystal splitting toward sheaf-like, hyperbranched nanostructures and photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> under visible light after nitridation. *Journal of Materials Chemistry.* 2012;22(5):2033-8.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

7. Park KS, Ni Z, Côté AP, Choi JY, Huang R, Uribe-Romo FJ, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006;103(27):10186-91.
8. Banerjee R, Furukawa H, Britt D, Knobler C, O’Keeffe M, Yaghi OM. Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(11):3875-7.
9. Wu R, Qian X, Rui X, Liu H, Yadian B, Zhou K, et al. Zeolitic Imidazolate Framework 67-Derived High Symmetric Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Dodecahedra with Highly Enhanced Lithium Storage Capability. *Small*. 2014;10(10):1932-8.
10. Cai W, Lee T, Lee M, Cho W, Han D-Y, Choi N, et al. Thermal Structural Transitions and Carbon Dioxide Adsorption Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-7 (ZIF-7). *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(22):7961-71.
11. Chen E-Y, Liu Y-C, Sun T-Y, Wang Q, Liang L-J. Effects of substituent groups and central metal ion on hydrogen adsorption in zeolitic imidazolate frameworks. *Chemical Engineering Science*. 2013;97(0):60-6.
12. Zhang K, Zhang L, Jiang J. Adsorption of C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> Alcohols in Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effects of Force Fields, Atomic Charges, and Framework Flexibility. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(48):25628-35.



13. Pan Y, Li T, Lestari G, Lai Z. Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes. *Journal of Membrane Science*. 2012;390–391(0):93-8.
14. Zhang X-X, Xiao P, Zhan C-H, Liu B, Zhong R-Q, Yang L-Y, et al. Separation of Methane/Ethylene Gas Mixtures Using Wet ZIF-8. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(32):7890-8.
15. Böhme U, Barth B, Paula C, Kuhnt A, Schwieger W, Mundstock A, et al. Ethene/Ethane and Propene/Propane Separation via the Olefin and Paraffin Selective Metal–Organic Framework Adsorbents CPO-27 and ZIF-8. *Langmuir*. 2013;29(27):8592-600.
16. Liu Y, Hu E, Khan EA, Lai Z. Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO<sub>2</sub>/CO mixture. *Journal of Membrane Science*. 2010;353(1–2):36-40.
17. Kong L, Zhang X, Liu Y, Li S, Liu H, Qiu J, et al. In situ fabrication of high-permeance ZIF-8 tubular membranes in a continuous flow system. *Materials Chemistry and Physics*. 2014;148(1–2):10-6.
18. Krokidas P, Castier M, Moncho S, Sredojevic DN, Brothers EN, Kwon HT, et al. ZIF-67 Framework: A Promising New Candidate for Propylene/Propane Separation. *Experimental Data and Molecular Simulations. The Journal of Physical Chemistry C*. 2016.



19. Kwon HT, Jeong H-K. Improving propylene/propane separation performance of Zeolitic-Imidazolate framework ZIF-8 Membranes. *Chemical Engineering Science*. 2015;124:20-6.
20. Hu Z, Deibert BJ, Li J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews*. 2014.
21. Li R, Ren X, Ma H, Feng X, Lin Z, Li X, et al. Nickel-substituted zeolitic imidazolate frameworks for time-resolved alcohol sensing and photocatalysis under visible light. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(16):5724-9.
22. Chizallet C, Lazare S, Bazer-Bachi D, Bonnier F, Lecocq V, Soyer E, et al. Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal–Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FTIR and ab Initio Calculations. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(35):12365-77.
23. Karagiari O, Lalonde MB, Bury W, Sarjeant AA, Farha OK, Hupp JT. Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134(45):18790-6.
24. Yang H, He X-W, Wang F, Kang Y, Zhang J. Doping copper into ZIF-67 for enhancing gas uptake capacity and visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22(41):21849-51.
25. Zhang D, Liu P, Xiao S, Qian X, Zhang H, Wen M, et al. Microwave-antenna induced *in situ* synthesis of Cu nanowire threaded ZIF-8 with enhanced catalytic activity in H<sub>2</sub> production. *Nanoscale*. 2016;8(14):7749-54.



## DESARROLLO DE MEMBRANAS PARA LA SEPARACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO REDES METAL ORGANICAS (MOFs)

26. He M, Yao J, Li L, Wang K, Chen F, Wang H. Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-7 in a Water/Ethanol Mixture and Its Ethanol-Induced Reversible Phase Transition. *ChemPlusChem*. 2013;78(10):1222-5.
27. Li K, Olson DH, Seidel J, Emge TJ, Gong H, Zeng H, et al. Zeolitic Imidazolate Frameworks for Kinetic Separation of Propane and Propene. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(30):10368-9.
28. Wang X, Huang P, Yu P, Yang L, Mao L. Rapid and Cost-Effective Synthesis of Nanosized Zeolitic Imidazolate Framework-7 with N,N'-Dimethylformamide as Solvent and Metal Acetate Salt as Metal Source. *ChemPlusChem*. 2014;79(7):907-13.