



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

“Desarrollo y prueba de un material adsorbente de CO₂ y de SO₂ en corrientes gaseosas”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

Ingeniería Ambiental-Aire

PRESENTA:

Q. Nancy Navarro Ordoñez

TUTOR:

Dr. Alfonso Durán Moreno

MÉXICO DF., 2009.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Secretario: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

Vocal: Dr. Alfonso Durán Moreno

1^{er} Suplente: M.C. Vicente Fuentes Gea

2^{do}. Suplente: Dr. José Luis R. Benítez Aguilar

Lugares donde se realizó la Tesis:

Laboratorio 301 Conjunto E “Facultad de Química”

Laboratorio UNICAT Conjunto E “Facultad de Química”

Edificio Departamental I del grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, Campus Móstoles, España.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Alfonso Durán Moreno



Agradecimientos

A mi familia por siempre ser mi fortaleza y mi impulso para seguir adelante.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por una vez más, darme la oportunidad de prepararme, superarme y formarme dentro de sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización del presente trabajo de investigación.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por haberme recibido y apoyado, así como por haberme dado la oportunidad de enriquecer mi trabajo y mis conocimientos en la caracterización de FT-IR.

Al Dr. Rogelio Cuevas por darme la oportunidad de fortalecer el trabajo de investigación mediante las pruebas de TGA-DTA, pero sobre todo su guía, asesoría ayuda y amistad.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora y a Myriam por las facilidades para llevar a cabo las pruebas de adsorción/desorción de N₂.

A los miembros del jurado por sus valiosas observaciones y contribuciones las cuales mejoraron este proyecto de investigación.

Al Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA) de la Universidad Rey Juan Carlos los cuales me permitieron ser parte de su grupo de investigación y desarrollar parte de mi trabajo experimental.

A David Briones Gil por ser un gran amigo y hacerme sentir como en casa a pesar de lo lejos que estaba.

A mis compañeros y amigos de la Maestría por haber recorrido un camino común y hacerlo más ligero.

A mis amigos del L-301 del PIQAyQA por compartir gratos momentos y sobre todo por sus palabras de aliento.

Al Dr. Alfonso Durán Moreno por confiar en mí para llevar a cabo este trabajo de investigación, gracias por la libertad brindada durante el desarrollo del proyecto, por no cortar mis alas... ni mis sueños... por dejarme hacer lo que yo creía en busca de un fin común.

ÍNDICE

RESUMEN	12
GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	13
INTRODUCCIÓN	14
<i>Objetivo principal</i>	18
<i>Hipótesis</i>	18
Capítulo 1. Fundamentos.....	19
1.1 EMISIONES POR GENERACIÓN DE ENERGÍA	19
1.2 PROBLEMÁTICA ESPECÍFICA DEL CO ₂	23
1.3 PROBLEMÁTICA ESPECÍFICA DEL SO ₂	25
1.4 TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE CO ₂	27
1.4.1 <i>Absorción</i>	28
1.4.1.1. <i>Absorción química</i>	29
1.4.1.2. <i>Absorción física</i>	30
1.4.1.3. <i>Absorción híbrida</i>	30
1.4.2 <i>Separación Criogénica</i>	31
1.4.3 <i>Membranas poliméricas</i>	31
1.4.4 <i>Adsorción</i>	31
1.5 TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE SO ₂	33
1.5.1 <i>Reducción durante la precombustión</i>	33
1.5.2 <i>Reducción durante la combustión</i>	33
1.5.3 <i>Reducción durante la postcombustión</i>	33
1.6 REQUERIMIENTOS DE LOS ADSORBENTES PARA LA CAPTURA DE CO ₂ Y SO ₂	36
1.6.1 <i>Materiales mesoporosos: MCM-41 y SBA-15</i>	38
1.6.1.1 <i>Elementos básicos para la modificación de los materiales</i>	40
1.6.1.1.1 <i>Agente de funcionalización</i>	40
1.6.1.1.2 <i>Métodos de incorporación del agente de funcionalización</i>	41
1.6.1.1.2.1 <i>Co-condensación</i>	41
1.6.1.1.2.2 <i>Anclaje</i>	42
1.6.1.1.2.3 <i>Impregnación</i>	42
1.6.2 <i>Materiales tipo MOF (metal-organic framework)</i>	43
1.6.2.1 <i>Elementos básicos para la síntesis de materiales tipo MOF's</i>	44
1.7 DISPOSICIÓN Y VALORIZACIÓN DEL CO ₂ CAPTURADO.....	45
1.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	47
1.8.1 <i>Modelo</i>	48
Capítulo 2. Metodología Experimental.....	49
2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ADSORBENTES.....	49
2.1.1 <i>Síntesis de los materiales mesoporosos SBA-15</i>	49
2.1.2 <i>Síntesis de los materiales mesoporosos MCM-41</i>	50
2.1.3 <i>Síntesis de los materiales tipo MOF</i>	51
2.1.3.1 <i>Variaciones del ligando orgánico</i>	53
2.1.3.2 <i>Variaciones del metal</i>	53
2.1.3.3 <i>Introducción de un agente pilareante</i>	54
2.2 FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS CON GRUPOS AMINO.....	55
2.2.1 <i>Método de Impregnación de humedad incipiente (IWI)</i>	55
2.2.1.1 <i>Impregnación de N-[3-(trimetoxisilil)propil] etilendiamina (EDA)</i>	55
2.2.1.2 <i>Impregnación de 3-[2-aminoetilamino]propilmetildimetoxisilano (DI)</i>	55
2.2.1.3 <i>Impregnación de Trietanolamina (TEA)</i>	56

2.3. Caracterización de los materiales sintetizados.....	56
2.3.1. Materiales mesoporosos.....	56
2.3.2. Materiales tipo MOF.....	57
2.4. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.....	58
2.4.1. Pruebas de adsorción de materiales mesoporosos.....	58
2.4.1.1. Alimentación de gases.....	59
2.4.1.2. Reactor tubular de lecho fijo.....	59
2.4.1.3. Sistema de recolección y análisis de los productos de reacción.....	59
2.4.2. Pruebas de adsorción de materiales tipo MOF.....	61
2.5. Identificación de sitios activos en materiales mesoporosos.....	61
2.5.1. Espectroscopia del Infrarrojo (IR).....	62
2.5.2. Técnicas de temperatura programada.....	63
2.5.2.1. Evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de CO ₂ y SO ₂	63
2.6. PRUEBAS DE REGENERABILIDAD.....	64
2.7. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	64
2.7.1. Materiales mesoporosos: MCM-41 y SBA-15.....	64
2.7.1.1. Obtención de materiales funcionalizados.....	65
2.7.1.2. Pruebas preliminares de adsorción.....	65
2.7.1.3. Estructura del diseño experimental.....	66
2.7.1.3.1. Obtención de materiales funcionalizados.....	66
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	68
3.1. MATERIALES MESOPOROSOS.....	68
3.1.1. Caracterización de los soportes mesoporosos.....	68
3.1.2. Caracterización de los materiales funcionalizados.....	72
3.1.3. Identificación de los gases en el efluente gaseoso por CG-MS.....	77
3.1.4. Espectroscopia FT-IR.....	86
3.1.5. Análisis por temperatura programada.....	102
3.2. MATERIALES TIPO MOF (METAL-ORGANIC FRAMEWORK).....	117
3.2.1. Caracterización de los materiales IRMOF-3.....	117
3.2.1.1. Efecto del ión metálico.....	118
3.2.1.2. Efecto del ligando orgánico.....	123
3.2.1.3. Introducción de un agente pilareante.....	131
3.2.2. Adsorción de gases.....	134
3.3. POTENCIAL DE USO DE LOS ADSORBENTES.....	138
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	141
ANEXOS.....	145
I. Emisiones de SO ₂ provenientes de centrales termoeléctricas.....	145
II. Resumen de las condiciones de síntesis de los materiales tipo IRMOF-3.....	148
III. Certificado de calidad de la mezcla gaseosa.....	149
IV. Determinación del factor de respuesta de CO ₂ y de SO ₂ mediante CG-MS.....	149
V. Análisis estadístico del diseño experimental.....	150
VI. Determinación del coeficiente de extinción molar de CO ₂	173
VII. Cálculo de la concentración de CO ₂	177
VIII. Comparación de las pruebas de TGA en condiciones ambientales y con tratamiento de evacuación.....	178
REFERENCIAS.....	179

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 .Composición química de las emisiones de chimenea de una carboeléctrica (2000 MW). (Concentración en por ciento (%), partes por millón (ppm), o partes por billón (ppb) en volumen.....	20
Tabla 1.2 Perfil por procesos o actividades industriales de las grandes fuentes estacionarias de CO ₂ de todo el mundo con emisiones de más de 0,1 Mt de CO ₂ al año.....	21
Tabla 1.3 Resumen de las condiciones de operación de materiales mesoporosos en la adsorción de CO ₂	37
Tabla 2.1 Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis de los efluentes gaseosos.....	60
Tabla 2.2 Rampa de temperatura en el cromatógrafo GC-MS.....	60
Tabla 2.3 Factores y valores de los niveles para la funcionalización de los soportes.....	65
Tabla 2.4. Factores y valores de los niveles para las pruebas de adsorción de los materiales funcionalizados.....	66
Tabla 2.5. Matriz del diseño experimental: Diseño factorial 3 ²	66
Tabla 2.6. Diseño factorial 3 ³ : matriz experimental para las pruebas de adsorción.....	67
Tabla 3. 1. Resumen de propiedades texturales y estructurales obtenidas mediante adsorción de N ₂ y DRX.....	71
Tabla 3. 2. Resumen de resultados de propiedades texturales y estructurales de los materiales funcionalizados sobre el soporte MCM-41 de acuerdo al diseño experimental 3 ²	74
Tabla 3. 3. Resumen de resultados de propiedades texturales y estructurales de los materiales funcionalizados sobre el soporte SBA-15 de acuerdo al diseño experimental 3 ²	76
Tabla 3. 4. Factor de respuesta de los gases del patrón usado.....	78
Tabla 3. 5. Asignación de bandas del espectro IR para los materiales funcionalizados STEA, SEDA y SDI.....	88
Tabla 3. 6. Asignación de bandas del espectro IR para los materiales funcionalizados MTEA, MEDA y MDI.....	90
Tabla 3.7. Principales especies carbonato formadas por adsorción de CO ₂	94
Tabla 3.8. Resumen de la cuantificación de la capacidad de adsorción de CO ₂ lineal sobre materiales mesoporosos.....	101
Tabla 3. 9. Análisis térmico gravimétrico de los soportes de sílice.....	105
Tabla 3.10. Porcentaje en peso de los materiales del soporte MCM-41 funcionalizados con aminas y analizados mediante TGA.....	108
Tabla 3. 11. Porcentaje en peso de los materiales del soporte SBA-15 funcionalizados con aminas y analizados mediante TGA.....	112
Tabla 3. 12. Análisis del contenido de amina de los soportes MCM-41 y SBA-15.....	113
Tabla 3. 13. Tiempo de saturación a 25°C de materiales funcionalizados con EDA.....	114
Tabla 3. 14. Adsorción de CO ₂ y de SO ₂ a 45°C de materiales funcionalizados con la amina secundaria EDA y la amina terciaria TEA.....	116
Tabla 3. 15. Cinética de adsorción de SO ₂ a 25°C de materiales funcionalizados con la amina secundaria EDA y la amina terciaria TEA.....	117

<i>Tabla 3. 16. Análisis térmico gravimétrico de los materiales IRMOF-3.....</i>	<i>125</i>
<i>Tabla 3. 17. Análisis térmico gravimétrico de los materiales IRMOF-3.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabla 3. 18. Resumen del análisis de adsorción/desorción de N₂ para determinar área específica.....</i>	<i>135</i>
<i>Tabla 3. 19. Capacidad de adsorción de CO₂ a 45. °C y 1 atm de los materiales sintetizados tipo MOF.....</i>	<i>137</i>
<i>Tabla 3. 20. Resumen de las propiedades texturales de los materiales aplicados para la adsorción de CO₂.....</i>	<i>138</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo mundial de energía primaria por tipo de combustible [Gráfico 4.5 IPCC, 2005].	19
Figura 1.2. Diagrama esquemático de los posibles sistemas de CAC. En él se indican las fuentes para las que la CAC podría ser de utilidad, así como las opciones de transporte y almacenamiento del CO ₂ [Retomado de CO ₂ CRC, 2005].	22
Figura 1.3. Emisiones de CO ₂ por sector [INE, 2004].	24
Figura 1.4. Emisiones de CO ₂ del sector eléctrico mexicano del 2005 por tecnología y por uso de combustible.	24
Figura 1.5. Emisiones de SO ₂ del SEM del 2005 por tecnología y por uso de combustible.	26
Figura 1.6. Emisiones de SO ₂ en el SEM, 1995-2005. Fuente: SENER (2006).	26
Figura 1.7. Tecnologías para la reducción de CO ₂ .	28
Figura 1.8. Diagrama del proceso típico de aminas acuosas para la absorción de CO ₂ (Girbotol).	30
Figura 1.9. Proyección tecnológica de las opciones para el control y reducción de CO ₂ .	32
Figura 1.10. Diagrama general de los procesos de eliminación de SO ₂ en la etapa de postcombustión.	35
Figura 1.11. Funcionalización de un soporte mesoporoso [Hodkins, 2005].	41
Figura 1.12. Esquema de funcionalización vía co-condensación.	42
Figura 1.13. Métodos de funcionalización selectiva vía anclaje.	42
Figura 1.14. Impregnación de la superficie del SBA-15 mediante tres tipos de aminas.	43
Figura 1.15. Ejemplos de algunos ligandos empleados en la síntesis de MOF's y sus abreviaturas [Furukawa H., 2008].	45
Figura 2.1. Secuencia de etapas en la síntesis del SBA-15.	50
Figura 2.2. Representación esquemática de la síntesis del MCM-41.	51
Figura 2.3. Formación del material IRMOF-3.	51
Figura 2.4. Esquema representativo de la ruta de síntesis de los materiales IRMOF-3: a) materiales tipo MOF y b) introducción del agente pilareante DABCO.	52
Figura 2.5. Montaje experimental para pruebas de adsorción de gases ácidos.	58
Figura 2.6. Equipo de análisis CG-MS para efluentes gaseosos.	60
Figura 3. 1 Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados MCM-41 y SBA-15 que son utilizados como soportes.	68
Figura 3. 2 Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K del sólido calcinados MCM-41.	69
Figura 3. 3 Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K del sólido calcinado SBA-15.	70
Figura 3. 4 Fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión de los soportes calcinados MCM-41 y SBA-15, sintetizado en las condiciones que se señalan en la Tabla 2.2. La fotomicrografía A muestra la simetría hexagonal del arreglo de poros del material y la B la vista lateral de poros unidimensionales.	71

Figura 3. 5. Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados MCM-41 y funcionalizados con 3 grupos amino: EDA, DI y TEA;.....	73
Figura 3. 6. Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados MCM-41 y funcionalizados con TEA; arriba se muestran la concentración 0.14 y 1.16 cm ³ /g (SiO ₂) de TEA y abajo la reproducibilidad de impregnación a 1.16 cm ³ /g (SiO ₂) de TEA.	73
Figura 3. 7. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K del sólido MTEA-1.16.....	74
Figura 3. 8. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K del sólido SBA-15 funcionalizado con 0.14 cm ³ /g SiO ₂ de 3[2-aminoetilamina] propilmetildimetoxisilano (DI) en tolueno.....	75
Figura 3. 9. Identificación de la mezcla de gases ácidos y reporte de la biblioteca NIST del patron de fraccionamiento: CO ₂ y SO ₂ para obtener el factor de respuesta del cromatograma.....	78
Figura 3. 10. Curva de ruptura de la mezcla gaseosa de 9.99% CO ₂ y de 1.99% SO ₂ en balance de N ₂	79
Figura 3. 11. Eficiencia de remoción del CO ₂ de los soportes funcionalizados con la amina secundaria EDA.....	80
Figura 3. 12. Eficiencia de remoción del CO ₂ de los soportes funcionalizados con la amina secundaria DI.....	81
Figura 3. 13. Eficiencia de remoción del CO ₂ de los soportes funcionalizados con la amina terciaria TEA.....	81
Figura 3. 14. Eficiencia de remoción del SO ₂ de los soportes funcionalizados con la amina secundaria EDA.....	82
Figura 3. 15. Eficiencia de remoción del CO ₂ de los soportes funcionalizados con la amina secundaria DI.....	83
Figura 3. 16. Eficiencia de remoción del SO ₂ de los soportes funcionalizados con la amina terciaria TEA.....	84
Figura 3. 17. Efecto la cantidad de la concentración de grupo funcional sobre la regeneración.....	85
Figura 3. 18. Espectro FTIR para el soporte SBA-15 después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	86
Figura 3. 19. Espectro FTIR para el material SBA-15 funcionalizado con 3 diferentes tipos de aminas (TEA; EDA y DI) después de un tratamiento térmico de 130°C durante 90 minutos.....	87
Figura 3. 20. Espectro FTIR para el soporte MCM-41 después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	89
Figura 3. 21. Espectro FTIR para el material MCM-41 funcionalizado con 3 diferentes tipos de aminas (TEA; EDA y DI) después de un tratamiento térmico de 130°C durante 90 minutos.....	90
Figura 3. 22. Estructuras de carbonatos y bicarbonatos formadas por adsorción de CO ₂ sobre materiales de sílice.....	92
Figura 3. 23. Espectro FTIR para el ciclo de adsorción-desorción de CO ₂ ; soporte SBA-15 después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	92
Figura 3. 24. Espectro FTIR para el ciclo de adsorción-desorción de CO ₂ soporte MCM-41 después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	93
Figura 3. 25. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO ₂ soporte MEDA después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	95

Figura 3. 26. Diagrama esquemático de la adsorción de CO_2 sobre materiales mesoporos de sílice modificados con aminas.....	95
Figura 3. 27. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte MDI después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	96
Figura 3. 28. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte MTEA después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	97
Figura 3. 29. Formación del carbamato intramolecular durante la reacción de CO_2 con la superficie de SBA-15 funcionalizado con EDA.....	97
Figura 3. 30. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte SEDA después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	98
Figura 3. 31. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte SDI después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	99
Figura 3. 32. Formación de carbamatos en aminas densamente ancladas.....	100
Figura 3. 33. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte STEA después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.....	100
Figura 3. 34. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado MCM-41.....	103
Figura 3. 35. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado SBA-15.....	104
Figura 3. 36. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte modificado MEDA-3.0.....	105
Figura 3. 37. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte modificado MDI-0.14.....	106
Figura 3. 38. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte modificado MTEA-1.16.....	107
Figura 3. 39. Pérdida de peso por efecto de la temperatura de la serie de adsorbentes del soporte MCM-41.....	108
Figura 3. 40. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado SEDA-3.0.....	109
Figura 3. 41. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado SDI.....	110
Figura 3. 42. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado STEA-1.16.....	111
Figura 3. 43. Pérdida de peso por efecto de la temperatura de la serie de adsorbentes del soporte SBA-15.....	111
Figura 3. 44. Ciclo de adsorción/desorción de CO_2 de los materiales funcionalizados con la amina secundaria EDA y la amina terciaria TEA obtenido con la mezcla gaseosa al 9.99 % de CO_2 y 1.99% de SO_2 en balance de N_2 a 45°C y 1atm.....	114
Figura 3. 45. Capacidad de adsorción de CO_2 de los materiales funcionalizados con la amina secundaria EDA y la amina terciaria TEA obtenida a 45 °C y 1atm.....	115
Figura 3. 46. Patrones de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 con el ligando organico $\text{NH}_2\text{-BDC}$ modificando el ión metálico: Zn(II), Cu(II) y Ni(II).....	118
Figura 3. 47. a) Optimización geométrica del IRMOF-3, b) Deslocalización de energía hacia los orbitales HOMO de 1)IRMOF-1 y 2)IRMOF-3.....	119

Figura 3. 48. Patrones de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 con el ligando organico BDC modificando el ión metálico: Ni (II), Zn(II) y Cu(II).....	120
Figura 3. 49. Patrones de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 con el ligando organico (OH) ₂ -BDC modificando el ión metálico: Ni (II), Zn(II) y Cu(II)	122
Figura 3. 50. Patrón de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Zn(II).....	123
Figura 3. 51. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Zn(II).....	125
Figura 3. 52. Patrones de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Cu(II)	126
Figura 3. 53. Micrografías SEM de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Cu(II).....	127
Figura 3. 54. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Cu(II).	128
Figura 3. 55. Patrón de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Ni(II).....	129
Figura 3. 56. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Ni(II).	130
Figura 3. 57. Micrografías de SEM de los materiales tipo IRMOF-3 sintetizados con el ligandos orgánico NH ₂ -BDC en presencia del ion metálico Ni (II).....	130
Figura 3. 58. Representación esquemática de la función de agente pilareante del DABCO unido a una capa de IRMOF-3.....	131
Figura 3. 59. Patrón de DRX de los materiales tipo IRMOF-3-N9 adicionando el agente pilareante DABCO con el ión metálico Cu(II).....	132
Figura 3. 60. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3-N9 adicionando el agente pilareante DABCO con el ión metálico Cu(II).....	132
Figura 3. 61. Patrón de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 adicionando 0.2 g del agente pilareante DABCO con los iones metálicos Cu(II), Zn(II) y Ni(II)	133
Figura 3. 62. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3: -N12, -N11 y -N9 adicionando el agente pilareante DABCO a la concentración más alta (0.2g).....	134
Figura 3. 63. Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ a 77K del material IRMOF-3-N12: con NH ₂ -BDC como ligando orgánico y Zn (II) como ion metálico.	135
Figura 3. 64. Isoterma de adsorción/desorción de CO ₂ a 45 C del material IRMOF-3-N12	136
Figura 3. 65. Isoterma de adsorción/desorción de CO ₂ a 45 C del material IRMOF-3-N12	137
Figura 3. 66. Comparación de la capacidad de adsorción de CO ₂ de los diferentes materiales sintetizados. ..	139
Figura 3. 67. Purificación de gases mediante el diseño PSA de ciclo rápido.	140

RESUMEN

Estableciendo las condiciones de síntesis de los materiales mesoporosos de sílice MCM-41 y SBA-15 funcionalizados con grupos amino y de nuevas estructuras de los materiales tipo MOF (metal-organic framework), mediante la modificación de iones metálicos (Zn, Cu, Ni y Cr) y de ligandos orgánicos (BDC, NH₂-BDC y OH-BDC) se obtuvieron un amplio número de materiales con distintas propiedades, caracterizadas mediante técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y experimentos de adsorción-desorción de N₂. Estos materiales fueron evaluados en términos de la capacidad de adsorción de gases ácidos y de parámetros como la cinética de adsorción-desorción, el potencial de aplicación, estabilidad térmica y regenerabilidad.

Los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 modificados con la amina terciaria (trietanolamina: TEA) y los materiales tipo MOF sintetizados con el ligando orgánico 2-amino-tereftálico (NH₂-BDC) formaron sólidos adsorbentes prometedores para la separación entre el CO₂ y el SO₂ de la mezcla gaseosa de estudio, presentando capacidades de adsorción superiores al adsorbente convencional utilizado a escala industrial la zeolita 13X, con la ventaja de poder regenerarse a temperatura ambiente mediante el principio de cambio de presión (PSA) y exhibiendo estabilidad para la aplicación en procesos cíclicos. Colocando a los adsorbentes mesoporosos y del tipo MOF como una alternativa potencialmente válida para la captura de CO₂ que en colaboración con otras operaciones ya clásicas pueda contribuir en la lucha por mitigar las emisiones de CO₂ y de SO₂ procedentes de las centrales termoeléctricas.



GLOSARIO DE TÉRMINOS

- BDC: Ácido tereftálico.
CG-MS: Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas
CHCl₃: Cloroformo
CAC: Captación y almacenamiento de dióxido de carbono
CO: Monóxido de carbono
CO₂: Dióxido de carbono
CSA: Regeneración por cambio de concentración (Concentration Swing Adsorption)
CTAB: Bromuro de cetilamonio
DABCO: 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano
DI: 3-[2-aminoetilamino] propilmetildimetoxisilano
DMF: N, N-dimetilformamida
DRX: Difracción de rayos X de polvos
DTA: Análisis térmico diferencial (Differential thermal analysis)
EDA: N-[3-(trimetoxisilil)propil] etilendiamina
FT-IR: Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
IPCC: Panel Intergubernamental del Cambio Climático
IRMOF: Material metal-orgánico con estructura isoreticular característica.
MCM-41: Material mesoporoso ordenado de sílice (Mobil Crystalline Material)
MOF: Materiales metal-orgánicos (metal-organic framework)
N₂: Nitrógeno
NH₂-BDC: Acido 2-amino-tereftálico
NO: óxido nitroso
OH-BDC: Ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico
PSA: Regeneración por cambio de presión (Pressure Swing Adsorption)
PST: Partículas suspendidas totales
SBA-15: Material mesoporo nanoestructurado de simetría hexagonal (Santa Barbara Amorphous)
SBU: Unidades estructurales secundarias
SEM: Microscopia electrónica de barrido (Scanning electron microscopy)
SO₂: Dióxido de azufre
TEA: Trietanolamina
TEM: Microscopia electrónica de transmisión (Transmission electron microscopy)
TGA: Análisis termogravimétrico (Thermal gravimetric analysis)
TMAOH: Hidróxido de tetrametilamonio
TSA: Regeneración por cambio de temperatura (Temperature Swing Adsorption)

INTRODUCCIÓN

Las centrales térmicas de generación de electricidad representan la fuente fija emisora más grande de CO₂ [Stringer *et al*, 2001]. La captura directa de CO₂ concentrado en fuente es técnicamente factible y podría ser rentable para secuestrarlo del resto de gases. Dependiendo de las condiciones de funcionamiento y el tipo de carbón quemado, la concentración de CO₂ en el gas de conducto de una central termoeléctrica varía de 10 a 15 %, el de NO de 1500 a 2500 ppm, y el de SO₂ de 500 a 2000 ppm [Palmer *et al*, 2007]. A nivel mundial, las emisiones de NO son removidas mediante reducción catalítica selectiva, mientras que el SO₂ es capturado en los lavadores mediante cal, y el CO₂ es emitido a la atmósfera [Kang y Chang, 2003; Islas *et al*, 2005].

Las emisiones a la atmósfera de SO₂, como consecuencia de la producción de energía a partir de carbón y de otros combustibles fósiles, tienen un grave impacto al estar relacionadas con la nociva “lluvia ácida”, de esta manera el sector electricidad es el responsable del 75% de las emisiones nacionales de SO₂ para el año 2002 [INE-SEMARNAT, 2006]. Esto ha motivado la implantación de diversos procesos para reducir la concentración de estos contaminantes en las corrientes gaseosas emitidas por las fuentes estacionarias responsables de las emisiones [Sargent, 2003; López *et al*, 2005].

Es en el sector eléctrico donde convergen todas las fuentes primarias de energía, y es ahí donde existe el potencial para una diversificación temprana, tendiente a una significativa reducción en la emisión de gases de efecto invernadero y en la dependencia de México en los hidrocarburos.

La preocupación sobre el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera está directamente ligada a los cambios globales del clima, esto ha conducido a extensas investigaciones a fin de limitar las emisiones de gases de efecto invernadero [Birbira *et al*, 2002; Hodgson, 2004]. El retiro de CO₂ de los gases de combustión de conducto de centrales termoeléctricas, comúnmente es logrado por enfriado y presurización de los gases de combustión o por quimisorción de los vapores en una solución acuosa de aminas, ambas tecnologías elevan el costo de energía por más de 70 % [Riahi *et al*, 2003]. Otros métodos están basados en la quimisorción de CO₂ sobre superficies de óxidos metálicos o en la adsorción dentro de silicatos porosos, carbón activado, y en el uso de membranas.

Los métodos de fisisorción para la captura y separación de CO₂ incluyen el empleo de adsorbentes sólidos mediante, gradientes en presión (PSA), temperatura (TSA) y concentración (CSA), logrando un proceso reversible. Para hacer de la adsorción un proceso de separación competitivo a largo plazo en el retiro CO₂, ésta deberá combinar dos rasgos: (i) una estructura periódica adecuada con una liberación totalmente reversible y (ii) una flexibilidad para funcionalizar la superficie ajustando el nivel molecular para optimizar las capacidades de respuesta.

Tomando en cuenta estos requerimientos se ha implementado el uso de nuevos materiales: de tipo mesoporos, y de tipo MOF (metal-organic framework), ya que estos materiales presentan altas capacidades de adsorción en un intervalo amplio de temperaturas, al poseer grandes áreas superficiales y diámetros de poro adecuados, además de ser regenerables. Por lo cual, estos materiales tienen un mayor volumen de captura en comparación con otros materiales y actualmente son tema de investigación a nivel mundial [Kim *et al*, 2005; Xu *et al*, 2005;]

Los materiales mesoestructurados de sílice SBA-15 y MCM-41, han mostrado propiedades estructurales y mecánicas adecuadas; al ser estables en condiciones ácidas, básicas e hidrotérmicas, con áreas específicas relativamente altas y tamaños de poro uniformes ajustables a las condiciones de síntesis, proporcionando un mayor espacio para la modificación superficial. [Franchi *et al*, 2005; Rajest *et al*, 2005; Liu, 2007; Harlick, 2007]. Injertando diferentes grupos amino en ambos soportes se plantea una opción económicamente posible para obtener materiales adsorbentes con potencial eficiencia en la captura de CO₂ y SO₂ de corrientes de gaseosas.

Los materiales tipo MOF, son materiales interesantes para el estudio de procesos de adsorción debido a que son altamente cristalinos y su tamaño de poro varía en un amplio intervalo. Actualmente se investiga desde el punto de vista tecnológico y ambiental, tanto química como estructuralmente, ya que se utilizan en procesos de separación, catálisis y almacenamiento de gases. Estas estructuras representan una clase de los materiales microporosos que ofrecen ventajas para el almacenamiento de CO₂: estructuras ordenadas, alta estabilidad térmica, funcionalidad química ajustable, extra-alta porosidad, y la posibilidad de sintetizar cientos de estructuras cristalinas mediante modificaciones en las condiciones de síntesis.

El marco inicial de este trabajo de investigación se enfocó en el desarrollo de materiales mesoporosos con alta capacidad de adsorción de gases ácidos, mediante el injerto de un grupo funcional amino sobre la superficie de los materiales SBA-15 y MCM-41 [Harlick y Sayari, 2007; Liu *et al*, 2007]. La segunda etapa de este proyecto se realizó en colaboración con el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA) de la Universidad Rey Juan Carlos; en donde el interés fundamental fue la síntesis de los materiales tipo MOF enfocados en la captura y almacenamiento de CO₂ proveniente de las corrientes gaseosas de chimenea de centrales termoeléctricas.

Los materiales tipo MOF al contrario de los mesoestructurados no necesitan agentes directores de la estructura de naturaleza orgánica o inorgánica, ya que el propio disolvente y las condiciones de preparación (precursor metálico, ligando orgánico, temperatura y pH) actúan como agentes directores de la estructura. Por ello en este caso el interés particular fue mostrar el efecto de utilizar diversos iones metálicos, diferentes ligandos orgánicos y un agente pilareante posibilitando la obtención de un gran número de nuevos MOF's con el objetivo de maximizar su potencial de adsorción de CO₂ en las condiciones de salida de los gases de chimenea de una central eléctrica.

La caracterización de cada uno de los materiales sintetizados se realizó mediante técnicas muy diversas, tales como: difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopia FT-IR, análisis termogravimétricos (TGA), microscopia electrónica de transmisión (TEM), microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis textural (adsorción-desorción de N₂), y un ensayo de adsorción de CO₂ para evaluar la aplicabilidad de los materiales.

Este trabajo se encuentra estructurado en tres capítulos, conclusiones y apéndices.

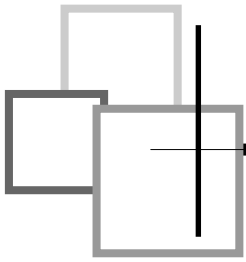
El primer capítulo contiene los fundamentos necesarios para comprender los temas en los que se encuentra enmarcado este trabajo de investigación. Primeramente, se analiza el problema ambiental al cual se pretende dar una solución alternativa. Enseguida, se revisa las tecnologías existentes para la remoción de CO₂ y de SO₂, analizando los inconvenientes que tienen, y atendiendo a los requerimientos para que el proceso de separación sea utilizado con fines prácticos. Finalmente, se expone las características que hacen de los materiales nanoestructurados una opción viable para la adsorción, mostrando el estado de avance de las investigaciones realizadas por investigadores interesados en este tema.



El segundo capítulo contiene la Metodología Experimental utilizada en el presente trabajo. Se describen las técnicas analíticas utilizadas y los procedimientos de síntesis y prueba de los diferentes materiales estudiados.

El tercer capítulo (“Resultados y Discusión”) contiene los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental los cuales se discuten a la luz de los fundamentos.

En “Conclusiones y Perspectivas”, se incluyen las conclusiones obtenidas, así mismo, contiene una discusión sobre las perspectivas y recomendaciones generadas a partir de esta investigación.



Objetivo principal:

Sintetizar materiales adsorbentes mesoporosos y del tipo MOF y evaluar su efectividad para la captura y separación de gases ácidos a una concentración simulada de salida de los gases de chimenea de una central termoeléctrica, con el fin de contribuir a encontrar soluciones de mitigación de las emisiones de CO₂ procedentes de este sector industrial.

Para cumplir este objetivo en la presente investigación se han fijado diferentes objetivos específicos:

- Sintetizar materiales mesoporosos de sílice del tipo MCM-41 y SBA-15 que tengan diferentes contenidos y tipos de grupos amino.
- Sintetizar materiales del tipo MOF's, con variaciones en el ligando orgánico y en el metal de coordinación.
- Estudiar el efecto de la introducción de un agente pilareante, en las propiedades morfológicas, texturales y de adsorción de los materiales tipo MOF.
- Realizar la caracterización básica de cada uno de los materiales sintetizados, mediante las técnicas de DRX, Área BET y TGA.
- Evaluar la eficiencia de remoción de CO₂ y de SO₂ a nivel laboratorio de una corriente gaseosa de composición simulada a la emitida por una central termoeléctrica (9.99% CO₂, 1.99% SO₂ en balance de N₂).
- Evaluar la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados bajo diferentes condiciones de flujo a temperatura ambiente.
- Observar si el proceso de adsorción/desorción permite una regeneración de los materiales, mediante el principio PSA (oscilación de presión).

Hipótesis

“La síntesis de materiales mesoporosos SBA-15 y MCM-41 y del tipo MOF permitirá obtener adsorbentes con propiedades estructurales y texturales adecuadas para capturar y remover al CO₂ de una mezcla sintética con SO₂/N₂, superando al adsorbente convencional utilizado a escala industrial la zeolita 13X”.

Capítulo 1 .Fundamentos

1.1 EMISIONES POR GENERACIÓN DE ENERGÍA

La energía eléctrica es, sin duda, un bien básico sin el que no se podría comprender la civilización moderna. La energía eléctrica confiere indudables beneficios en la calidad de vida y su consumo está estrechamente vinculado al desarrollo y la prosperidad de una región, sin embargo, el costo que hay que pagar por un bien tan preciado no es gratuito. Las centrales termoeléctricas convencionales contribuyen, de forma muy importante, con las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) que es un gas de efecto invernadero, además de las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x) precursores de la “lluvia ácida” y de otros contaminantes como el monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y partículas suspendidas totales (PST). Así pues, el sector energía enfrenta retos importantes para lograr el abatimiento de sus emisiones, para cumplir con los niveles máximos permisibles de emisión de la norma de calidad del aire “NOM-085-ECOL-1994” y minimizar las emisiones de CO_2 .

El crecimiento medio anual del consumo mundial de energía primaria fue del orden de 1,4% anual durante el período 1990–2004, siendo los combustibles fósiles los principales abastecedores de dichas necesidades energéticas, como se muestra en la Figura 1.1 [IPCC, 2005].

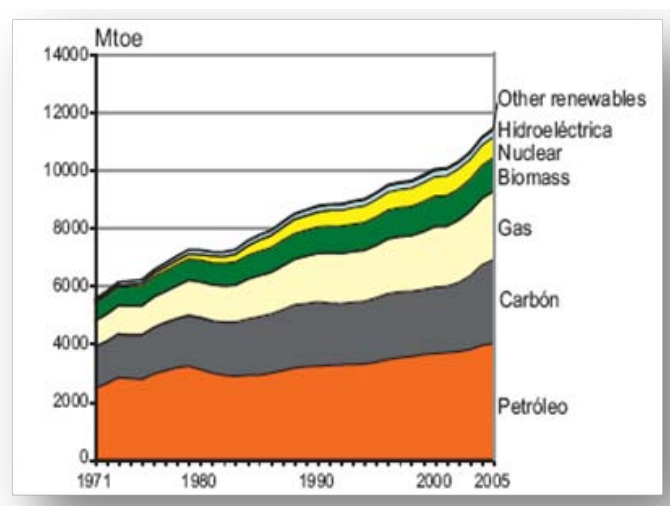


Figura 1. 1. Consumo mundial de energía primaria por tipo de combustible [Gráfico 4.5 IPCC, 2005].

El objetivo primario en una estación termoeléctrica convencional es quemar el combustible fósil, ya sea crudo, carbón o gas, tan eficientemente como sea posible, para obtener la cantidad máxima de energía. El diseño adecuado de los hornos, permite una eficiencia de conversión de la energía química del combustible a energía calorífica muy elevada (generalmente mayor al 90%). Sin embargo, la ineficiencia de conversión del calor a electricidad a través de la turbina de vapor, da como resultado una eficiencia de conversión global de las plantas de energía eléctrica de tan solo el 30 al 40% [Roberts *et al.*, 1990].

Como consecuencia de ello las emisiones atmosféricas de una planta termoeléctrica son gases derivados de la combustión de los principales elementos que se encuentran en los combustibles fósiles, como vapor de agua, CO₂, SO₂ y algo de NO. En la tabla 1.1 se puede observar las emisiones de una planta de energía eléctrica que emplea carbón [Hammond, 2000].

Tabla 1.1 .Composición química de las emisiones de chimenea de una carboeléctrica (2000 MW). (Concentración en por ciento (%), partes por millón (ppm), o partes por billón (ppb) en volumen

Aire (oxígeno agotado)	~80%
H ₂ O	~4.5%
CO ₂	~12%
CO	40 (max. 1000) ppm
SO ₂	1000-1700 ppm
SO ₃	1-5 ppm
NO	400-600 ppm
NO ₂	~20 ppm
N ₂ O	~40 ppm
HCl	250 ppm
HF	<20 ppm
Material particulado	<115 mg m ⁻³
Hg (gaseoso)	2ppb

A nivel mundial hay una amplia experiencia en la generación de electricidad a partir del carbón. Esta tecnología posee una elevada fiabilidad de operación y permiten conseguir elevados grados de combustión y rendimientos aceptables. Sin embargo, si no se toman medidas correctoras se genera una gran cantidad de contaminantes, incluyendo SO₂, NO_x, partículas y metales pesados, que producen un impacto negativo al medioambiente.

En México, las centrales eléctricas convencionales, generan el 45.57 % de electricidad [SENER, 2008], y la mayoría de estas instalaciones consumen combustóleo, combustible que produce importantes emisiones de SO₂, NO_x y partículas suspendidas. En el año 2004, las emisiones por generación de electricidad y suministro de calefacción ascendieron a 12,7 GtCO₂-eq/año (26% del total de emisiones), incluidas 2,2 GtCO₂-eq/año del CH₄. A pesar de ello, el sector de la electricidad tiene un potencial de mitigación importante ya que utiliza una amplia gama de tecnologías.

Ninguna opción tecnológica proporciona por sí sola, todas las reducciones de emisiones necesarias para lograr la estabilización de los gases de efecto invernadero, por ello se requieren una serie de medidas de mitigación. Una solución técnica para combatir las emisiones de CO₂ es remover el gas desde la chimenea de una estación termoeléctrica, involucrando la creación de los diferentes esquemas para la disposición del CO₂ removido con la finalidad de que no regrese a la atmósfera. De esta manera, la captura y el secuestro del CO₂, unido a otras medidas de mitigación como la mejora del rendimiento energético, control del crecimiento de la demanda, utilización de fuentes renovables y cambio del combustible, podría suponer una reducción importante de las emisiones de gases de efecto invernadero.

De acuerdo al informe especial presentado en 2005 por el IPCC sobre la “Captación y almacenamiento de Dióxido de Carbono (CAC)”. Lo más factible sería que la CAC se aplique en fuentes puntuales de CO₂ de grandes dimensiones, como las centrales termoeléctricas o los grandes procesos industriales (Tabla 1.2). Algunas de esas fuentes podrían suministrar combustible descarbonatado, como el hidrógeno, a los sectores del transporte, la industria y la construcción, y reducir, así, las emisiones de esas fuentes distribuidas.

Tabla 1.2 Perfil por procesos o actividades industriales de las grandes fuentes estacionarias de CO₂ de todo el mundo con emisiones de más de 0,1 Mt de CO₂ al año.

PROCESO	NÚM. DE FUENTES	EMISIONES (MtCO ₂ /año)
<i>Combustibles fósiles</i>		
Energía	4942	10 539
Producción de cemento	1175	932
Refinerías	638	798
Industria siderúrgica	269	646
Industria petroquímica	470	379
Refinamiento de petróleo y gas	ND	50
<i>Otras fuentes</i>	90	33
Biomasa		
Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7887	13 468

La CAC requiere el uso de diferentes tecnologías, primero, para recoger y concentrar el CO_2 producido en las fuentes industriales y relacionadas con la energía, transportarlo a un lugar de almacenamiento apropiado y, entonces, almacenarlo aislándolo de la atmósfera durante un largo período de tiempo. La figura 1.2 ilustra los tres componentes principales del proceso de CAC: *captación*, *transporte* y *almacenamiento*. En la actualidad, los tres componentes forman parte de operaciones industriales, si bien, en su mayor parte, para fines distintos del almacenamiento de CO_2 . La fase de captación requiere la separación del CO_2 de otros productos gaseosos. Para los procesos de quema de combustible como los efectuados en las centrales termoeléctricas, pueden utilizarse tecnologías de separación a fin de captar el CO_2 después de la combustión o para descarbonatar el combustible antes de su combustión.

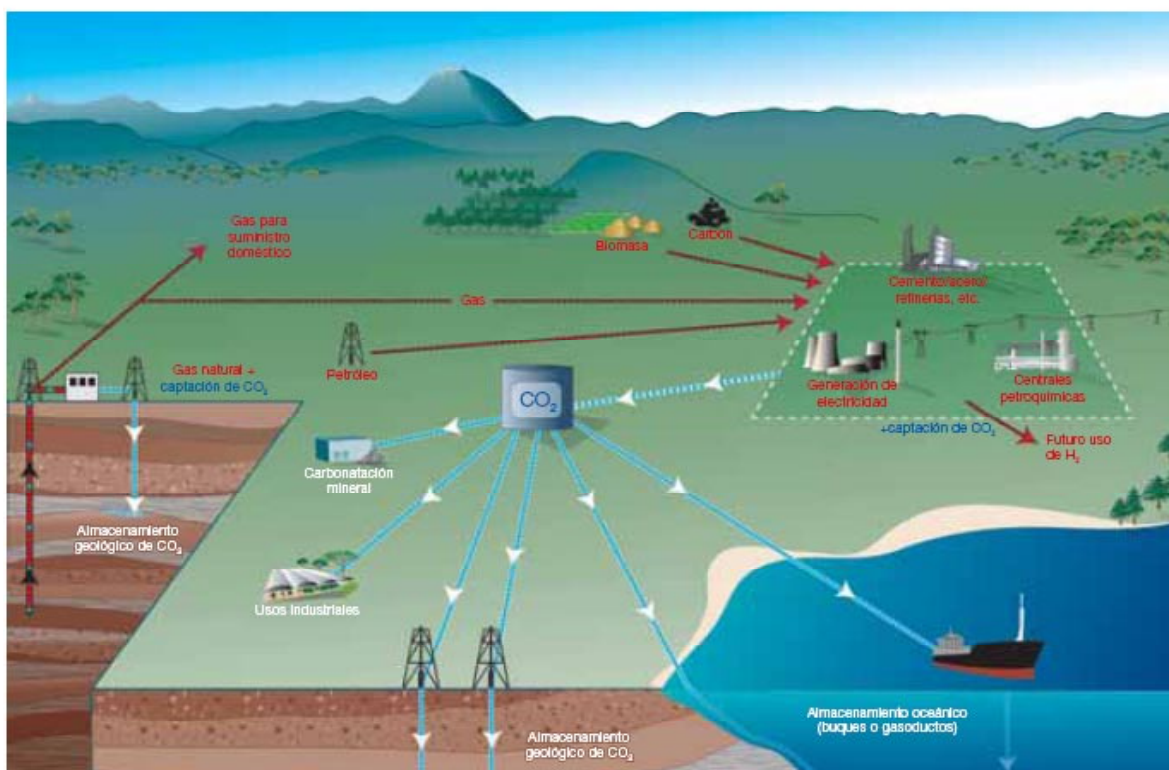


Figura 1.1. Diagrama esquemático de los posibles sistemas de CAC. En él se indican las fuentes para las que la CAC podría ser de utilidad, así como las opciones de transporte y almacenamiento del CO_2 [Retomado de CO_2CRC , 2005].

De acuerdo a lo anterior, la captura directa en fuente de CO_2 concentrado es técnicamente factible y podría ser rentable para secuestrar al CO_2 . Dependiendo de las condiciones de funcionamiento y el tipo de carbón quemado, la concentración de CO_2 en el gas de conducto de una central termoeléctrica varía del 10 a 15 %, el de NO de 1500 a 2500 ppm, y el de SO_2 de 500 a 2000 ppm [Islas *et al*, 2005]. Actualmente, en el sector eléctrico mexicano las emisiones de NO son removidas mediante reducción

catalítica selectiva, mientras que el SO_2 es capturado en los lavadores mediante cal, y el CO_2 es emitido a la atmósfera [Kang *et al.*, 2003; Palmer *et al.*, 2007], es por ello que el desarrollo de tecnologías de captación para centrales termoeléctricas y otros procesos industriales a gran escala constituyen el desafío actual para la reducción de estos contaminantes atmosféricos.

1.2 PROBLEMÁTICA ESPECÍFICA DEL CO_2

El calentamiento global ocurre cuando aumenta la concentración atmosférica de ciertos gases conocidos como gases que producen el efecto invernadero, a causa de las actividades humanas e industriales. El más abundante de estos gases es el dióxido de carbono (CO_2), liberado en la atmósfera como un producto derivado del uso de combustibles fósiles; deforestaciones e incendios forestales [IPCC, 2007].

La emisión de CO_2 se ha incrementado sensiblemente en todo el mundo, y sus efectos tienen que ver con el aumento global de la temperatura (calentamiento global) como lo afirma el Grupo Intergubernamental de expertos sobre el Cambio Climático, en el cuarto informe de evaluación aprobado en Febrero-2007, indicando que el calentamiento global es inequívoco y se atribuye a la acción del hombre con una probabilidad superior al 90% [IPCC, 2007].

Desde los inicios de la revolución industrial, las concentraciones atmosféricas de CO_2 se han incrementado casi un 30%, las de CH_4 han aumentado más del doble y las de NO han aumentado alrededor de un 15%. Estos incrementos han acrecentado la capacidad de la atmósfera terrestre para captar calor. Aunque los océanos y las plantas capturan grandes cantidades de CO_2 , su capacidad se ha visto rebasada por las emisiones. Debido a lo anterior, cada año, se incrementa la cantidad atmosférica acumulada de gases que producen el efecto invernadero, acelerándose así el calentamiento global. En los últimos cien años, el consumo mundial de energía se ha incrementado notablemente. Por lo menos el 70% de la energía es consumida por los países desarrollados, y el 78% de esa energía proviene de combustibles fósiles.

En el caso de México y de acuerdo con el Instituto Nacional de Ecología (INE) en su documento “México ante el cambio climático”, en términos de emisiones de CO_2 , México ocupa el lugar 14,

representado el 6.27 % de las emisiones totales a nivel mundial. Como se muestra en la Figura 1.3 el sector energético es el que contribuye en mayor cantidad emitiendo 61 % del CO₂.

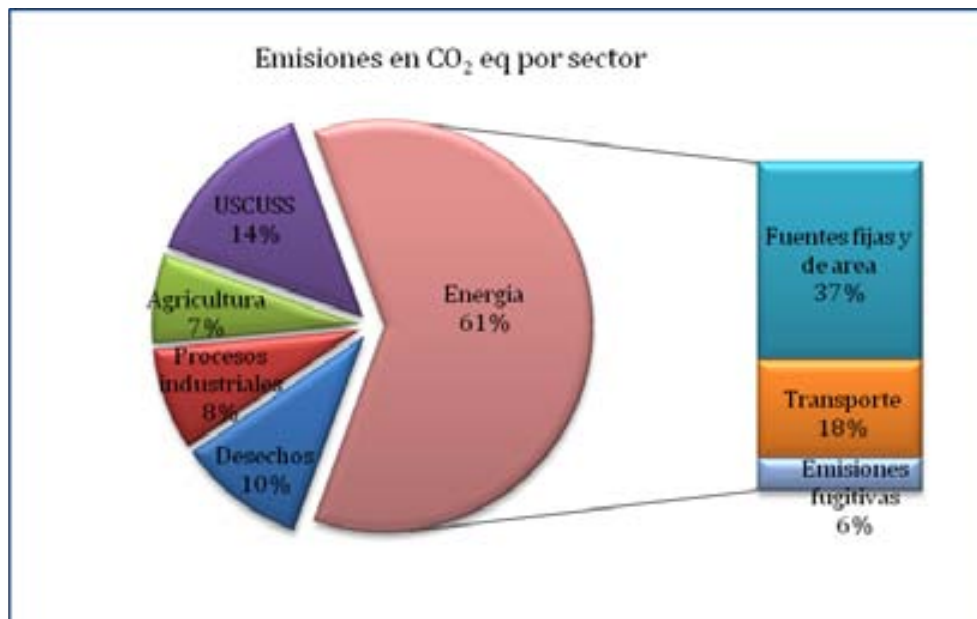


Figura 1.2. Emisiones de CO₂ por sector [INE, 2004]

En particular y dentro de esta categoría de emisión, el consumo de combustibles fósiles es la principal fuente de emisiones de CO₂ en el país, ya que contribuye en promedio con 82% de las emisiones totales de cada año (figura 1.4).

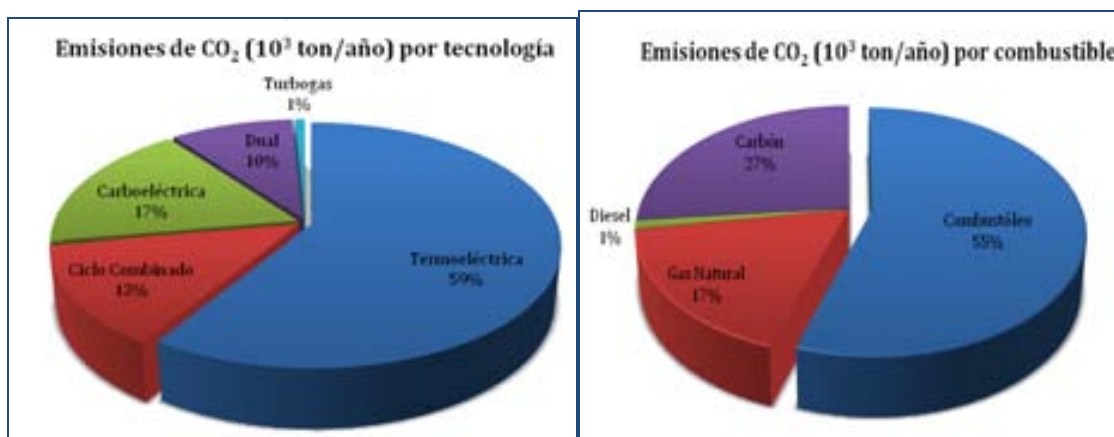


Figura 1.3. Emisiones de CO₂ del sector eléctrico mexicano del 2005 por tecnología y por uso de combustible.

1.3 PROBLEMÁTICA ESPECÍFICA DEL SO₂

Las emisiones de SO₂ en México son un problema claramente de fuente estacionaria, ya que el 66 % del SO₂ proviene de centrales térmicas de carbón o combustibles líquidos, mientras que el 24 % proviene de otras industrias productoras de su propia energía que utilizan combustibles fósiles. El 7% proviene de las refinerías de petróleo y sólo el 3% tiene origen en el transporte [López *et al.*, 2005].

De acuerdo a la EPA (Environmental Protection Agency) el SO₂ es un contaminante criterio, estableciendo su norma primaria en 365 µg/m³ para proteger la salud humana con un “margen adecuado de seguridad”. Aunque los compuestos de azufre, son especies de vida corta en la atmósfera, están sujetos a transformaciones químicas, lavados, deposición en seco, e inducción a problemas de lluvia ácida ya que el SO₂ reacciona con la humedad de la atmósfera para formar ácido sulfúrico (H₂SO₄). Si bien la lluvia ácida, no ocasiona efectos directos en la salud humana, puede provocar efectos indirectos debido a que la acidificación de suelos, bosques, ríos y lagos, puede disolver metales y sustancias tóxicas que son transportados hacia los sistemas de agua potable [López *et al.*, 2005]. La lluvia ácida acelera la corrosión en materiales de construcción y pinturas, ocasionando un daño irreparable en los edificios, monumentos y esculturas que constituyen el patrimonio histórico y cultural, lo que hace necesario su abatimiento.

La principal fuente global de azufre antropogénico en el sector eléctrico mexicano (SEM) está relacionada con un uso importante de combustóleo y carbón (figura 1.5) con contenidos de azufre elevados (de 3.3 a 3.9 % y 1% respectivamente), traduciéndose en el año 2002 en 1,558,000 toneladas de emisiones de SO₂, representando el 55% del total a nivel nacional [Miller, P. *et al.* 2004]. Por ello las emisiones de SO₂ provenientes del uso de combustóleo y carbón en la generación eléctrica han sido asociadas por numerosos estudios [Markandya, 1996; Pawlowski, 1997; Flues, *et al.*, 2002; Driscoll, *et al.*, 2003] como responsables de importantes daños a la salud y en ecosistemas acuáticos y forestales debido a la acidificación de suelos y lagos.

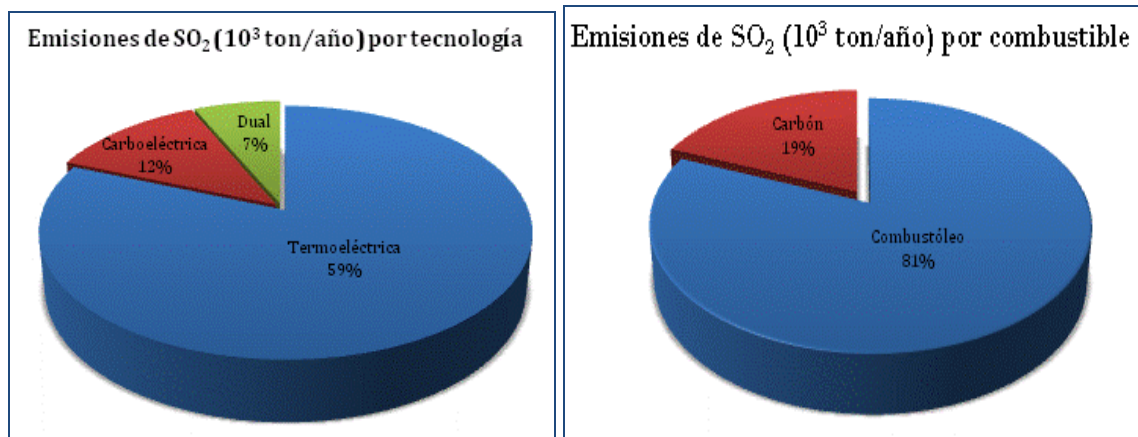


Figura 1.4. Emisiones de SO₂ del SEM del 2005 por tecnología y por uso de combustible.

En efecto, en el año 2007, la generación eléctrica basada en hidrocarburos representó el 90% el total. De acuerdo con el informe de Operación de la CFE, la producción bruta de electricidad total fue de 492.6 TWh, de los cuales el 44.5 % (219 TWh) provino de plantas que utilizan combustóleo y carbón (ver detalles en el Anexo I). El uso de tales combustibles en la generación eléctrica en México representó el 75% de emisiones de SO₂ del total a nivel nacional [INE-SEMARNAT, 2006].

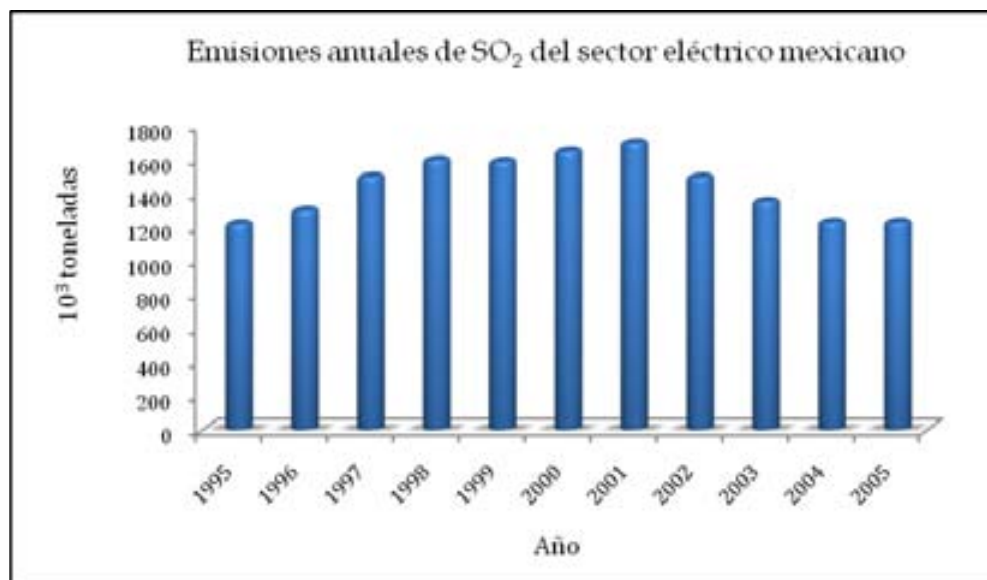


Figura 1.5. Emisiones de SO₂ en el SEM, 1995-2005. Fuente: SENER (2006).

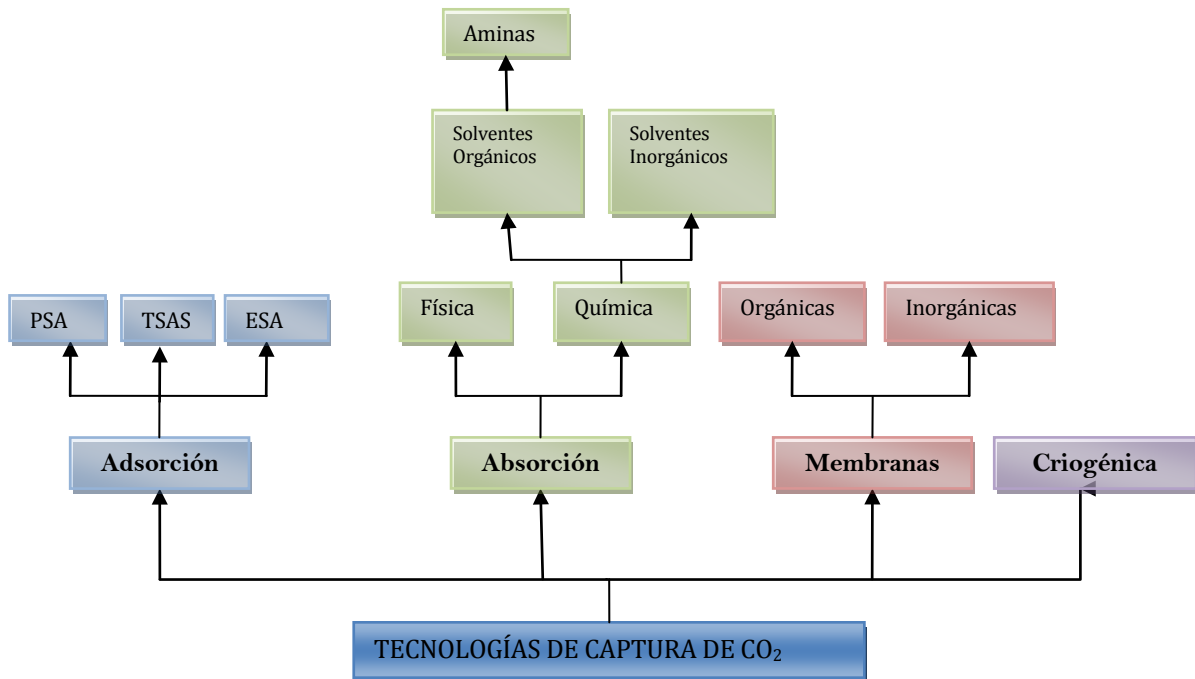
Aunque el dióxido de azufre no es un gas de efecto invernadero, hace contribuciones al balance de la radiación en la tierra. Ante la presencia de nubes, el SO_2 atmosférico es disuelto en las gotas de agua y forma ácido sulfúrico acuoso (H_2SO_4). Estas nubes observadas desde el espacio se aprecian más brillantes que las nubes naturales, lo que hace pensar que ellas están reflejando mayor radiación solar que las naturales. Este proceso es llamado *brillantes nubosa* y reduce la cantidad de energía solar que penetra a la tierra/ atmósfera/ sistema oceánico, contribuyendo así al enfriamiento del planeta. El resultado neto de la combustión completa de fósiles de azufre en la atmósfera (principalmente carbón) es la inducida por emisión de CO_2 al calentamiento global y la emitida por SO_2 al enfriamiento global [Miller, 1992].

1.4 TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE CO_2

El tratamiento de algunas corrientes gaseosas ácidas (purificación del gas natural “ácido”, eliminación de H_2S , CO_2 , etc), se rige por principios similares a los que se necesitan en la manipulación de humos de combustión, este conocimiento es extrapolado a la extracción de CO_2 del resto de los gases de chimenea, tomando en cuenta las correcciones de escala. En la actualidad los procesos de separación de CO_2 a gran escala tienden a ser relativamente caros e ineficaces energéticamente en relación al punto de control. Es por ello que existe una intensa actividad de investigación en todo el mundo para desarrollar nuevos procesos que permitan la separación de CO_2 de una forma más competitiva y eficaz [Rao, 2002; Simberk, 2002; Rubin *et al*, 2006].

El primer paso en la captura de CO_2 es su separación y remoción del flujo de gases producidos durante el proceso de combustión, ya que contiene altas concentraciones de agua, oxígeno y nitrógeno, así como SO_2 . La separación de CO_2 se debe considerar en amplios intervalos de temperaturas, sin excluir las altas temperaturas, ya que a estas temperaturas se genera el flujo de gases de combustión.

Las tecnologías utilizadas para el aislamiento de CO_2 de los gases de combustión, se pueden agrupar en cuatro grandes campos conforme a la naturaleza del principio que gobierna la separación como se muestra en la Figura 1.7:



PSA: Pressure Swing Adsorption; TSA: Temperature Swing Adsorption; ESA: Electrical Swing Adsorption.

Figura 1.6. Tecnologías para la reducción de CO_2

A continuación se resume de manera concisa sus principales características.

1.4.1 Absorción

Esta tecnología es utilizada actualmente en la industria química para obtener CO_2 puro, obviamente en escala muy reducida en comparación a la que sería preciso en el caso de los gases de combustión.

El proceso puede conducirse por tres vías diferentes:

1. Química
2. Física
3. Sistemas híbridos

Eligiendo una u otra según las características de la corriente original.

1.4.1.1. Absorción química

Este procedimiento es preferido cuando los gases están a baja presión, como suele ser el caso de las corrientes de combustión. El CO_2 reacciona con soluciones acuosas de *alcanolaminas*, incluyendo monoetanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA). La secuencia propuesta de las reacciones del sistema acuoso utilizando alcanolaminas primarias y secundarias es que éstas reaccionen con el CO_2 para formar carbamatos y carbonatos en solución acuosa [Hook, 1997].

Las reacciones implicadas son las siguientes:



La interacción entre una amina primaria y las moléculas ácidas de CO_2 produce la formación de un ión carbamato. Además, el agua puede también hidrolizar el carbamato produciendo bicarbonato y regenerando la amina libre; sin embargo, debido a la estabilidad del carbamato, esta reacción reversible no es fácilmente apreciable y para poder regenerar el absorbente se requiere elevar la temperatura para poder liberar el CO_2 .

La corriente gaseosa debe ser tratada previamente para eliminar SO_2 , O_2 y cenizas, que causarían, por diferentes motivos, fuertes problemas de operación. En la figura 1.8 se muestra el proceso típico, en esencia común a los tres procedimientos y sobre el ya existe una gran experiencia.

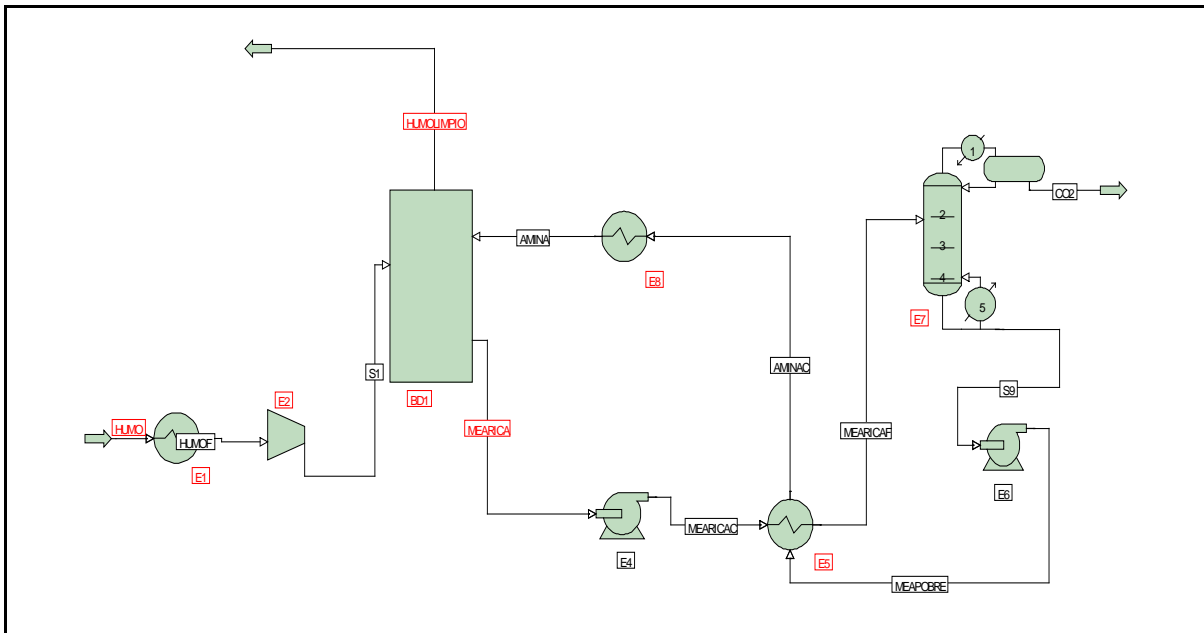


Figura 1.7. Diagrama del proceso típico de aminas acuosas para la absorción de CO₂ (Girbotol).

1.4.1.2. Absorción física

Más apropiado con gases que se encuentren a presión moderada o alta. El procedimiento operativo es esencialmente el mismo que el caso anterior. La diferencia estriba en que aquí, el CO₂ es físicamente disuelto a moderada temperatura en un medio apropiado. La separación del CO₂ se realiza por calentamiento y reducción de presión.

Disolventes típicos son el dimetil éter de polietilenglicol (Selexol) o metanol a baja presión (Rectisol).

1.4.1.3. Absorción híbrida

Menos extendida. Pretende combinar las mejores características de la absorción física y química. El proceso sigue las mismas pautas que los anteriores, pero utiliza disolventes/absorbentes específicos, por lo común mezcla de los productos utilizados en los dos sistemas simples.

1.4.2 Separación Criogénica

La separación criogénica no resulta una alternativa competitiva para la reducción de CO₂, debido a que necesita demasiada energía y parece ser demasiado cara; colocándola en un lugar restringido para uso de remoción de gases de áreas cerradas [Chang *et al*, 2003].

1.4.3 Membranas poliméricas

La separación por membranas poliméricas es un proceso que se basa en la permeabilidad que tiene el CO₂ a través de la membrana respecto a otros gases. Este proceso es eficiente para separación de CO₂ en corrientes gaseosas de volúmenes pequeños y concentraciones bajas [Veawab, 1999; Chakma, 1997]. Hoy en día la aplicación de membranas requiere que la permeabilidad sea mayor a la fecha no existen para uso a una escala industrial; ya que los gases de combustión tienen que ser enfriados antes de usar las membranas poliméricas. Además, su captura no es selectiva, por lo que se saturan muy rápidamente.

1.4.4 Adsorción

La adsorción utiliza la atracción selectiva que la superficie de algunos sólidos (adsorbentes) presenta hacia el CO₂. Conforme ha sido más evidente la contaminación por CO₂ se comenzaron a realizar los trabajos para la captura de CO₂ por medio de una adsorción con diferentes materiales tales como: zeolitas [Calleja *et al*, 1998; Siriwardane *et al*, 2001; Takamura *et al*, 2001], carbón activado [Z. Yong *et al*, 2001], mallas moleculares de carbón [F. Dong *et al*, 1999], arcillas pilareadas [Ding *et al*, 2000] y óxidos metálicos [Huang *et al*, 2001].

Sin embargo, la capacidad de adsorción en estos materiales no es lo suficientemente buena y son materiales no regenerables. Para que un adsorbente sea considerado como una alternativa en la captura de CO₂, deberá ser selectivo, con alta capacidad de adsorción y preferentemente debería manejarse a temperatura elevada, p.ej., por encima de la temperatura ambiente y hasta ~150 °C para gases de chimenea de centrales termoeléctricas.

Tomando en cuenta estas deficiencias se ha implementado el uso de nuevos materiales: de tipo mesoporos, y de tipo MOF. Ya que estos materiales presentan altas capacidades de adsorción en un intervalo amplio de temperaturas, al poseer grandes áreas superficiales y diámetros de poro adecuados, además de ser regenerables. Por lo cual, estos materiales tienen un mayor volumen de

captura en comparación con otros materiales y actualmente son tema de investigación a nivel mundial [Kim *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2005;] (figura 1.9).

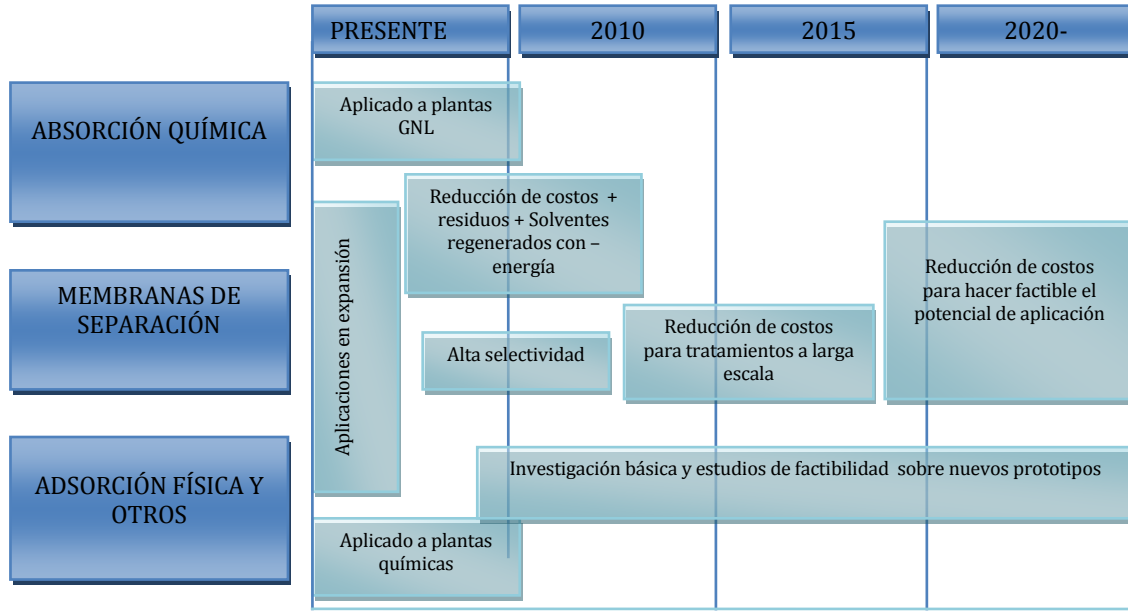


Figura 1.8 Proyección tecnológica de las opciones para el control y reducción de CO₂.

En los procesos industriales de adsorción se pueden diferenciar dos etapas: etapa de adsorción y etapa de desorción. En la mayoría de las instalaciones actuales estas etapas están claramente diferenciadas: es por ello que el lecho se encuentra en un primer ciclo para el proceso de adsorción, separando los componentes de la mezcla de alimentación y en el segundo ciclo el proceso de desorción, para recuperar la capacidad del adsorbente. En los últimos años se han desarrollado procesos simultáneos de adsorción-desorción, entre los que se pueden citar como ejemplos: PSA (Pressure Swing Adsorption), SORBEX y MOLEX.

Las ventajas que presenta la captura de CO₂ con sólidos respecto a métodos como la absorción física o química incluyen la minimización de los problemas de difusión con una textura porosa adecuada, la simplicidad del proceso al no tener que manejar un gran volumen de líquido de gran basicidad y mayor eficiencia energética, así como su facilidad de regeneración mediante ciclos de adsorción/desorción por cambio de presión.

1.5 TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE SO₂

Las técnicas de corrección de la contaminación por SO₂ consisten en la absorción del SO₂ de la corriente gaseosa utilizando cal o piedra caliza como absorbente, ya sea en disolución o en seco, para ser recuperado como sulfato. Si bien estos sistemas llevan funcionando en plantas de combustión de carbón desde los años 30 es a partir de la década de los 90 cuando el desarrollo tecnológico ha permitido optimizar el proceso para obtener eficiencias de remoción de SO₂ del 70 al 90%. En estos momentos se trabaja con el objetivo de alcanzar eficiencias del 95%.

Centrados en la combustión del carbón y debido a la gran atención puesta en el problema de la contaminación por SO₂, asegurada por las normas cada vez más rígidas de diferentes países sobre la calidad del aire, existen numerosas tecnologías operativas y una creciente inversión en investigación y desarrollo de alternativas más eficientes y rentables. Las tecnologías se dividen en tres categorías, dependiendo de su localización en el proceso de combustión [Song *et al*, 2001].

1.5.1 Reducción durante la precombustión

Abarca procesos físicos, como el simple lavado que elimina los compuestos más solubles como los sulfatos y los procesos químicos, donde se eliminan principalmente los compuestos orgánicos de azufre. En un proceso convencional se puede llegar a eliminar hasta un 50% del azufre pirítico y un 30% del azufre total.

1.5.2 Reducción durante la combustión

Comprenden fundamentalmente la utilización de un lecho fluidizado donde se queman partículas de carbón en un lecho móvil formado por partículas finas de dolomita o carbonato cálcico donde el SO₂ es retenido junto con la escoria como sulfato. Desde la década de los ochenta, las unidades comerciales trabajan a alta presión (1200-1500 kPa), obteniendo una mayor eficiencia en la combustión y utilizan dolomita en lugar del carbonato cálcico.

1.5.3 Reducción durante la postcombustión

Dentro de la tercera categoría, en los llamados procesos de desulfuración en la postcombustión, la mayoría de las tecnologías están basadas en la absorción del SO₂ a través de reacciones ácido-base

sobre diferentes materiales secos o húmedos. La inyección de dolomita o carbonato cálcico sin humedad da lugar a óxidos, sulfitos y sulfatos que son recolectados en precipitadores electrostáticos o ciclones. La eficiencia de estos procesos no supera el 50% en la eliminación de los óxidos de azufre y existe el problema adicional del aumento de cenizas volantes en la salida. En los llamados procesos húmedos se emplean hidróxidos, además del carbonato cálcico. Existe un problema importante en todo este tipo de procesos, ya que al oxidarse el sulfito precipitan sulfatos ácidos de eliminación difícil. El uso de hidróxido cálcico aumenta la eficiencia del proceso debido a la menor acidez generada en el medio, pero la cantidad de material de desecho es excesiva (por cada tonelada de carbón, son necesarios 200 kg de hidróxido de calcio). Existen otras tecnologías de absorción en medio acuoso que sustituyen el calcio por hidróxido de magnesio, donde el material desechable puede ser regenerado. Pero este proceso es excesivamente costoso debido al elevado aporte de energía necesario, por lo que se ha sustituido por el llamado proceso doble, donde se emplea, además de hidróxido sódico, el de calcio, material más barato que sirve para regenerar el primero a partir del sulfato sódico formado. Los últimos procesos presentan una eficiencia del 90% en la eliminación del SO_2 y cenizas volantes pero, aparte del inconveniente del escalado y la corrosión, el almacenamiento de los productos de reacción está llegando a ser un problema tan importante como el del SO_2 , debido a su elevada producción (se estima necesaria una tonelada de carbonato cálcico por cada cinco de carbón). El filtrado por acción del agua que se produce en los depósitos de las sales generadas aumenta la extensión de su acción contaminante.

Dentro de los procesos clasificados en postcombustión, en los últimos años se está estimulando el desarrollo de procesos donde se pueda reutilizar el agente adsorbente después de un paso de regeneración. En estos casos el producto es una corriente concentrada de SO_2 el cual por medio de otro tratamiento puede ser convertido a ácido sulfúrico o bien a azufre elemental. Es por ello que la evaluación de materiales de alta superficie, empleándose como adsorbentes o catalizadores (figura 1.10) surge como una nueva alternativa frente a la elevada generación de productos sin posibilidad de reutilización [Chiyoda, 1995] así como en la aplicación de la catálisis el cual presenta la ventaja de la obtención de subproductos que pueden ser empleados como materia prima en otros procesos industriales, ofreciendo en muchos casos eficiencias de remoción de óxidos de azufre superiores al 90%.

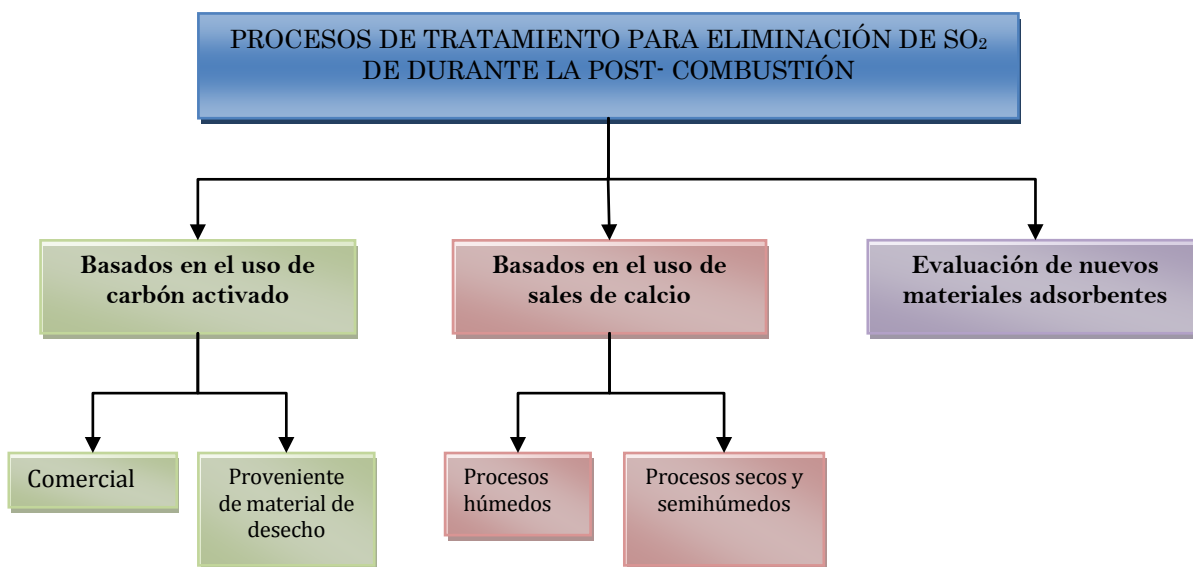


Figura 1.9 Diagrama general de los procesos de eliminación de SO_2 en la etapa de postcombustión.

En los efluentes gaseosos de unidades petroquímicas e industriales, las emisiones de SO_x a la atmósfera son controladas mediante el endulzamiento de los gases de combustión (gas “amargo”) basados en el principio de reacción Claus. Sin embargo, dadas las limitaciones de equilibrio, entre un 95-98% del azufre alimentado puede ser recuperado por una unidad convencional de este tipo. Además de que es inevitable la formación de SO_2 ya que este es un reactivo importante en una de las etapas del proceso y, considerando las bajas eficiencias, siempre habrá SO_2 sin reaccionar, que al final del proceso, es liberado a la atmósfera.

Bajo la presión de las regulaciones ambientales cada vez más estrictas se hace necesario el desarrollo de diferentes métodos de tratamiento de estos gases de cola de las unidades Claus. Las tendencias tecnológicas están enfocadas en la actualidad a eliminar completamente los óxidos de azufre residuales de las corrientes tratadas con procesos convencionales, es por ello que el desarrollo de investigación básica sobre procesos que permitan alcanzar tal objetivo es fundamental, colocando al proceso de adsorción con materiales mesoporosos como una de las tecnologías con mayor potencial y de acuerdo a las características de los materiales sintetizados en este trabajo podrían también ser aplicados al tratamiento de estos gases además del tratamiento del efluente de las termoeléctricas como se había planteado en un principio.

1.6 REQUERIMIENTOS DE LOS MATERIALES ADSORBENTES PARA LA CAPTURA DE CO₂ y SO₂.

Como se mencionó anteriormente, las zeolitas y otros absorbentes químicos, tales como algunos óxidos y la cal sódica, se utilizan como captoreadores de CO₂ y SO₂. Sin embargo, la capacidad de captura de gases ácidos en estos materiales no es lo suficientemente buena y los productos químicos son materiales no regenerables.

La modificación de superficies mesoporosas de sílice ha sido extensivamente examinada desde hace 5 años [Satyapal *et al*, 2001; Feng *et al*, 2005]. La revisión de la literatura correspondiente a los materiales que pueden ser impregnados con aminas ya sea en condiciones secas (anhidras) o en presencia de vapor de agua, ambas con el objetivo de mejorar la adsorción de CO₂ indica que la capacidad de adsorción depende del tipo de soporte, tipo de amina y condición de humedad, con lo cual se ha llegado a una lista donde se muestran los soportes y condiciones de operación con los resultados más prometedores (Tabla 1.3).

El objetivo de estos estudios ha sido desarrollar materiales adsorbentes con un número deseable de propiedades; entre las que resalta, presentar una capacidad de adsorción superior al material comúnmente utilizado, la zeolita 13X, al mismo tiempo tener la posibilidad de trabajar a presiones bajas, logrando un proceso de adsorción/desorción rápido y eficiente, manteniendo sus características aún en condiciones de humedad. Por lo tanto, es de gran interés encontrar materiales más eficaces para la separación y la captura de CO₂ y SO₂. Donde, los nuevos materiales deben cubrir las siguientes características [Xu *et al*, 2005]:

1. Alta selectividad y capacidad de adsorción de CO₂ y de SO₂.
2. Cinéticas adecuadas de adsorción y desorción de CO₂ y SO₂.
3. Buena regenerabilidad para los procesos de adsorción y desorción.
4. Buenas propiedades de estabilidad; térmica, química y mecánica.

Tabla 1.3 Resumen de las condiciones de operación de materiales mesoporosos en la adsorción de CO₂.

		Condiciones de adsorción de CO ₂					Condiciones de humedad del CO ₂			Relación CO ₂ /N			
	Material de soporte	Tipo de amina	Presión parcial (kPa)	Gas de balance	Temperatura (°C)	Capacidad seca (mmol/g)	Velocidad (mmol/g/min)	Parámetro de adsorción (mmol/g/Pa)	R.H (%)	Capacidad de adsorción (mmol/g)	Adsorción seca (mol/mol)	Adsorción humedad (mol/mol)	Referencia
Impregnación anhidra	Silica gel	mono	101	298	0.41	4.02	98	0.89	0.338	0.744	Leal, 1995
	HMS	mono	91	Ar	293	0.86	9.47	30	1.04	0.448	0.537	Knowles, 2005a
	HMS	di	91	Ar	293	0.89	9.74	30	0.45	0.289	0.148	Knowles, 2005b
	HMS	tri	91	Ar	293	1.34	13.2	30	0.98	0.312	0.253	Knowles, 2006
	MCM-48	mono	5	He	298	1.14	223	64	2.3	0.494	1	Huang, 2003
	MCM-48	tert	101	298	0.3	2.97	0.145	...	Kim, 2005
	MCM-48	PEI	101	298	0.4	3.96	0.077	...	Kim, 2005
	SBA-15	mono	15	N ₂	333	0.52	34.7	61	0.5	0.202	0.195	Hiyoshi, 2004
	SBA-15	di	15	N ₂	333	0.87	58	61	0.9	0.231	0.239	Zheng, 2005
	SBA-15	tri	15	N ₂	333	1.1	73.3	61	1.21	0.227	0.249	Liu, 2007
MCM-41	tri	5	N ₂	298	1.08	0.865	211	27	1.18	0.181	0.198	Harlick, 2007	
	PE-MCM-41	tri	5	N₂	298	1.55	0.963	304	27	1.66	0.254	0.272	Harlick, 2007
Impregnación húmeda	PE-MCM-41	tri	5	N₂	298	2.65	1.79	520	27	2.94	0.332	0.368	Harlick, 2007
	MCM-48	mono	101	N ₂	298	0.1	0.99	0.025	...	Sayari, 2000
	SBA-15	mono	15	N ₂	333	0.66	44	61	0.65	0.253	0.249	Hiyoshi, 2004
	SBA-15	di	15	N ₂	333	1.36	90.7	61	1.51	0.295	0.328	Zheng, 2005
	SBA-15	tri	15	N ₂	333	1.58	105	61	1.8	0.272	0.31	Liu, 2007
Zeolitas	13X	5	N ₂	298	2.05	0.84	402	27	0.09	Franchi, 2005
	13X	101	N ₂	298	4.7	46.5	27	0.09	Franchi, 2005

En función de las características mencionadas, se han realizado numerosos estudios y actualmente, en este campo de investigación se está trabajando en el desarrollo de nuevos materiales tipo MOF para la captura y almacenamiento de CO₂ proveniente de las corrientes gaseosas de las centrales termoeléctricas, ya que estos materiales presentan ventajas respecto a los materiales del tipo zeolítico o mesoestructurados, como lo es no necesitar agentes directores de la estructura de naturaleza orgánica o inorgánica, ya que el propio disolvente y las condiciones de preparación (precursor metálico, ligando orgánico, temperatura y pH) actúan como agentes directores de la estructura. De esta forma, la mayoría de las estructuras son neutras [Férey, 2007]. Otra característica interesante de los MOF's está relacionada con la gran variedad de cationes y ligandos que pueden participar en la estructura, así como el gran número de posibilidades de ajuste de las condiciones de síntesis (temperatura, pH, tiempo) haciendo posible la generación de un amplio número de materiales con distintas estructuras y propiedades prometedoras para la adsorción de CO₂ en las condiciones de salida de los gases de una central termoeléctrica.

1.6.1 Materiales mesoporosos: MCM-41 y SBA-15

El MCM-41 (Mobil Crystalline Material) es el primer sólido mesoporoso sintetizado con poros regularmente ordenados y una distribución de tamaños de poro muy estrecha. Después del descubrimiento del MCM-41 a principios de los años 90's [Beck *et al*, 1992; Kresge *et al*, 1992] a lo largo de estos años hasta la actualidad se está llevando a cabo una labor intensa en el área de los sistemas mesoporosos y se ha adquirido un conocimiento bastante preciso sobre la estructura, los mecanismos de formación, el control de la morfología y las aplicaciones prácticas. Estos materiales mesoporosos atraen la atención de diversos grupos de investigación por sus potenciales usos como adsorbentes y catalizadores, o soportes de catalizadores, pues una fase metálica puede ser soportada o incorporada a su red.

Sayari y col. en 2007 reportaron la aplicación de los materiales MCM-41 en la adsorción de CO₂, además en su búsqueda por mejorar la actividad adsorbente de estos materiales, recientemente publicaron que mediante un post-tratamiento con N, N-dimetildecilamina (DMDA) es posible aumentar tanto el volumen como el diámetro de poro del MCM-41, con lo cual se incrementa la cantidad de amina que puede ser impregnada en el soporte, lo cual amplía la capacidad de adsorción hasta 2.93 mmol/g. Sin embargo, debido a las condiciones de impregnación la interacción entre el soporte y la amina ocluida en los poros era débil limitando su aplicación sólo a temperaturas relativamente bajas.

Para vencer las limitaciones de la impregnación de amina sobre el MCM-41, es necesario enfocarse en el diseño de un contenido de amina más robusto vía injerto, ya que el efecto de la densidad de superficie de amina del material tiene un impacto profundo sobre la eficacia de la adsorción.

En 1998 Stucky y col. reportaron un nuevo material sintético, denominado SBA-15 (Santa Barbara Amorphous), que fue sintetizado a partir del copolímero en tribloque Pluronic P123 (POE₂₀POP₇₀POE₂₀) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice, usando condiciones ácidas. Desde entonces los materiales tipo SBA-15 han recibido interés particular, tanto en catálisis como en adsorción. Estos materiales tienen características tales como un diámetro definido de poro (entre 4.6 y 30 nm), una simetría hexagonal, canales unidimensionales y un área específica elevada (> 800 m²/g). Además, estos materiales pueden presentar microporos [Ryoo *et al*, 2001] que le proporcionarían una conectividad entre los mesocanales, lo cual puede representar ventajas adicionales, tales como un mejoramiento en la rapidez de difusión del transporte de especies químicas durante las reacciones catalíticas.

Debido a lo anterior algunos grupos de investigación han puesto mayor atención en los materiales SBA-15 retomando la adsorción mediante materiales sólidos, los cuales sirven como soporte para inmovilizar grupos de aminas utilizados para capturar CO₂. Mostrando que el material mesoestructurado de sílice SBA-15 presenta propiedades estructurales y texturales favorables para la impregnación de grupos amino en su superficie, generando un material con alta capacidad para la adsorción de gases ácidos comparado con los adsorbentes sólidos que se mencionaron en secciones anteriores [Hiyoshi *et al*, 2007, Zheng *et al*, 2007].

El marco de sílice del SBA-15 proporciona excelente estabilidad térmica y condiciones adecuadas para la formación de sales intramoleculares de carbamato entre la amina y el CO₂. Además se deben considerar el tipo de amina que se impregnará al soporte sólido ya que estos grupos terminales de aminas pueden proporcionar la disponibilidad de los sitios, como las aminas secundarias debido a que presentan mayor capacidad de adsorción por el CO₂ que grupos de monoaminas. La cinética de formación intramolecular de carbamatos es relativamente rápida lo cual es también una ventaja para grupos terminales de aminas secundarias. De esta manera la capacidad de adsorción de CO₂ puede ser moldeada mediante el tipo de amina que se emplee como sitio activo del adsorbente sólido; llegando a ser útil para la captura de gases ácidos como H₂S y SO₂.

En este trabajo la estrategia utilizada se basa en desarrollar materiales porosos con alta capacidad de adsorción de gases ácidos mediante el injerto de un grupo funcional amino sobre la superficie de los materiales SBA-15 y MCM-41. Impregnado diferentes grupos amino en ambos soportes se plantea una opción económicamente posible para obtener materiales adsorbentes con potencial eficiencia en la captura de CO₂ y SO₂ de corrientes de gaseosas, es por ello en las secciones siguientes se describen los factores que influyen en la capacidad de adsorción de estos materiales.

1.6.1.1 Elementos básicos para la modificación de los materiales

1.6.1.1.1 Agente de funcionalización

El uso de aminas depende de su grado de selectividad para la remoción de los contaminantes ácidos, en el campo de los adsorbentes sólidos, las aminas han demostrado tener excelentes características de adsorción de gases ácidos como el CO₂ y el SO₂ así como una capacidad de carga elevada, velocidades de reacción superiores y requieren menor energía para la recuperación del adsorbente, sobre todo las aminas terciarias que presentan las siguientes ventajas [Jacobs *et al*, 2003]:

- Selectividad hacia el H₂S en presencia de CO₂
- Requerimientos de energía reducidos
- Alta estabilidad térmica
- No reacciona con los COS y CS₂
- Bajo potencial de degradación
- Menores problemas de corrosión

Para efectos de este trabajo se utilizaron las aminas: N-[3-(trimetoxisilil) propil] etilendiamina (EDA-silano), trietanolamina (TEA) y la 3-[2-aminoetil-amino] propilmetildimetoxisilano (DI) [Feng *et al*, 2005; Harlick *et al*, 2007; Liu, *et al* 2007].

1.6.1.1.2 Métodos de incorporación del agente de funcionalización

La estructura de los materiales mesoporosos presenta una elevada concentración de defectos estructurales bajo la forma de grupos silanol, los cuales pueden remplazar su átomo de H por una especie química R susceptible de unirse mediante un enlace covalente al átomo de oxígeno, generando toda una familia de materiales «híbridos» y dando actividad a los materiales mesoporosos (Figura 1.11).

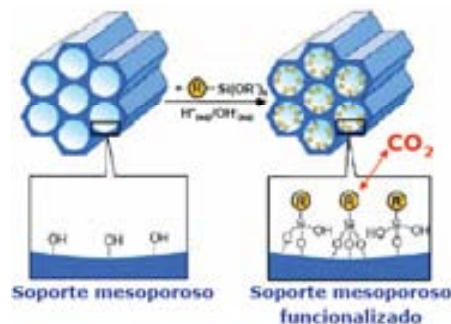


Figura 1.10. Funcionalización de un soporte mesoporoso [Hodkins, 2005]

La funcionalización de los materiales mesoporosos, durante la síntesis de éstos, en una sola etapa, o bien en una etapa post-síntesis, se puede llevar a cabo mediante los siguientes métodos:

- ◆ Co-condensación
- ◆ Anclaje
- ◆ Impregnación

1.6.1.1.2.1 Co-condensación

El método de co-condensación permite la incorporación de una cantidad relativamente elevada de grupos funcionales, que está comprendida generalmente entre 2 y 4 meq/g, en los casos más favorables. No obstante, es necesario tener en cuenta que la presencia de grupos funcionales que forman las paredes del material también influye apreciablemente en el mecanismo de interacción con el tensoactivo. En casos extremos, la presencia de una elevada cantidad de grupos funcionales puede incluso impedir la formación de la estructura mesoporosa deseada [Hodkins *et al*, 2005].

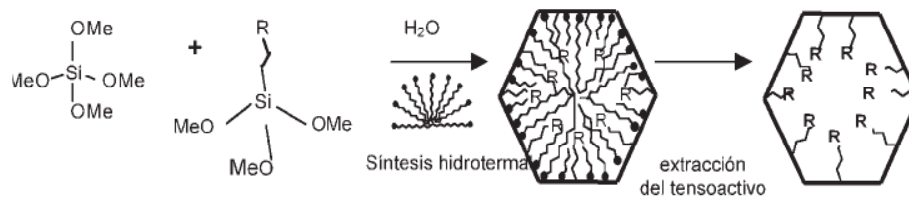


Figura 1.11. Esquema de funcionalización vía co-condensación.

1.6.1.1.2.2 Anclaje

El procedimiento general de funcionalización consiste en el tratamiento del material de partida con una disolución de un alcóxido o alcoxisilano que contiene el grupo funcional en un disolvente inerte (Figura 1.10). Si el material aún contiene el tensoactivo, se puede incluso tratar con el silano y, si éste es líquido, en ausencia de disolvente, con lo que la funcionalización y la extracción del tensoactivo ocurren en una única etapa [Stein *et al*, 2000]. Por lo cual este método de modificación post-síntesis, podría permitir en principio la funcionalización selectiva del material, según se muestra en el esquema de la figura 1.13.

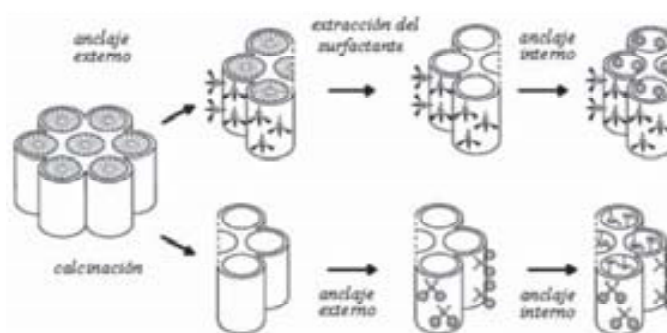


Figura 1.12. Métodos de funcionalización selectiva vía anclaje.

1.6.1.1.2.3 Impregnación

La preparación de un catalizador impregnado en un portador puede incluir los siguientes pasos:

- Evacuación del soporte poroso.* Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades físico-químicas.
- El soporte tratado se pone en *contacto con una solución* que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se denomina “*impregnación incipiente*”. En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de

adsorción del soporte, o bien se elimina el disolvente por evaporación o bien se separa la solución sobrante mediante filtración.

c) *Secado.*

La impregnación en este trabajo se realizó con dos grupos de aminas secundarias y una amina terciaria siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente (Figura 1.14). Este método consistió en disolver la amina correspondiente en la mínima cantidad de disolvente necesario con la finalidad de mojar completamente la superficie de los soportes SBA-15 y MCM-41 que se querían impregnar [Wu Zheng *et al.*, 2006].

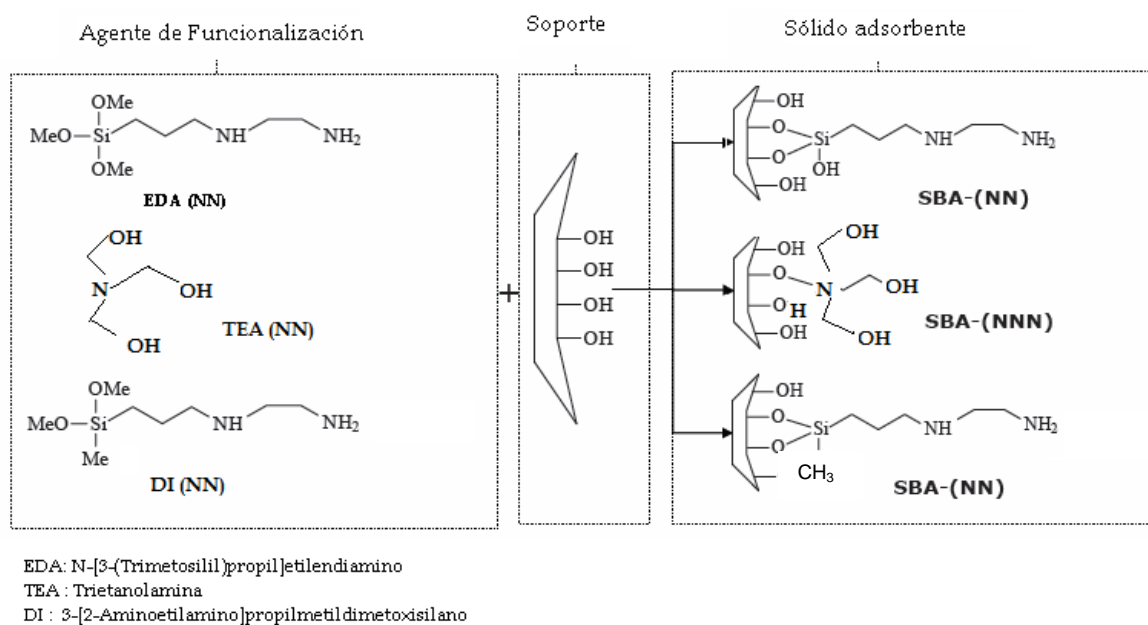


Figura 1.13. Impregnación de la superficie del SBA-15 mediante tres tipos de aminas.

1.6.2 Materiales tipo MOF (metal-organic framework)

Los materiales tipo MOF, son materiales cristalinos, generados a partir de una unidad metálica sencilla, o bien a partir de varias unidades metálicas en forma de dímeros, trímeros, etc., enlazadas entre sí a través de un ligando orgánico multidentado, siguiendo las leyes de la química de coordinación [Bradshaw *et al.*, 2005].

Estos materiales han atraído el interés científico, ganando popularidad en el campo de la adsorción debido a su alta superficie específica (entre 140 y 4500 m²/g), volumen de poros y estabilidad térmica, que oscila en la mayoría de los casos entre los 300 °C y los 500 °C [Yagui *et al*, 2005], lo cual puede ofrecer ventajas para su uso potencial en almacenaje de gases, separación y catálisis heterogénea [Cho *et al*, 2006].

Debido a la diversidad en la composición estructural, el nivel molecular de los poros, la flexibilidad en la sustancia química de funcionalización, la adsorción reversible y el comportamiento de desorción; los MOF's son considerados fuertes candidatos para la captura de CO₂ por adsorción. Estudios previos realizados, sobre adsorción de CO₂ en estos materiales muestran un amplio intervalo de capacidades de adsorción que van desde 25 mg/g para el material MOF-2 hasta 214 mg/g para el material MOF-74 [Yagui *et al*, 2005] en ensayos realizados a 1 bar y 25 °C.

Así pues en la actualidad, se está trabajando en el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales tipo MOF, y su posterior funcionalización con grupos amino con el objetivo de maximizar su potencial de adsorción de CO₂ en las condiciones de salida de los gases de chimenea de una central eléctrica.

1.6.2.1. Elementos básicos para la síntesis de materiales tipo MOF's

Los materiales tipo MOF's no necesitan agentes directores de la estructura de naturaleza orgánica o inorgánica, ya que el propio disolvente y las condiciones de síntesis (precursor metálico, ligando orgánico, temperatura y pH) actúan como agentes directores de la estructura.

Los metales más comúnmente empleados son el zinc y el cobre, cuyos precursores son en su mayoría sales de nitratos, con diferentes grados de solvatación, como por ejemplo; el Zn(NO₃)₂·4H₂O, el Zn(NO₃)₂·6H₂O o el Cu(NO₃)₂·2.5H₂O este hecho genera la posibilidad de sintetizar un gran número de nuevos MOF's [Férey G, 2007].

Este número se incrementa drásticamente si se considera la enorme variedad de ligandos orgánicos que pueden asociarse con la parte inorgánica, tales como el ácido tereftálico (BDC), el ácido trimésico (BTC) o el ácido benceno-tribenzoico (BTB) entre otros (Figura 1.15). De forma genérica todos los ligandos orgánicos empleados son derivados bencénicos que presentan diversos grupos carboxílicos, como puntos de anclaje con la unidad metálica.

El gran número de combinaciones posibles entre metales y ligandos, así como el gran número de posibilidades de ajuste de las condiciones de síntesis (temperatura, pH, disolvente, etc.) hace posible la generación de un amplio número de estos materiales con distintas estructuras y propiedades.

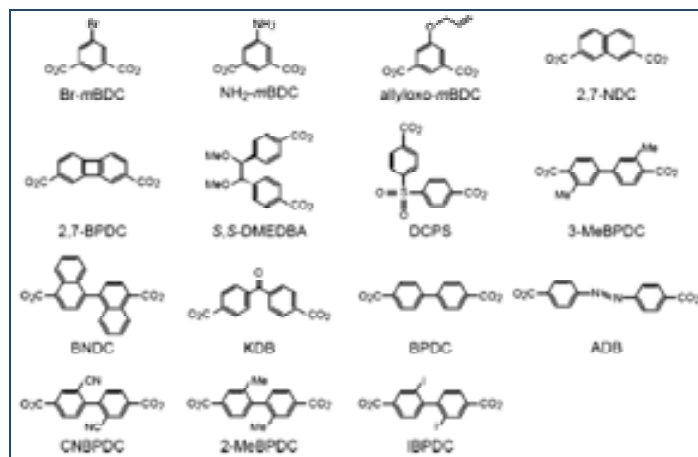


Figura 1.14. Ejemplos de algunos ligandos empleados en la síntesis de MOF's y sus abreviaturas [Furukawa H., 2008]

1.7 DISPOSICIÓN Y VALORIZACIÓN DEL CO₂ CAPTURADO

La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono (CAC), se considera una de las opciones para reducir las emisiones atmosféricas de CO₂ generadas por actividades humanas. La captación de CO₂ en grandes fuentes puntuales, plantea obtener una corriente concentrada de CO₂ que puede ser comprimido y transportado para ser almacenado en formaciones geológicas, en el océano, en carbonatos minerales o para ser utilizado en procesos industriales [IPCC, 2005].

Los posibles métodos técnicos de almacenamiento son los siguientes: almacenamiento geológico (en formaciones geológicas, como los yacimientos de petróleo y gas, las capas de carbón inexplorables y las formaciones salinas profundas), almacenamiento oceánico (liberación directa en la columna de agua oceánica o en el fondo oceánico) y la fijación industrial de CO₂ en carbonatos industriales.

El potencial de los usos industriales del CO₂ comprende los procesos químicos y biológicos en que el CO₂ actúa como un reactivo, por ejemplo, los que se utilizan para la producción de urea (consumo mundial= 127x 10⁶ Ton CO₂/año) y metanol, así como diversas aplicaciones tecnológicas que se usan directamente el CO₂, como el sector hortícola, la refrigeración, el envasado de alimentos, la soldadura, las bebidas y los extintores de incendios (Figura 1.16) [IPCC, 2005].

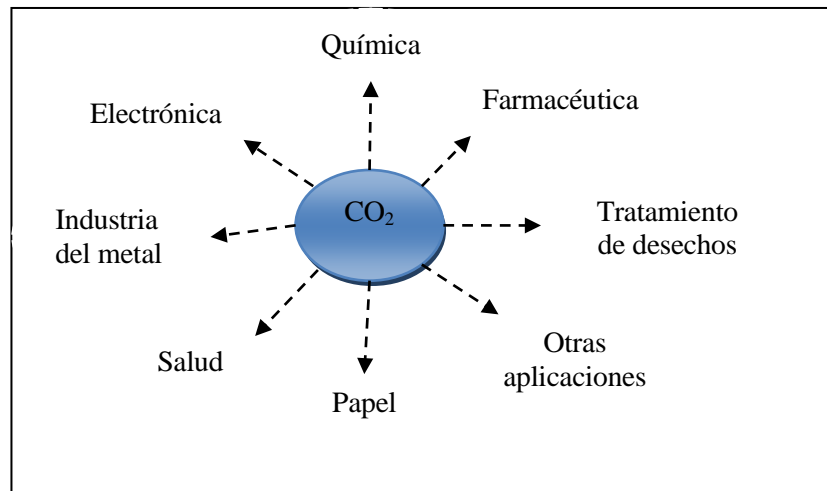


Figura 1.16. Potencial de los usos industriales del CO₂ capturado.

Tabla 1.4. Resumen de las aplicaciones a nivel industrial que puede tener el CO₂ capturado.

CAMPO	APLICACIÓN
Química	Usado en la síntesis química, para controlar temperaturas en un reactor y en la neutralización de efluentes alcalinos. Bombeo de CO ₂ en pozos petrolíferos para bajar su viscosidad.
Farmacéutica	Usado en procesos de inertización, síntesis química, extracción con fluido supercrítico (SFE), acidificación de aguas de desecho, o para el transporte de producto a bajas temperaturas (~78°C).
Alimentación y bebidas	Carbonatación de bebidas gaseosas, agua mineral y cervezas. Empaquetado de comestibles Como fluido criogénico en operaciones de refrigeración, o como hielo seco para el control de la temperatura en la distribución de comestibles.

Tratamiento de desechos	La inyección de CO ₂ permite controlar el pH de los líquidos de desecho
Papel	Ajuste del pH de la pasta química recirculada después de la decoloración alcalina.
Electrónica	Usado para el tratamiento de aguas de desecho, como un medio de enfriamiento en las pruebas medioambientales de los instrumentos.
Salud	Aditivo del oxígeno para uso médico como estimulante respiratorio.
Industria del metal	Protección frente a la corrosión.
Otras aplicaciones	CO ₂ para extintores, control y regulación del pH, piscinas...

El rigor de los futuros requisitos para el control de las emisiones de gases de efecto invernadero y los costos previsibles de los sistemas CAC determinarán, en gran medida, el futuro despliegue de las tecnologías de CAC en comparación con otras opciones de mitigación de los gases de efecto invernadero.

1.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño experimental se especifica escribiendo exactamente el método de asignación aleatoria de los tratamientos a la u.e (unidad experimental) en la estructura de diseño. En la evaluación de adsorbentes es importante estudiar el efecto y explorar los factores que influyen en su capacidad de adsorción.

El diseño factorial 3² considera 2 factores con tres niveles cada uno y tiene 3² tratamientos. Este diseño es una buena alternativa, por dos razones:

- Se tienen factores de tipo continuo e interesa estudiar efectos de curvatura. Esto se hace cuando se cree que la variable de respuesta no es lineal, ni aproximadamente lineal en el rango de variación de los factores estudiados.
- Los factores son categóricos o discretos y tienen de manera natural tres niveles cada uno.

Este diseño factorial permite estudiar efectos de curvatura, además de efectos lineales y de interacción.

1.8.1. Modelo

El modelo estadístico para el diseño 3^2 , se puede escribir considerando el efecto individual de cada factor y de la interacción entre ellos, como se presenta a continuación [Milliken y Johnson, 1992]:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$$

$$\text{con } i = 0,1,2, \quad j = 0,1,2; \quad k = 1, \dots, r;$$

donde:

μ = media general

α_i = efecto del factor A

β_j = efecto del factor B

$(\alpha\beta)_{ij}$ = efecto de la interacción de A y B

ε_{ijk} = error

Capítulo 2 . Metodología Experimental

2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES ADSORBENTES

El componente activo de un catalizador es dispersado sobre la gran superficie de los materiales. Estos materiales de soporte no sólo proporcionan la alta superficie para la dispersión, además dan la estabilidad mecánica y a veces mejoran la actividad del catalizador.

Los soportes de los materiales adsorbentes usados para este estudio son: SBA-15 y MCM-41.

2.1.1 Síntesis de los materiales mesoporosos SBA-15

El SBA-15 fue sintetizado utilizando 1 g de Pluronic P123 (Aldrich, P.M. 5800) el cual se disolvió en 7.5 g de H₂O desionizada (a temperatura ambiente) para posteriormente adicionar 14 mL de HCl (Baker, 37.3 %) 4M; estos reactivos se mezclaron y agitaron manualmente para posteriormente, transferir la solución a una celda de vidrio a temperatura constante de 60 °C (mediante un baño de control térmico) bajo agitación moderada durante 1 h. hasta lograr su homogenización. Finalmente a esta solución se le adicionó el tetraetil ortosilicato (TEOS) (Merck, 98%) (2.12 g) gota a gota con agitación constante durante 24 h. Transcurridas las 24 h se incrementó la temperatura hasta 100°C (temperatura de añejamiento) durante 48 h. La composición molar de la mezcla de esta síntesis fue de: TEOS/ P123/ HCl /H₂O: 1: 0.02:40:117.

El sólido sintetizado se lavó 3 veces con agua desionizada, filtrándose y secándose en una estufa a 50°C durante 2h. El sólido seco se pulverizó, y calcinó en una mufla hasta 550°C, empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min, durante 6 h [Zhao *et al*, 1998]. La Figura 2.1 muestra la metodología empleada para la síntesis del soporte.



Figura 2.1. Secuencia de etapas en la síntesis del SBA-15.

2.1.2 Síntesis de los materiales mesoporosos MCM-41

Los materiales de partida para la preparación de los soportes MCM-41 son: a) una fuente de silicio) y b) un agente director de estructura (tensoactivo).

La síntesis de los materiales MCM-41 se ha expuesto detalladamente en la literatura [Beck *et al*, 1992], a continuación se expone brevemente en qué consiste su preparación:

Se pesan 19.24 g de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH 25%), mezclándose con 185.5 g de agua desionizada bajo agitación moderada, se agregaron 27.33 g de bromuro de cetilamonio (CTAB Sigma 99%) hasta obtener una mezcla homogénea. Se incorporaron 10g de silica fumante Cab-O-Sil (Aldrich, 99.8%) poco a poco y se mantuvo bajo agitación moderada, regulando el pH entre 12.6-12.8. Esta solución se dejó añejando bajo condiciones estáticas a 100°C durante 40 horas [Harlick y Sayari, 2007].

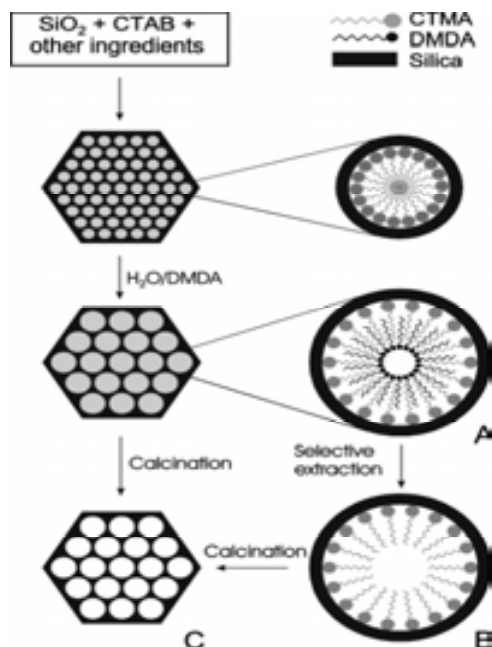


Figura 2.2. Representación esquemática de la síntesis del MCM-41

2.1.3 Síntesis de los materiales tipo MOF

El material IRMOF-3 es un material MOF, compuesto por Zn como parte metálica, proveniente de un nitrato tetrahidratado y ácido 2-amino-tereftálico como ligando orgánico. El calificativo de IRMOF se le concede a todos los materiales que tienen una estructura isorecticular característica, definida y similar a todos los materiales tipo IRMOF.

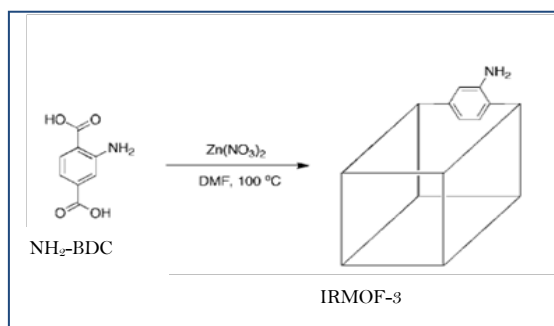


Figura 2.3. Formación del material IRMOF-3.

A partir del material IRMOF-3 se persigue la síntesis de nuevos materiales, mediante la modificación del metal y del ligando de los que se compone el material de referencia, bajo las mismas condiciones de síntesis de éste.

La síntesis convencional descrita por Cohen y col. [2008] consiste en mezclar 11,45 mmol del precursor metálico $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ con 4,15 mmol del ligando orgánico ácido 2-amino-tereftálico en una relación molar ~ 2.77 y mantener la solución en un tratamiento térmico en estufa a $100^\circ C$ durante 18 horas empleando 100 mL de N, N-dimetilformamida (DMF) como disolvente. Decantar el disolvente en caliente y lavar el sólido obtenido con 3 porciones de 10 mL de DMF y 3 de 6 mL porciones de cloroformo ($CHCl_3$). Los cristales obtenidos son lavados durante 3 días con $CHCl_3$ renovando el solvente cada 24 h. Finalmente, los cristales son almacenados en $CHCl_3$ hasta su utilización.

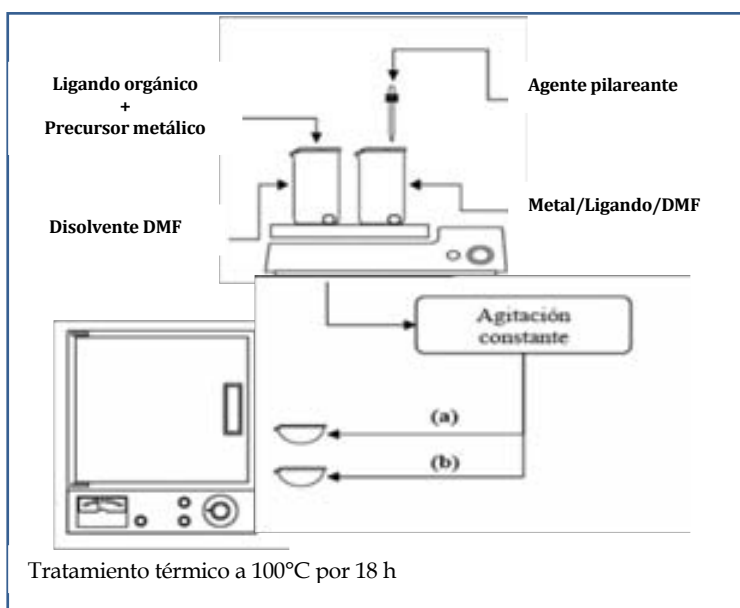


Figura 2.4. Esquema representativo de la ruta de síntesis de los materiales IRMOF-3: a) materiales tipo MOF y b) introducción del agente pilareante DABCO.

Sin embargo, la presencia de un determinado ligando orgánico o de un determinado metal puede hacer variar significativamente las propiedades químicas y físicas de los materiales, afectando a su capacidad

de adsorción. Partiendo de la receta básica anterior se han introducido una serie de modificaciones en el método de síntesis que se detallan a continuación:

2.1.3.1 Variaciones del ligando orgánico

El objetivo de esta parte consistió en introducir nuevos ligandos orgánicos para generar materiales tipo IRMOF, en las condiciones de síntesis del IRMOF-3 empleado como material de referencia en cuanto a condiciones de síntesis se refiere.

Para ello se propuso el uso de los siguientes ligandos orgánicos:

- Ácido 2-amino-tereftálico (NH₂-BDC)
- Ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico (OH-BDC)
- Ácido tereftálico. (BDC)

Si bien ya existe un MOF que emplea el ácido tereftálico como ligando orgánico, (IRMOF-1[Yagui, 2005]), como lo que se buscaba era ver la influencia de la funcionalización de ligando orgánico, por ello fue primordial tener un material de referencia que en este caso es el que posee el ligando orgánico exento de funcionalización alguna.

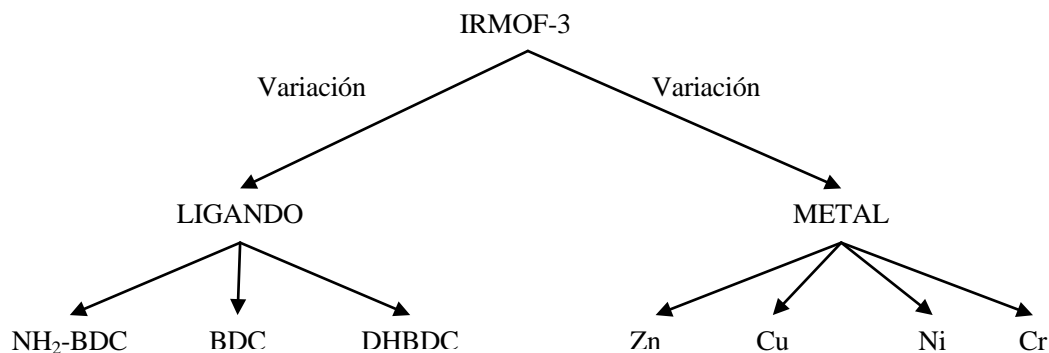
2.1.3.2 Variaciones del metal

En relación al metal, se emplearon metales de transición, caracterizados por presentar orbitales “d” semillenos en su capa de valencia, que permiten formar esferas de coordinación, dando lugar a la formación de compuestos de coordinación como son los MOF’s.

Se emplearon metales de transición del mismo periodo, es decir metales con el mismo número de niveles energéticos, simplemente con una variación en las dimensiones del núcleo y en el número de electrones de la capa de valencia.

De este modo, si el metal de partida fue el Zn, siendo éste el último metal de transición de su periodo, se propusieron como metales alternativos el Cobre, el Níquel y como una tercera alternativa a estudiar la utilización de Cromo. Los metales son proporcionados en forma de sales [Zn(NO₃)₂·4H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cr(NO₃)₂·9H₂O].

El diseño de la síntesis de los materiales tipo MOF planteado es el siguiente:



Esto supone 12 síntesis, que viene del conjunto de combinaciones posibles metal-ligando orgánico.

2.1.3.3 Introducción de un agente pilareante

En bibliografía, pueden encontrarse materiales tipo MOF, sintetizados a partir del mismo ligando orgánico y la misma sal metálica empleadas en la síntesis del IRMOF-3, empleando a su vez un agente pilareante (DABCO) que sirve como nexo de unión entre diferentes capas de material, generando pilares entre átomos de zinc [Arstad, 2008; Dybtsev, 2004] y obteniendo una estructura distinta a la del material IRMOF-3.

De acuerdo con esto, se propuso realizar un conjunto de 4 síntesis, con el material de las secciones anteriores que presento las mejores características, en las que para una cantidad de ligando orgánico dada, se modifiquen las cantidades de metal y DABCO, manteniendo constante la relación molar metal/ligando con respecto al material original (IRMOF-3), teniendo en cuenta que el DABCO actúa como ligando pilareante.

De ese modo, se estudió el efecto del empleo de DABCO en las propiedades morfológicas, texturales y de adsorción del material.

En la Tabla A.3 y A4 del anexo II se resumen las condiciones de síntesis y el nombre asignado a cada uno de los materiales preparados en el presente apartado.

2.2. FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS CON GRUPOS AMINO

Los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 usados en este estudio se modificaron mediante la impregnación de humedad incipiente (IWI) el método más comúnmente conocido como “impregnación de humedad”.

2.2.1 Método de Impregnación de humedad incipiente (IWI)

La impregnación se realizó con diferentes grupos de aminas siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente. Este método consistió en disolver la amina correspondiente en la mínima cantidad de disolvente necesario con la finalidad de mojar completamente toda la superficie del soporte a impregnar [Zheng *et al*, 2006]. Las aminas que se utilizaron para llevar a cabo esta impregnación fueron: N-[3-(trimetoxisilil)propil] etilendiamina (EDA, Aldrich 97%), trietanolamina (TEA, J.T. Baker 99.9%) y 3-[2-aminoetilamino] propilmetildimetoxisilano (DI, Fluka 97%).

2.2.1.1 Impregnación de N-[3-(trimetoxisilil)propil] etilendiamina (EDA)

El soporte fue secado a 120°C durante 2 h, después de este tiempo se disolvió en 30 mL de tolueno y 0.64 mL de agua, mediante agitación constante durante 1 h para lograr la hidratación. Se agregó la cantidad correspondiente de EDA para conseguir concentraciones de 0.14, 1.16 y 3.0 cm³/g SiO₂, calentando a reflujo a 80°C por 4 h.

Finalmente se removió el resto de agua del sólido obtenido mediante destilación a presión reducida, se enfrió y filtró, lavando 2 veces con porciones de 10 mL de alcohol isopropílico y secando al aire.

2.2.1.2 Impregnación de 3-[2-aminoetilamino]propilmetildimetoxisilano (DI).

El soporte fue dispersado en 150 cm³ de tolueno, mezclándose por 30 min a temperatura ambiente, agregando 0.3 cm³/g SiO₂ de agua, dejando llegar al equilibrio por 3 h. después de este tiempo, se incrementó rápidamente la temperatura de impregnación de 85 °C, agregando las 3 concentraciones correspondientes de DI y dejando a reflujo por 16 h.

El producto se filtró y lavó con 3 porciones de 10 mL de tolueno seguido de 3 porciones de 10 mL de pentano. El secado se realizó a 120°C en un horno de convección por 4 h y finalmente se almacenó hasta su utilización.

2.2.1.3 Impregnación de Trietanolamina (TEA)

La impregnación de trietanolamina (TEA) se realizó humedeciendo el soporte en 15 mL de acetona, eligiendo distintas relaciones (desde 0.14 a 3.0 cm³/g SiO₂). La mezcla se agitó, manteniendo la temperatura de impregnación a 60°C hasta lograr la evaporación del disolvente, el sólido obtenido se secó en una estufa y se almacenó hasta su utilización.

Antes de ser utilizados en las pruebas de adsorción de CO₂ y SO₂, los sólidos impregnados se secaron a 120 °C por 12 horas en un horno con vacío.

2.3. Caracterización de los materiales sintetizados

Los detalles de las técnicas de caracterización empleadas, así como las condiciones de análisis bajo las cuales los distintos equipos han operado para realizar las diferentes medidas, con el objeto de determinar las propiedades físico-químicas y estructurales de los materiales sintetizados en la presente investigación, se detallan a continuación:

2.3.1. Materiales mesoporosos

Los sólidos resultantes secos y calcinados, fueron caracterizados mediante diversos métodos, con los cuales se determinaron: el tamaño de poro, el área específica, el volumen de poro, etc. Para la caracterización morfológica se recurrió a la técnica de difracción de rayos X de polvos de ángulo bajo (DRX) y la microscopía de transmisión electrónica (MET).

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas por fisisorción de N₂ mediante el equipo analizador automático Micromeritics ASAP 2405. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas ($p < 10^{-1}$ Pa) a 200 °C por 6 h. El área específica fue calculada mediante el método BET (S_{BET}), el volumen de los poros (V_P) fue determinado por la adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.98 y la distribución porosa mediante la isoterma de desorción por el método BJH.

La difracción de rayos X a ángulo bajo ($2\theta = 1-8^\circ$) fue realizada mediante un equipo Bruker D8 con radiación de cobre y un monocromador de radiación para $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El parámetro de celda unitaria a_0 es obtenido mediante el primer y más prominente de los picos de difracción que corresponde al plano $hkl=100$ y con el cual se calcula los parámetros estructurales d_{100} y a_0 mediante la Ley de Bragg (donde $a_0 = d_{100} \times \frac{2}{\sqrt{3}}$) [Zhao *et al*, 1998]. El espesor de pared t se obtuvo restando el diámetro de poros (D) al parámetro de celda unitaria a_0 que corresponde a la distancia entre centros de mesoporos adyacentes.

Las micrografías de transmisión de alta resolución fueron tomadas mediante el Microscopio Electrónico JEOL 2010 acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos-X (Edax).

2.3.2. Materiales tipo MOF

La caracterización básica de cada uno de los materiales consiste en un ensayo de DRX para dilucidar la estructura cristalina de los materiales, un ensayo termogravimétrico (TGA) para obtener información sobre la estabilidad térmica, un ensayo de adsorción de N_2 (BET) para obtener las propiedades texturales relacionadas con la superficie específica del material.

Los difractogramas se han obtenido con un difractómetro de polvo PHILIPS X-PERT MPD, empleando una radiación monocromática $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), iniciando el barrido de ángulo de 5 a 90 en 2θ , con una velocidad de escaneo de $5^\circ/\text{min}$ y con un tamaño de paso de 0.05° en 2θ a temperatura ambiente. Los ensayos de TGA se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico modelo SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA. El procedimiento de medida utilizado consistió en un calentamiento de las muestras en flujo de nitrógeno desde 40°C hasta 700°C con un gradiente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de N_2 de $100\text{ml}/\text{min}$.

La superficie externa del material, así como el volumen, diámetro, superficie y distribución de poros se han obtenido, mediante el estudio de la isoterma de fisisorción de N_2 a 77 K empleando un equipo AUTOSORB-1 QUANTACHROME INSTRUMENTS.

2.4. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

La evaluación de la capacidad de adsorción de gases ácidos de los materiales sintetizados a nivel de laboratorio es uno de los principales objetivos que se plantearon en el presente trabajo. Es por ello que para los dos tipos de materiales sintetizados se han diseñado pruebas de adsorción, en mesoporos para la mezcla de gases ácidos y en los materiales tipo MOF de CO_2 para evaluar la aplicabilidad.

2.4.1 Pruebas de adsorción de materiales mesoporosos

Para llevar a cabo las pruebas preliminares de adsorción se pesaron 0.5 g de material sintetizados, los cuales fueron introducidos sobre el plato poroso del reactor tubular de lecho fijo, dicho material fue probado a diferentes flujos de alimentación de gases manteniendo a temperatura ambiente estableciendo un proceso PSA.

El aparato experimental utilizado para la realización de las pruebas de adsorción se ilustra en la Figura 2.5. Consiste en tres secciones: 1) El sistema de control y alimentación de gases, 2) el reactor tubular de lecho fijo, y 3) la sección de análisis.

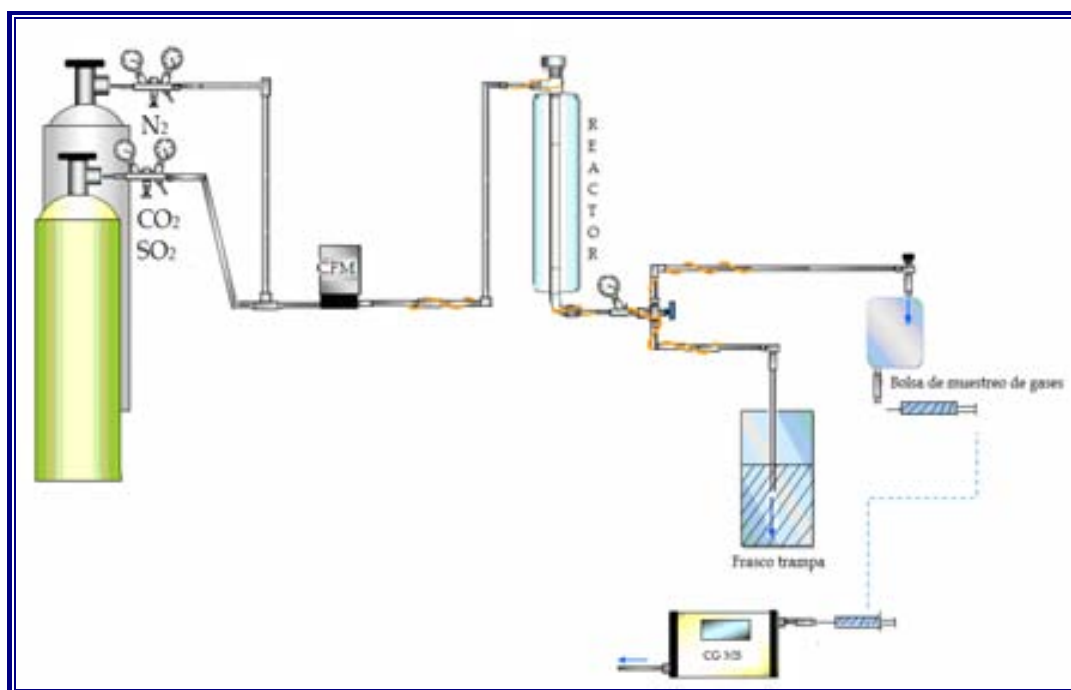


Figura 2.5. Montaje experimental para pruebas de adsorción de gases ácidos.

2.4.1.1 Alimentación de gases

La línea de alimentación de los reactivos en fase gaseosa utilizó nitrógeno con una pureza de 99.9% como gas inerte para arrastrar los gases hasta el reactor. La mezcla de gases ácidos fue de 1.99% de SO₂ y 9.99% de CO₂ en balance con N₂ certificada por INFRA® (con fecha de caducidad: 07/2010 ver certificado de calidad en el anexo III), esta mezcla sintética simula la composición de los gases de estudio de las emisiones de las centrales termoeléctricas [IPCC, 2007; Tsouris *et al*, 2005]. El flujo de los gases se registró mediante un controlador de flujo másico tipo capilar serie 100 Smart-Trak. Antes de comenzar el experimento, se introdujo N₂ como diluyente para permitir la completa homogenización de los adsorbatos. Previamente se comprobó que la adsorción de N₂ es despreciable frente a la cantidad adsorbida de los adsorbatos, para después alimentar la mezcla gaseosa a través del lecho a una presión de 72.5 psi.

2.4.1.2. Reactor tubular de lecho fijo

El reactor tubular de lecho fijo y flujo descendente, es de acero inoxidable 18/18 de 0.51 pulgadas de diámetro nominal y de 11 pulg. de longitud. Colocando el material adsorbente en la parte inferior del reactor sobre un lecho fijo, por lo que la parte superior del reactor queda libre, para la difusión de la mezcla de alimentación.

2.4.1.3. Sistema de recolección y análisis de los productos de reacción

La corriente gaseosa a la salida, pasa por una válvula de muestreo, donde se colocó una bolsa para muestrear el resto de los gases provenientes del reactor tubular y estos son desfogados en un lavador de gases con una solución de hidróxido de potasio. El equipo reinicia el ciclo desfogando la corriente gaseosa residual en el frasco trampa y purgando con N₂.

2.4.1.3.1 Análisis de los gases recolectados

La sección de análisis incluye un cromatógrafo de gases acoplado a masas (CG-MS), donde las muestras gaseosas recolectadas a la salida del reactor son llevadas a analizar, sin necesidad de ningún tratamiento previo.

El análisis de los gases efluentes se realizó mediante un cromatógrafo de gases CG-MS de Agilent Technologies 7890A, utilizando una columna capilar GS-GasPro (30 m x 0.32 mm) de J&W Scientific

Products, y un espectrómetro de masas Agilent Technologies MSD5975C con fuente de impacto electrónico, analizador de cuádrupolo y detector de multiplicador de electrones, trabajando en el rango de 40-500 *umas* y a 70 EV(figura 2.6). Las condiciones en las que se realizaron los análisis se muestran en las Tablas 2.1 y 2.2. El tiempo total de análisis fue de 5.25 minutos.

Tabla 2.1 Condiciones cromatográficas utilizadas en el análisis de los efluentes gaseosos

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura del inyector GC	50 °C
Temperatura fuente MS	230 °C
Temperatura analizador MS	150 °C
Temperatura detector MS	280 °C
Modo de inyección	Split 20:1
Volumen inyectado	750 µL

Tabla 2.2 Rampa de temperatura en el cromatógrafo GC-MS.

Velocidad (°C/min)	Tiempo(min)	Temperatura (°C)
0	2	40
40	0.5	150



Figura 2.6. Equipo de análisis CG-MS para efluentes gaseosos

La calibración cualitativa se determinó mediante el detector de espectrometría de masas, el cual permitió seguir la señal de los iones específicos (modo de monitorización selectiva de iones SIM) además de la suma de todos los iones en un rango de masas (modo SCAN). Evitando interferencias producidas por compuestos con similar tiempo de retención y aumentando considerablemente la sensibilidad. La identificación de los compuestos se realizó con la base de datos de la librería NIST MS Chemstation. Simultáneamente, se efectuó una calibración cuantitativa para obtener factores de respuesta de los gases CO₂ y SO₂.

$$K_{Fi} = \frac{\text{ÁREA}_i}{CC_i}$$

donde: K_{Fi} es el factor de respuesta para el componente i , ÁREA_i es el área del pico correspondiente al componente i en el cromatograma de la mezcla patrón, y CC_i es la concentración del componente i en el patrón expresada en % vol. molar.

Para calcular la concentración de cada componente en la muestra se utilizó la siguiente relación:

$$CC_i^* = \frac{\text{ÁREA}_i^*}{K_{Fi}} \times CM$$

donde CC_i^* es el porcentaje del componente i en la muestra, ÁREA_i^* es el área del pico correspondiente al componente i en la muestra y CM es la cantidad de muestra inyectada.

2.4.2 Pruebas de adsorción de materiales tipo MOF

Las mediciones de la adsorción de CO₂, se realizaron en un equipo VTI Scientific Instruments, a 45°C con un barrido de presiones de hasta 5 Bares, de manera que se tenga la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados a las condiciones de aplicación real (45°C y 1atm).

2.5. Identificación de sitios activos en materiales mesoporosos

Las técnicas de caracterización de sitios activos involucraron una perturbación controlada del sistema, llevándolo a estados intermedios, con los cuales se pudo obtener información sobre el mecanismo de reacción, propiedades superficiales de los materiales adsorbentes y actividad catalítica.

2.5.1. Espectroscopia del Infrarrojo (IR)

Para obtener el respectivo espectro del IR fue necesario realizar dos procedimientos; el primero consistió en la preparación de las pastillas y el segundo en el tratamiento térmico al que fueron sometidas, para tomar los espectros correspondientes. La metodología utilizada se detalla a continuación.

Las pastillas se hicieron pesando en un dado metálico con 1.8 cm de diámetro, aproximadamente 0.011 g de material calcinado y en su caso funcionalizado, previamente seco; dicho material se sometió a una presión de 6 Ton/cm².

Las pastillas obtenidas fueron colocadas en un portamuestras de cuarzo, el cual a su vez se colocó en una celda del mismo material con ventanas de fluoruro de calcio (CaF₂). Posteriormente, se sometieron a un incremento de temperatura desde 25 hasta 130 °C durante 90 minutos. El calentamiento se realizó en vacío a una presión aproximada de 3×10^{-3} Torr, durante todo el calentamiento con el fin de mantener la muestra lo más limpia posible.

2.5.1.1. Introducción de la molécula sonda (CO₂).

Usando una válvula, un volumen conocido de gas puede ser "inyectado" en el sistema de alto vacío. El estado transitorio generado por esta técnica puede conducir a la información cuantitativa sobre la reacción sobre la superficie del catalizador cuando se acopla un equipo de IR.

Al concluir el tratamiento térmico de las pastillas, se les introdujo pulsos de CO₂ y se les tomaron los espectros correspondientes. Posteriormente, se aplicó vacío por espacio de 5 min, para eliminar todo el CO₂ presente en la celda; para finalmente obtener el espectro IR de la pastilla después de la evacuación del gas.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro IR Nicolet 510 FT-IR, en la región de infrarrojo medio (1000-4000 cm⁻¹). Todas las mediciones se realizaron con una resolución de 4 cm⁻¹ y 100 barridos.

2.5.2. Técnicas de temperatura programada

Las técnicas de temperatura programada, son técnicas comúnmente usadas para la caracterización de soportes y catalizadores, con el propósito de conocer la pérdida de masa en función de la temperatura.

La técnica de análisis termogravimétrico (thermal gravimetric analysis, TGA) se basa en la detección del cambio de masa de una muestra (pérdida o ganancia) en función de la temperatura o del tiempo.

El análisis térmico diferencial (differential thermal analysis, DTA) se basa en la detección de calor cedido o absorbido por una determinada sustancia cuando es sometida a un proceso de enfriamiento o calentamiento. Dicha detección se basa en la diferencia de temperatura (ΔT), registrada a lo largo del proceso, entre la sustancia y una muestra de referencia que tenga la característica de permanecer estable (sin transiciones de fase) en el rango de temperaturas en el que se trabaje y durante todo el tiempo que dure el proceso.

Los materiales preparados en este trabajo se sometieron a un análisis termogravimétrico y a un análisis térmico diferencial con el fin de conocer el comportamiento de los mismos con la temperatura.

Este análisis se llevó a cabo en un equipo Perkin-Elmer serie 7, en atmósfera de aire con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de temperatura ambiente a 500°C , utilizando alúmina como material de referencia.

2.5.2.1. Evaluación de la capacidad de adsorción-desorción de CO_2 y SO_2

La evaluación de la capacidad de adsorción y desorción de la mezcla de gases ácidos en los mejores materiales preparados empleando el método de TGA (análisis termogravimétrico), se basa en el cambio de peso del material por la interacción del sólido y el gas adsorbido.

El análisis fue realizado en un analizador termogravimétrico, Perkin Elmer serie 7 equipado con un juego manual de válvulas para efectuar el proceso de adsorción, desorción y limpieza del equipo. La técnica consta de tres etapas:

Etapa 1) *Pretratamiento:*

Consiste en colocar 30 mg de muestra en una canastilla de platino en la balanza del analizador termogravimétrico, iniciando un proceso de limpieza y estabilización del sólido calentándolo desde una temperatura de 40°C hasta 130°C con una corriente de aire/N₂ durante 40 minutos, una vez estabilizada la temperatura se purgó el sistema con una corriente de N₂ durante una 30 minutos y posteriormente se enfrió hasta 40 °C.

Etapa 2) *Adsorción de la mezcla gaseosa:*

Una vez estabilizado el peso, se permuta el gas inerte por una corriente de 10%CO₂/2%SO₂/N₂ a 25 °C, pasando un flujo de 25 cm³/min en el sistema manteniéndolo durante el tiempo necesario para conseguir de nuevo un peso constante (<0.01%), indicativo de que se ha alcanzado la saturación en las muestras.

Etapa 3) *Desorción del gas:*

Una vez saturada la muestra se suspendió el flujo de la mezcla CO₂/SO₂/N₂ y se sustituyó por una corriente de N₂ para evacuar el remanente presente de la mezcla, incrementando la temperatura desde 40°C hasta 130°C, con lo cual se desorben los gases.

2.6. PRUEBAS DE REGENERABILIDAD

El principio de un proceso PSA (Pressure Swing Adsorption) es llevar a cabo la adsorción de gases a niveles de presión altos para que una vez saturado el adsorbente regenerarlo mediante la disminución de presión [Satyapal *et al*, 2001].

Las pruebas de regenerabilidad se realizaron en la misma unidad de reacción (Figura 2.3). Alimentando al reactor, la mezcla de CO₂ y SO₂ a una presión de 75 psi manteniendo un flujo de 100 cm³/min, cuando el reactor se satura con CO₂ se libera la presión hasta igualar la presión atmosférica, para después purgar el reactor con una corriente de N₂ puro a un flujo de 100 cm³/min.

2.7. DISEÑO EXPERIMENTAL

2.7.1 *Materiales mesoporosos: MCM-41 y SBA-15:*

Como se mencionó en la sección de fundamentos el diseño experimental, que se aplicó en la experimentación tuvo como objetivo determinar los mejores parámetros para el proceso de adsorción

de CO₂ y SO₂, evaluando el desempeño de los materiales adsorbentes propuestos, para lo cual se requirió definir los elementos del experimento.

2.7.1.1 Obtención de materiales funcionalizados

- FACTORES: Tipo y concentración de amina sobre los soportes.
- NIVELES DE LOS FACTORES: 3 tipos y 3 concentraciones de amina para funcionalizar a los soportes.
- TRATAMIENTOS: Es la combinación de los tres tipos y las tres concentraciones de amina, en este caso, 9 tratamientos.
- UNIDAD EXPERIMENTAL: Los 2 materiales (SBA-15 y MCM-41) que se utilizaron como soportes para los materiales adsorbentes.

Tabla 2.3 Factores y valores de los niveles para la funcionalización de los soportes

FACTOR	NIVEL	VALORES
<i>Tipo de amina</i>	-1	EDA
	0	DI
	+1	TEA
<i>Concentración de amina (cm³/g SiO₂)</i>	-1	0.14
	0	1.16
	+1	3.0

2.7.1.2 Pruebas preliminares de adsorción

- FACTORES: Tipo de amina, concentración de amina en el soporte y flujo de alimentación de gases.
- NIVELES DE LOS FACTORES: 3 tipos de amina, 3 concentraciones de amina y 3 flujos.
- TRATAMIENTOS: Es la combinación de los tres tipos, las tres concentraciones de amina, y los tres flujos en este caso, 27 tratamientos.
- UNIDAD EXPERIMENTAL: Las 2 series de materiales sintetizados: MCM-41 (EDA, TEA y DI) y SBA-15 (EDA, TEA y DI).

Tabla 2.4. Factores y valores de los niveles para las pruebas de adsorción de los materiales funcionalizados.

FACTOR	NIVEL	VALORES
<i>Tipo de amina (NH₂)</i>	-1	EDA
	0	DI
	+1	TEA
<i>Concentración de amina (cm³/g SiO₂)</i>	-1	0.14
	0	1.16
	+1	3.0
<i>Flujo (cm³/min)</i>	-1	30
	0	65
	+1	100

2.7.1.3 Estructura del diseño experimental

2.7.1.3.1 Obtención de materiales funcionalizados

Se establece una estructura de arreglo factorial en los tratamientos, manteniendo constantes la temperatura, la cantidad de soporte y el tiempo de impregnación para todos los materiales adsorbentes que se probaron, obteniéndose las combinaciones que se presentan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Matriz del diseño experimental: Diseño factorial 3²

Síntesis	Tipo de Amina [NH ₂]	Concentración (cm ³ /g SiO ₂)	X _T	X _C
1	EDA	3.0	-1	+1
2	EDA	1.16	-1	0
3	EDA	0.14	-1	-1
4	DI	3.0	0	+1
5	DI	1.16	0	0
6	DI	0.14	0	-1
7	TEA	3.0	+1	+1
8	TEA	1.16	+1	0
9	TEA	0.14	+1	-1

2.7.1.3.2 Pruebas de adsorción

Las pruebas preliminares de adsorción con los materiales MCM-41 y SBA-15, se realizaron teniendo como variables de respuesta la desviación de la concentración de la mezcla gaseosa inicial en %

volumen de CO₂ y % volumen de SO₂ y el porcentaje de remoción de CO₂ y SO₂, siguiendo el diseño experimental 3³ como se muestra en la Tabla 2.6 y el análisis estadístico de este diseño experimental se presenta en el Anexo IV).

Tabla 2.6. Diseño factorial 3³: matriz experimental para las pruebas de adsorción.

BLOQUE	TIPO DE AMINA [NH ₃]	CANT. DE AMINA (cm ³ /g SiO ₂)	FLUJO (cm ³ /min)	X _T	X _C	X _F
1	EDA	0.14	30	-1	-1	-1
1	EDA	0.14	65	-1	-1	0
1	EDA	1.16	100	-1	0	+1
1	EDA	1.16	30	-1	0	-1
1	EDA	3.00	30	-1	+1	-1
1	EDA	3.00	65	-1	+1	0
1	EDA	1.16	65	-1	0	0
1	EDA	0.14	100	-1	-1	+1
1	EDA	3.00	100	0	+1	+1
2	DI	0.14	30	0	-1	-1
2	DI	0.14	65	0	-1	0
2	DI	1.16	100	0	0	+1
2	DI	1.16	30	0	0	-1
2	DI	3.00	30	0	+1	-1
2	DI	3.00	65	0	+1	0
2	DI	1.16	65	0	0	0
2	DI	0.14	100	0	-1	+1
2	DI	3.00	100	0	+1	+1
3	TEA	0.14	30	+1	-1	-1
3	TEA	0.14	65	+1	-1	0
3	TEA	1.16	100	+1	0	+1
3	TEA	1.16	30	+1	0	-1
3	TEA	3.00	30	+1	+1	-1
3	TEA	3.00	65	+1	+1	0
3	TEA	1.16	65	+1	0	0
3	TEA	0.14	100	+1	-1	+1
3	TEA	3.00	100	+1	+1	+1

Capítulo 3 . Resultados y Discusión

1.1. MATERIALES MESOPOROSOS

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15, así como el estudio de la estabilidad térmica y capacidad de captura de CO₂ y SO₂ en los materiales funcionalizados.

3.1.1 Caracterización de los soportes mesoporosos

Con el objeto de caracterizar los materiales sintetizados tipo MCM-41 y SBA-15, se aplicaron las técnicas de Difracción de rayos X de polvos (DXR), microscopía de electrónica de transmisión (TEM), y adsorción de N₂ (método BET) y los resultados se presentan a continuación.

3.1.1.1 Propiedades estructurales y texturales

Las propiedades estructurales y texturales de los soportes obtenidos vía sintética se obtuvieron mediante difracción de rayos X de polvos en el intervalo de valores de bajo ángulo en 2θ (0.5 a 8°) para conocer los parámetros estructurales (simetría y periodicidad del arreglo de poros). La figura 3.1 muestra el patrón de difracción obtenido para ambos soportes.

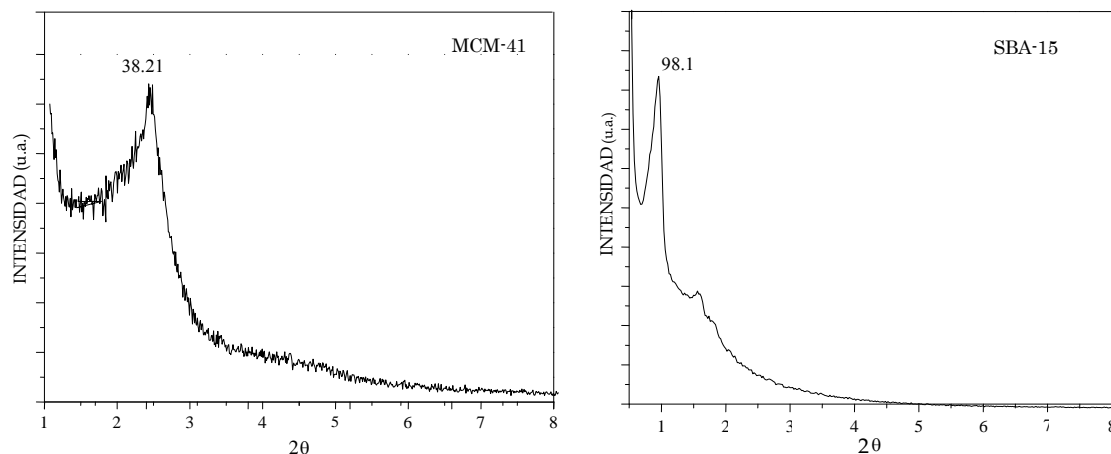


Figura 3. 1 Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados MCM-41 y SBA-15 que son utilizados como soportes.

En la Figura 3.1 se observa que ambos sólidos presentan las líneas de reflexión características de los materiales tipo MCM-41 y SBA-15 respectivamente. En el caso del sólido MCM-41 el patrón DRX muestra picos bien resueltos similares a los reportados para un sólido mesoporoso con estructura hexagonal [Sayari, 2000] y con arreglo periódico. Para el SBA-15 los picos se encuentran bien definidos en el intervalo de 1 a 3° (2θ), asociados con un arreglo de simetría hexagonal $p6mm$ con distancias periódicas d en el plano (100), (110) y (200) [Zhao *et al*, 1998].

En la Figura 3.2 y 3.3 se muestran las isotermas obtenidas para la adsorción-desorción de N_2 , con ellas se determinaron el área específica (A_s), el volumen y la distribución del diámetro de los poros, como parámetros importantes en la caracterización de ambos sólidos. La isoterma de adsorción del soporte MCM-41 obtenido vía sintética se muestra en la Figura 3.2, de acuerdo a su forma corresponde al tipo IV asociada a materiales mesoporosos según la clasificación de Brunauer y col. (1940). Para su estudio se han identificado tres regiones bien definidas: (A) entre 0.5 y 3.0 de P/P_0 definida como la región de adsorción de monocapa-multicapa sobre las paredes de los poros; (B) entre 0.3 y 0.4 la región de la condensación reversible, con grado de inclinación mucho más pronunciado que las otras regiones, indicando la mayor capacidad de adsorción de nitrógeno en un intervalo muy restringido, asociado a la presencia de poros con diámetro definido; (C) entre 0.4 y 1.0 identificada como la región de la adsorción de multicapa sobre la superficie externa.

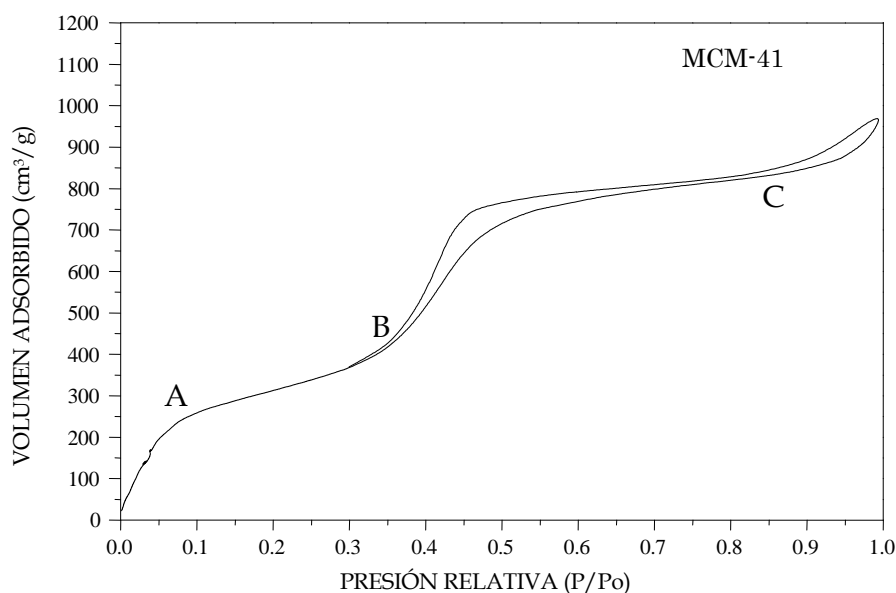


Figura 3. 2 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del sólido calcinado MCM-41.

La isoterma del material SBA-15 de la Figura 3.3 muestra dos inflexiones en la curva, la primera entre 0.45-0.75 P/P_0 , este punto también es conocido como condensación, y la segunda inflexión más amplia que la anterior indica que las muestras tienen un buen orden estructural y buena distribución de poro.

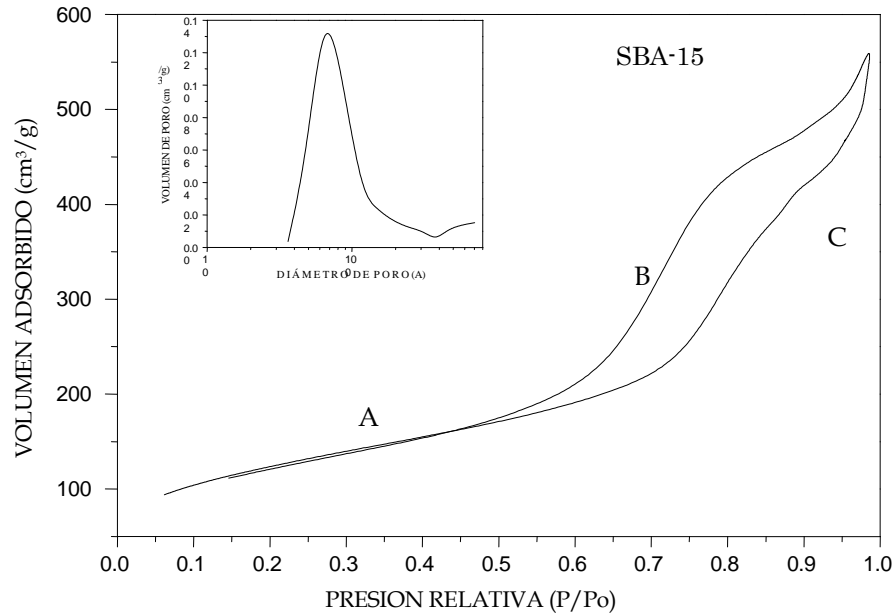


Figura 3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del sólido calcinado SBA-15.

En la Figura 3.4 a se muestra la fotomicrografía del sólido MCM-41, en esta imagen se puede ver el arreglo hexagonal de poros característico de este material de poros con tamaño promedio de 3.3 nm y grosores de pared aproximadamente de 1.5 nm, aunque también presenta algunas zonas amorfas. Esta imagen también muestra zonas más oscuras, esta diferencia de contraste se puede atribuir a defectos del material o a irregularidades en la superficie de la muestra.

La Figura 3.4. b y c presenta dos vistas del material SBA-15, en una se muestra la simetría hexagonal y en otra se observa la vista lateral de poros. Se confirma el buen ordenamiento que se había deducido del difractograma de rayos-X y del análisis de las isotermas de adsorción. Apreciando claramente la estructura hexagonal plana que adopta el material, típica del material mesoestructurado tipo SBA-15.

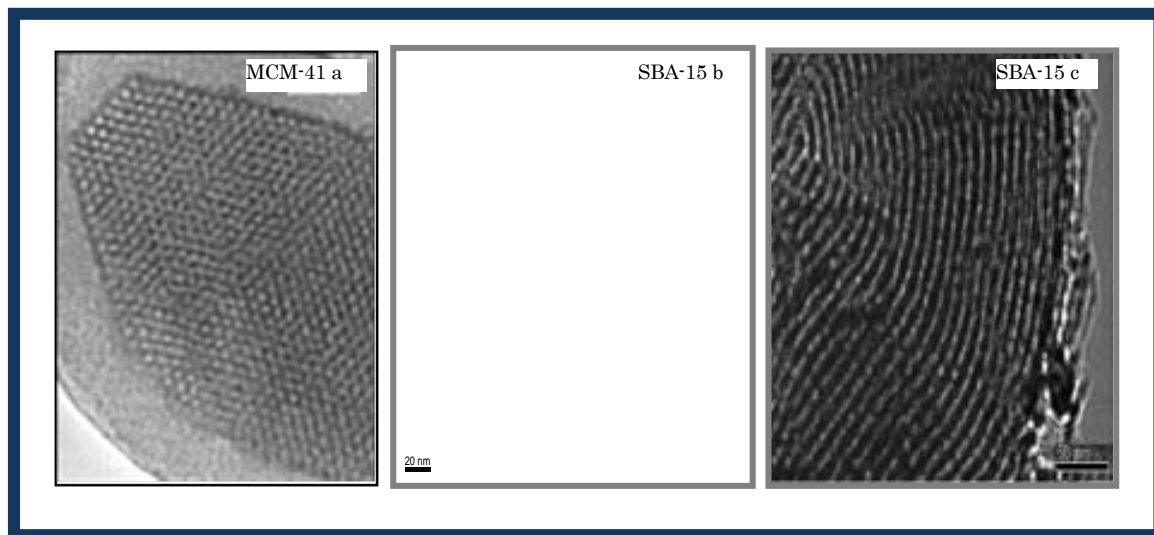


Figura 3. 4 Fotomicrografía de microscopía electrónica de transmisión de los soportes calcinados MCM-41 y SBA-15. La fotomicrografía A muestra la simetría hexagonal del arreglo de poros del material y la B la vista lateral de poros unidimensionales.

De esta manera la microscopia electrónica de transmisión permite confirmar que ambos soportes sólidos presentan en forma clara el arreglo hexagonal de poros, con diámetro de poros uniformes y mayor espesor de pared, lo cual tendrá una gran relevancia en la estabilidad hidrotérmica de este tipo de materiales.

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos de las propiedades texturales y estructurales determinadas por el método de adsorción de N_2 y DRX. El área específica, diámetro de poro y el volumen de poro fueron calculados con el método BET y el método BJH.

Tabla 3. 1. Resumen de propiedades texturales y estructurales obtenidas mediante adsorción de N_2 y DRX

Soporte	d_{100} (nm)	a_0 (nm) ^a	A_{BET} (m ² /g) ^b	V (cm ³ /g) ^c	D (nm) ^d	δ (nm) ^e
MCM-41	3.82	4.41	1157	1.461	3.3	1.11
SBA-15	9.81	11.32	499	0.978	7.1	4.22

^a Parámetro de celda (a_0) determinado por DRX de bajo ángulo

^b Área específica BET (A_{BET}),

^c Volumen total de poro (V),

^d Diámetro de poro (D) obtenido del isoterma de desorción por el método BJH y

^e Espesor de pared (δ) estimado de la diferencia entre el diámetro de poro D y el parámetro de red (a_0)

En suma las tres técnicas de caracterización de los materiales sintetizados (DRX, Adsorción de Nitrógeno y TEM) permitieron corroborar que las condiciones de síntesis de ambos soportes favorecen la formación de materiales nanoestructurados y mesoporosos de simetría hexagonal (con un orden de largo alcance) del tipo MCM-41 y SBA-15.

A partir de los resultados de estas síntesis se modificaron ambos soportes con los agentes de funcionalización (grupos amino) de acuerdo al diseño experimental planteado 3² a fin de obtener materiales con sitios activos para la adsorción de gases ácidos.

3.1.2. Caracterización de los materiales funcionalizados

Las propiedades texturales y estructurales adecuadas de un material son cruciales para la aplicación que se desee desempeñen. En el presente trabajo se analizó el efecto de las condiciones de impregnación con 3 grupos amino a 3 diferentes concentraciones sobre los soportes obtenidos en la sección anterior.

3.1.2.1. Propiedades estructurales y texturales

Los materiales MCM-41 y SBA-15 discutidos en la sección anterior fueron funcionalizados con aminas. La primera variable de estudio de la funcionalización fue el tipo de amina empleado. De esta forma se han utilizado tres aminas: N-[3-trimetoxisilil] propilendiamina (EDA) en tolueno, trietanolamina (TEA) en acetona y 3-[2-aminoetilamino]-propilmetildimetoxisilano (DI) en tolueno como se describe en la metodología. Algunos de los resultados se muestran a continuación.

Los difractogramas de rayos X realizados a bajo ángulo de los materiales MCM-41 después de la impregnación con las tres aminas se muestran en la Figura 3.5. La presencia de la señal de difracción (100) en las muestras funcionalizadas indica un buen ordenamiento mesoscópico de estos materiales. No obstante la disminución de intensidad de las señales correspondientes con las difracciones en los planos (110) y (200) implica un peor ordenamiento comparado con el material MCM-41.

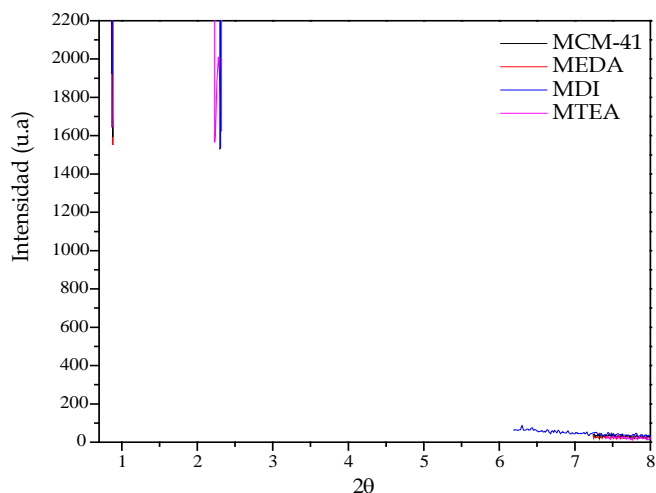


Figura 3. 5. Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados MCM-41 y funcionalizados con 3 grupos amino: EDA, DI y TEA;

La segunda variable en la funcionalización fue la concentración de impregnación de las aminas. La Figura 3.6 muestra el patrón de difracción DRX a ángulo bajo del MCM-41 funcionalizado con 0.14 y 1.16 cm^3/g (SiO_2) de TEA, aunque las líneas de reflexión se conservan el valor d_{100} decrece respecto al del soporte sólo remarcándose conforme aumenta la concentración de amina. La réplica en el centro que se realizó muestra que la funcionalización con 1.16 cm^3/g (SiO_2) de TEA no mostró diferencias significativas por lo cual se afirma que la técnica de impregnación es reproducible.

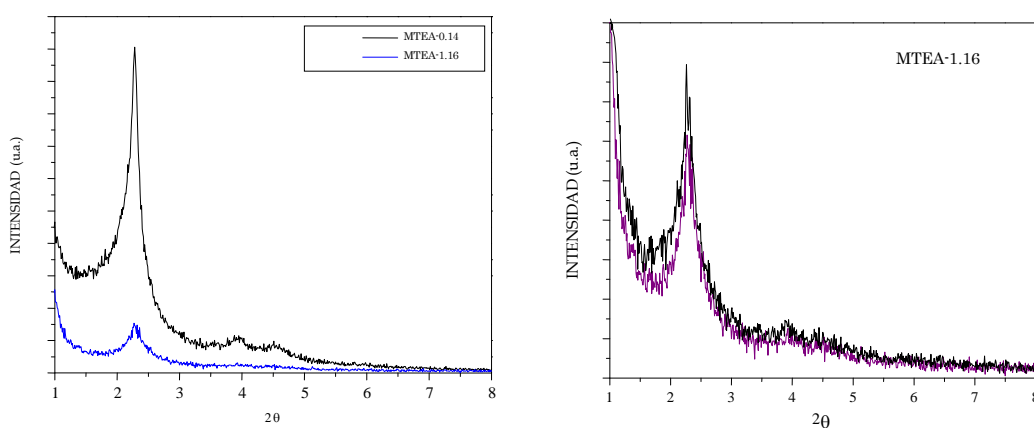


Figura 3. 6. Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados MCM-41 y funcionalizados con TEA; arriba se muestran la concentración 0.14 y 1.16 cm^3/g (SiO_2) de TEA y abajo la reproducibilidad de impregnación a 1.16 cm^3/g (SiO_2) de TEA.

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para el material MCM-41 funcionalizado con $1.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ SiO_2 de TEA se presenta en la Figura 3.7. Existe una significativa reducción del área específica y volumen poroso, lo cual se atribuye a la impregnación.

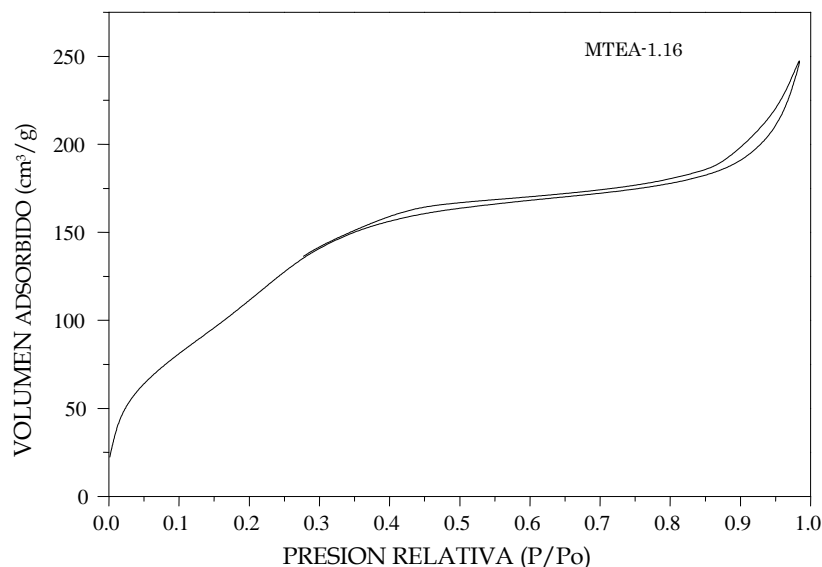


Figura 3. 7. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del sólido MTEA-1.16

La Tabla 3.2 resume las principales propiedades texturales obtenidas con los análisis de adsorción y desorción de N_2 a 77 K, es decir, la superficie específica, tamaño de poro y volumen total, incluyendo el parámetro d_{100} , el parámetro de celda unitaria a_0 , y el espesor de pared. La funcionalización con las aminas produjo cambios en las propiedades texturales de los materiales, existiendo una disminución en el área específica y en el tamaño de poro respecto al material de referencia MCM-41 lo que estaría relacionado con la presencia de grupos amino en las paredes de los mesoporos.

Tabla 3. 2. Resumen de resultados de propiedades texturales y estructurales de los materiales funcionalizados sobre el soporte MCM-41 de acuerdo al diseño experimental 3².

Muestra	d_{100} (nm)	a_0 (nm) ^a	A_{BET} (m^2/g) ^b	V (cm^3/g) ^c	D (nm) ^d	δ (nm) ^e
MCM-41	3.82	4.41	1157	1.461	3.3	1.11
MEDA-0.14	3.60	4.15	910	1.326	3.1	1.05
MEDA-1.16	3.52	4.06	754	1.136	2.9	1.16
MEDA-3.00	3.39	3.90	564	1.189	2.7	1.20
MDI-0.14	3.85	4.45	838	1.147	3.1	1.35
MDI-1.16	3.79	4.38	652	1.123	3.0	1.38

MDI-3.00	3.55	4.10	443	1.067	2.8	1.30
MTEA-0.14	3.87	4.47	508	1.161	3.1	1.37
MTEA-1.16	3.88	4.48	515	1.193	3.0	1.48
MTEA-1.16	3.90	4.50	522	1.213	3.0	1.50
MTEA-3.00	3.70	4.27	585	1.346	2.8	1.57

^a Parámetro de celda (a_0) determinado por DRX de bajo ángulo

^b Área específica BET (A_{BET}),

^c Volumen total de poro (V),

^d Diámetro de poro (D) obtenido del isoterma de desorción por el método BJH y

^e Espesor de pared (δ) estimado de la diferencia entre el diámetro de poro D y el parámetro de red (a_0)

La adición de los grupos aminosilanos en los materiales MCM-41, provoca, una disminución del valor de todos los parámetros texturales, como consecuencia de la pérdida de porosidad ocasionada por la incorporación de los grupos orgánicos. Por otro lado, el espesor de pared aumenta cuando se incrementa la concentración de amina terciaria, la distribución de tamaño de poro se ensancha, disminuyendo gradualmente el tamaño de poro lo que confirma de algún modo la impregnación de estas especies.

De la misma manera el material SBA-15 fue modificado con las aminas correspondientes y en general para las aminas secundarias (EDA y DI) la tendencia, fue una reducción en el área específica, en el volumen de poro, en el diámetro de poro y en el parámetro de celda unitaria a medida que aumenta la concentración de impregnación.

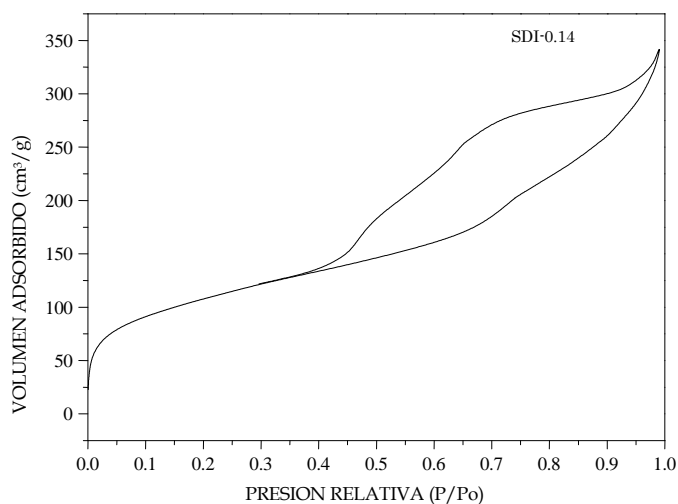


Figura 3. 8. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del sólido SBA-15 funcionalizado con $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ SiO_2 de 3[2-aminoetilamina] propilmetildimetoxisilano (DI) en tolueno.

Las propiedades texturales de estos materiales se resumen en la Tabla 3.3. El aumento de la proporción de la amina terciaria TEA en la superficie del SBA-15 influye ligeramente en el ángulo de difracción de la señal principal de los espectros DRX, modificando la distancia interplanar.

Los cambios que se producen en las propiedades texturales con el aumento de la proporción de aminas secundarias que contienen grupos silanos se pueden explicar mediante la reacción de funcionalización, donde Si-OH representa los grupos hidroxilo de la superficie del soporte:

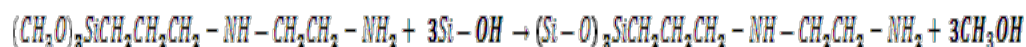


Tabla 3. 3. Resumen de resultados de propiedades texturales y estructurales de los materiales funcionalizados sobre el soporte SBA-15 de acuerdo al diseño experimental 3².

Muestra	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	A_{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D (nm)	δ (nm)
SBA-15	9.81	11.32	499	0.978	7.1	4.22
SEDA-0.14	8.19	9.46	389	0.88	6.40	3.06
SEDA-1.16	7.94	9.17	378	0.61	6.15	3.02
SEDA-3.00	7.52	8.69	254	0.44	5.7	2.99
SDI-0.14	7.66	8.85	372	0.53	5.6	3.25
SDI-1.16	7.48	8.64	179	0.18	4.1	4.54
SDI-3.00	7.35	8.49	154	0.36	4.0	4.49
STEA-0.14	8.63	9.96	257	0.59	5.5	4.46
STEA-1.16	8.93	10.30	385	0.88	5.6	4.70
STEA-3.00	9.31	10.75	408	0.93	6.4	4.35
STEA-3.0R	9.31	10.75	410	0.94	6.5	4.25

^a Parámetro de celda (a_0) determinado por DRX de bajo ángulo

^b Área específica BET (A_{BET}),

^c Volumen total de poro (V),

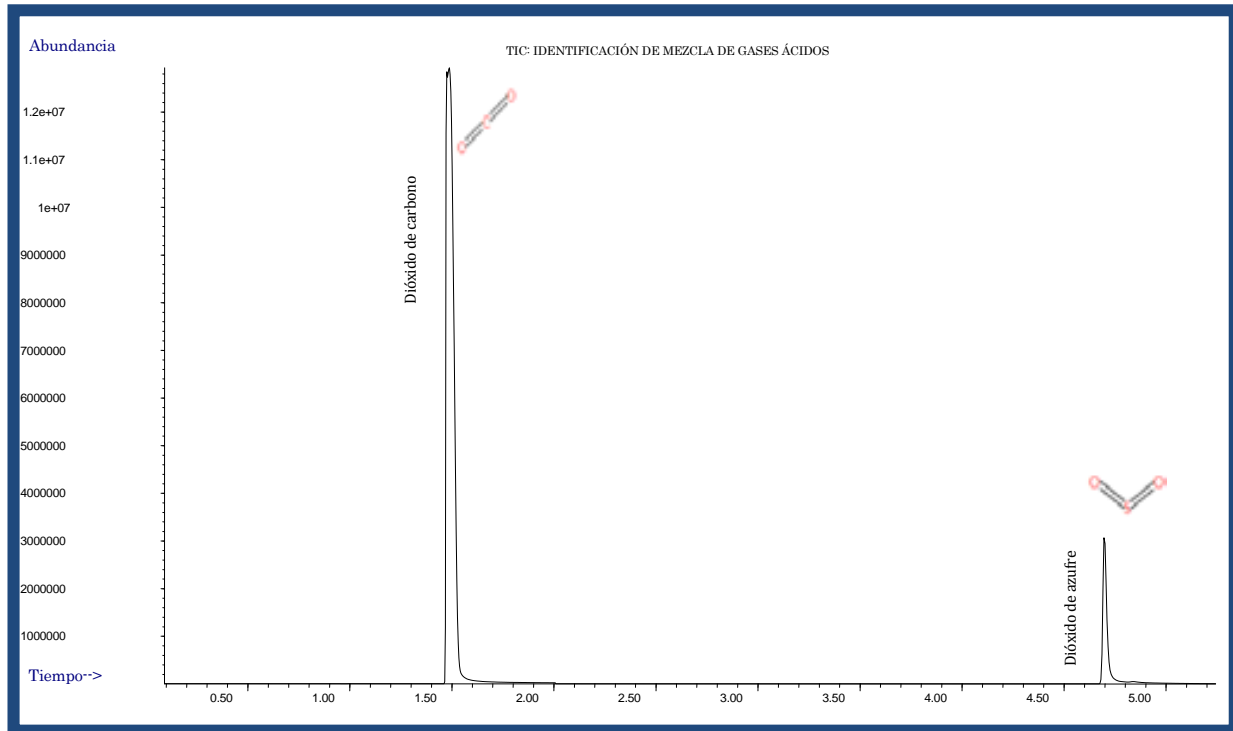
^d Diámetro de poro (D) obtenido del isoterma de desorción por el método BJH y

^e Espesor de pared (δ) estimado de la diferencia entre el diámetro de poro D y el parámetro de red (a_0)

El carácter básico del átomo de nitrógeno activa el enlace O-H por la interacción $N \cdots H$. Esto hace que la sustitución del protón por el grupo trimetilsililo se vea favorecida. Resultando en una disminución sustancial de la cantidad de grupos hidroxilo en superficie, ya que estos son sustituidos por grupos metílicos, produciéndose por tanto un cambio del carácter hidrofílico por otro más hidrofóbico. Por ello la funcionalización con agentes silanzantes como lo son las aminas secundarias EDA y DI afecta a las propiedades texturales de los materiales, como lo indican los resultados donde hay una importante disminución en la superficie específica, en el tamaño medio y en el volumen total del poro.

3.1.3. Identificación de los gases en el efluente gaseoso por CG-MS

La identificación de los gases de interés se efectuó mediante espectrometría de masas; la cual proporciona información para poder cuantificar la concentración inicial tanto del CO₂ como del SO₂ en la mezcla de trabajo, los cromatogramas y el reporte de identificación se presentan a continuación:



(ma in lib) Carbon dioxide

(ma in lib) Sulfur dioxide

Figura 3. 9. Identificación de la mezcla de gases ácidos y reporte de la biblioteca NIST del patrón de fraccionamiento: CO_2 y SO_2 para obtener el factor de respuesta del cromatograma.

La cuantificación de la diferencia de concentración en los efluentes gaseosos mediante los análisis de CG-MS en modo SIM se realizó considerando un factor de respuesta (ver detalles en el Anexo IV) el cual se presenta a continuación:

Tabla 3. 4. Factor de respuesta de los gases del patrón usado

Componente	PM	Concentración (% Vol-molar)	Área del pico (mV.s)	Factor de respuesta (% Vol-molar/unidad área)
CO_2	44	9.9941	35749782	3.58×10^6
SO_2	64	1.9900	16258635	8.17×10^6

El tiempo de saturación del material MEDA-3.0 se determinó experimentalmente mediante la curva de ruptura (breakthrough) que se presentan en la figura 3.10 donde se muestra que en una primera etapa la velocidad de adsorción está controlada por la difusión y la adsorción del SO_2 en la superficie interna del catalizador. A medida que el proceso de adsorción va progresando se ocupa la superficie interna. Como el CO_2 se adsorbe en mayor cantidad a temperaturas en torno a la ambiental. Las condiciones de operación (T_{amb} y presión 75 psi) favorecen la cinética de adsorción, permitiendo una mayor facilidad de acceso del gas a los microporos más pequeños.

La tendencia de la curva de ruptura del SO_2 en la mezcla gaseosa se parece a la presentada por sistemas de componentes puros, lo que indica que los efectos del SO_2 son insignificantes sobre el comportamiento de ruptura del CO_2 [Chatti *et al*, 2009].

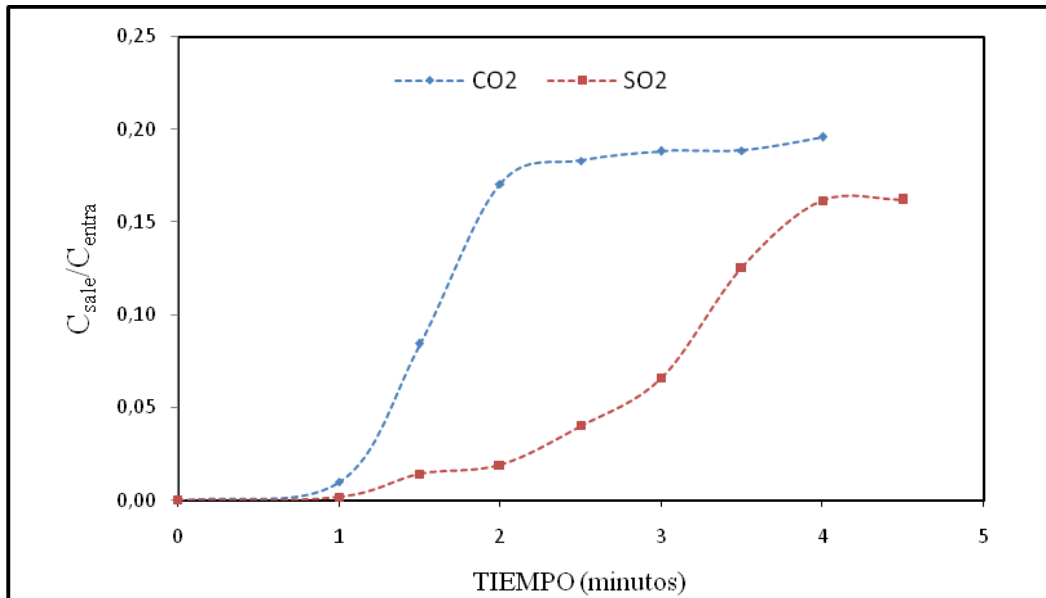


Figura 3. 10. Curva de ruptura de la mezcla gaseosa de 9,99% CO_2 y de 1,99% SO_2 en balance de N_2 para el material MEDA-3.0.

Es por ello que las variaciones de concentración en las corrientes de salida del reactor tubular con el lecho de adsorbente fueron determinadas fijando un tiempo de adsorción, en el cual las cantidades de CO_2 y SO_2 adsorbidas se encuentren en el equilibrio para la composición y temperatura indicada anteriormente.

Los porcentajes de remoción de CO_2 y SO_2 en la corriente de salida para todos los materiales funcionalizados con aminas en los soportes MCM-41 y SBA-15 se muestran a continuación:

De acuerdo a los resultados obtenidos en la figura 3.11 para los materiales funcionalizados con la amina EDA, se encuentra una buena correlación entre la capacidad de adsorción de CO_2 y el volumen de poros total, comprobándose experimentalmente, que la adsorción de CO_2 a temperatura ambiente y a presión elevada está directamente relacionada con el volumen de poros, siendo más adecuado el soporte MCM-41, favoreciendo la eficiencia de remoción de CO_2 de la corriente gaseosa la impregnación con la concentración alta de grupos amino y el flujo bajo ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Para el soporte SBA-15 la tendencia de remoción aumenta a medida que se incrementa la concentración de EDA impregnada teniendo su máximo en $1.16 \text{ cm}^3/\text{g SiO}_2$ al flujo alto; sin embargo, a la concentración alta de amina disminuye la eficiencia de remoción de CO_2 tocando su valor más bajo al flujo alto, lo cual indica

que bajo estas condiciones se presentan problemas de difusión, ya que los sitios activos de los mesoporos y microporos tienen un acceso restringido para las moléculas de CO₂.

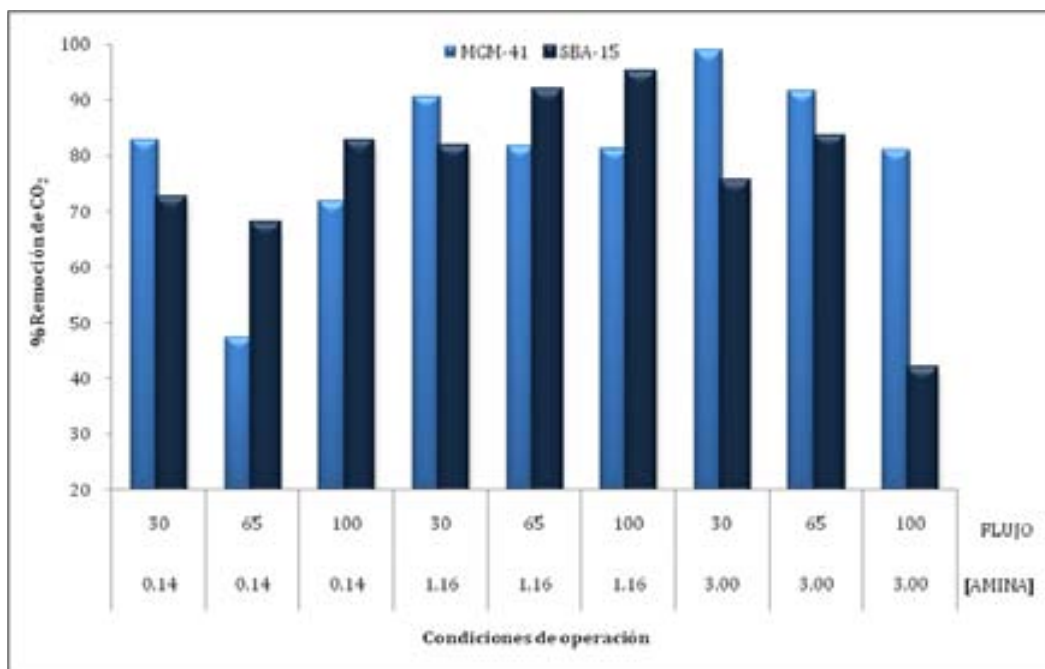


Figura 3. 11. Eficiencia de remoción del CO₂ de los soportes funcionalizados con la amina secundaria EDA

La figura 3.12 presenta los resultados para la otra amina secundaria DI, observando que el tamaño de poro juega un papel muy importante en el desempeño de los adsorbentes, siendo el MCM-41 el soporte con la mejor tendencia de remoción de CO₂, a las condiciones de operación: concentración media (1.16 cm³/g SiO₂) y el flujo bajo (30 cm³/min).

En tanto que los adsorbentes del soporte SBA-15 tienen mejores eficiencias a la concentración baja de amina y flujos bajos, lo cual indica que el grado de impregnación de grupos amino va a influir de forma considerable en la cantidad adsorbida, siendo este efecto importante como se aprecia en la figura 3.12.

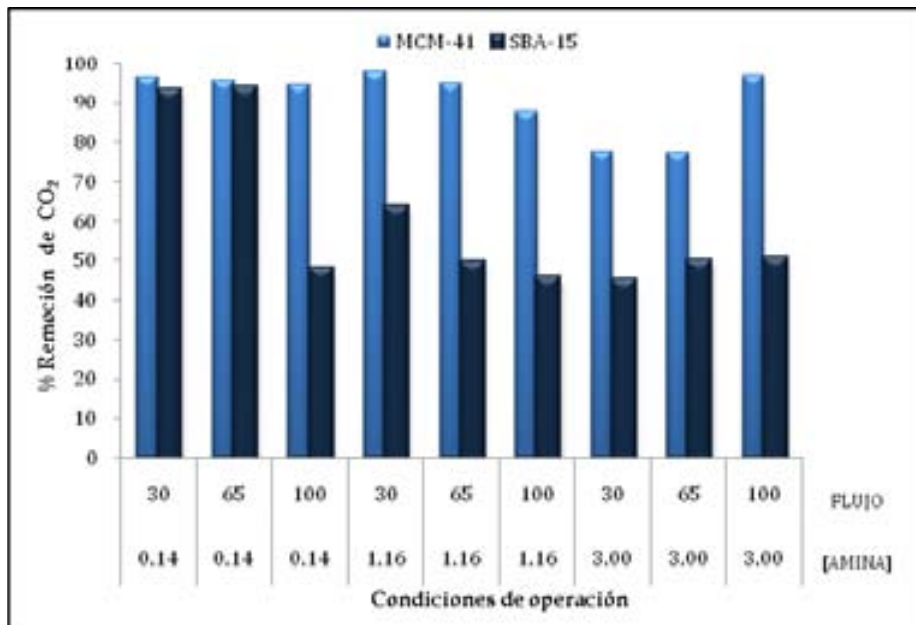


Figura 3. 12. Eficiencia de remoción del CO₂ de los soportes funcionalizados con la amina secundaria DI

En el caso de los materiales impregnados con la trietanolamina (TEA), la tendencia de remoción de CO₂ para ambos soportes es semejante, aunque el MCM-41 conserva el liderazgo en eficiencia de remoción, se puede establecer la concentración media y el flujo bajo como las condiciones de operación óptimas para comparar la capacidad de adsorción en una operación cíclica de ambos soportes (figura 3.13).

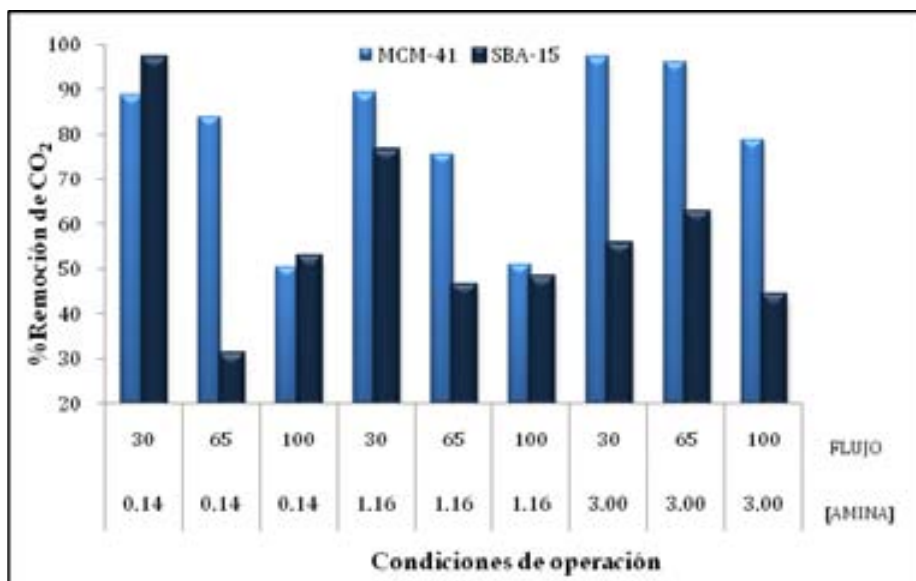


Figura 3. 13. Eficiencia de remoción del CO₂ de los soportes funcionalizados con la amina terciaria TEA

El efecto del SO_2 en el comportamiento de los materiales adsorbentes funcionalizados con aminas fue examinado utilizando 1.99% vol. molar de SO_2 en la corriente gaseosa simulada, para saber si el proceso de adsorción para ambos gases es simultáneo y si el SO_2 interfiere en la regenerabilidad del adsorbente, ya que esto implicaría que en una aplicación industrial se requiera remover al SO_2 de la corriente gaseosa previo al proceso de captura del CO_2 para garantizar un mayor tiempo de vida del adsorbente.

En la figura 3.14 se presenta la eficiencia de remoción de SO_2 de los materiales MEDA y SEDA con las variaciones en las condiciones de operación: concentración de amina y flujo. Al igual que los resultados presentados anteriormente para la remoción de CO_2 , el tamaño de poro juega un papel importante en el desempeño de los materiales, sin embargo las diferencias en la eficiencia de remoción se reducen, siendo el material SEDA el que al proporcionar un mayor diámetro de poro tiene un mejor comportamiento de remoción, el cual se disminuye por efecto del aumento en la concentración de amina impregnada y los problemas de difusión que conlleva. Sin embargo, presenta incluso mejor eficiencia de remoción para el SO_2 que para el CO_2 , lo cual indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo simultáneamente y que el SO_2 compete fuertemente por los sitios activos de la superficie del adsorbente.

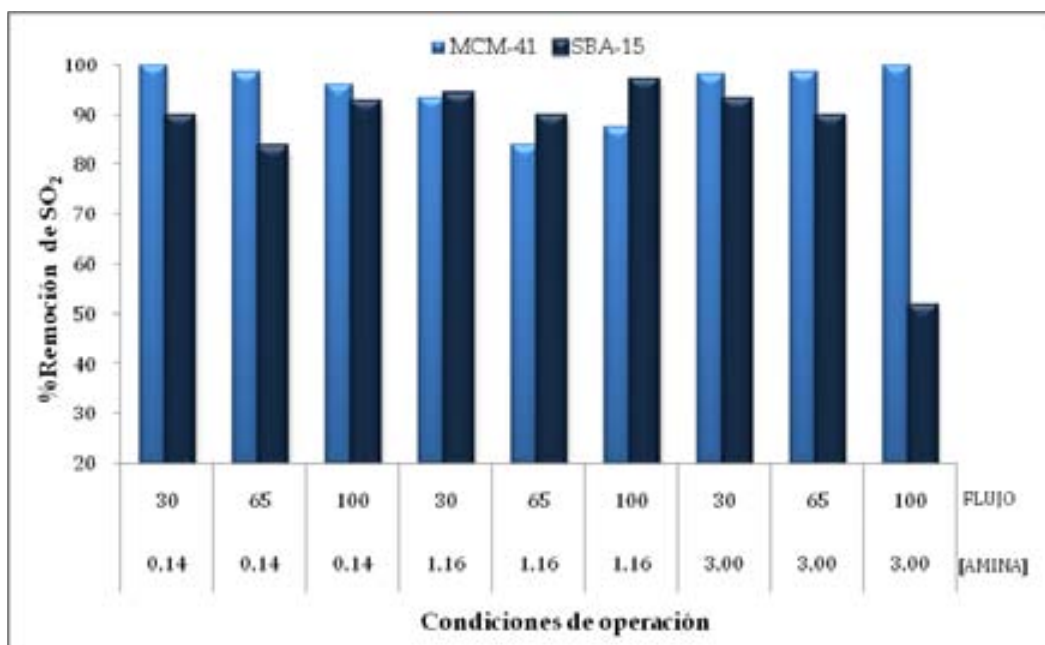


Figura 3. 14. Eficiencia de remoción del SO_2 de los soportes funcionalizados con la amina secundaria EDA

Para los materiales MDI y SDI las diferencias en %remoción de SO_2 presentadas en la figura 3.15 remarcan la influencia del soporte utilizado, pero también indican que la concentración de grupos amino influye de manera importante en la disposición de los sitios activos para la adsorción de SO_2 , disminuyendo la interacción a medida que se incrementa la concentración de amina y aumenta el flujo.

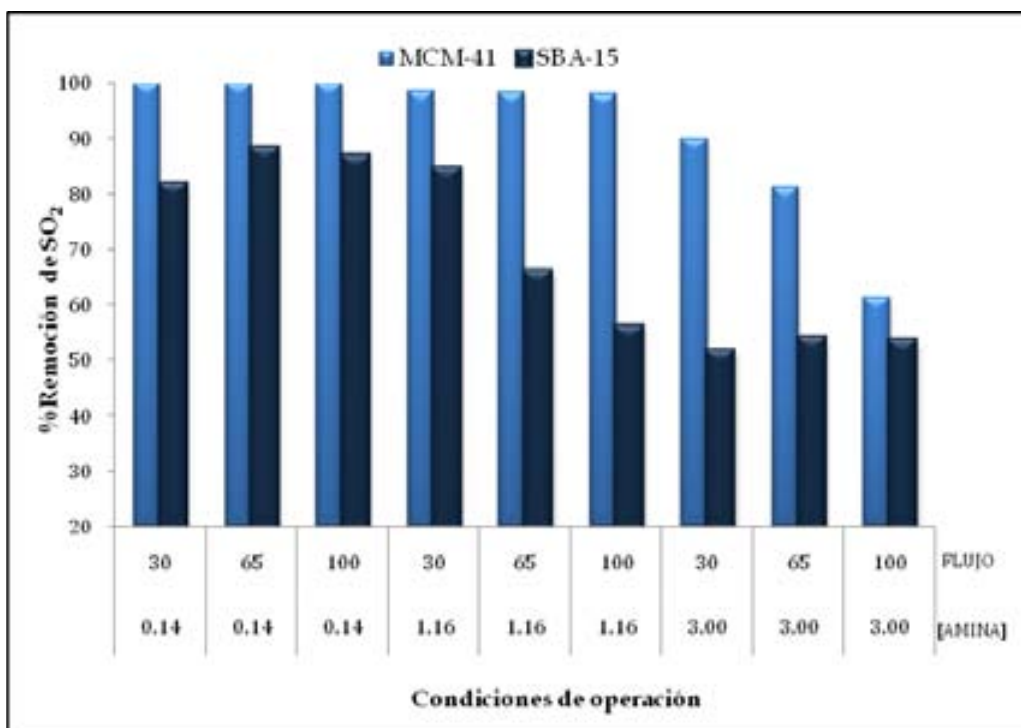


Figura 3. 15. Eficiencia de remoción del CO_2 de los soportes funcionalizados con la amina secundaria DI.

En el caso de la trietanolamina (TEA), sin embargo, la eficacia de captura en las concentraciones media y alta de amina mostradas en la figura 3.16, son muy superiores a las mostradas por los mismos materiales para el CO_2 lo que indica que de los tres grupos amino impregnados es la amina terciaria la que tiene mayor participación en la captura de SO_2 .

Sin embargo, esta amina terciaria, conduce a una disminución en la capacidad de adsorción por el CO_2 por debajo de lo que se presenta para las diaminas EDA y DI. Este resultado discrepa con las conclusiones de Hiyoshi [2005], donde se divulgó que la capacidad de la adsorción regularmente aumenta de aminas primarias a terciarias injertadas sobre SBA-15.

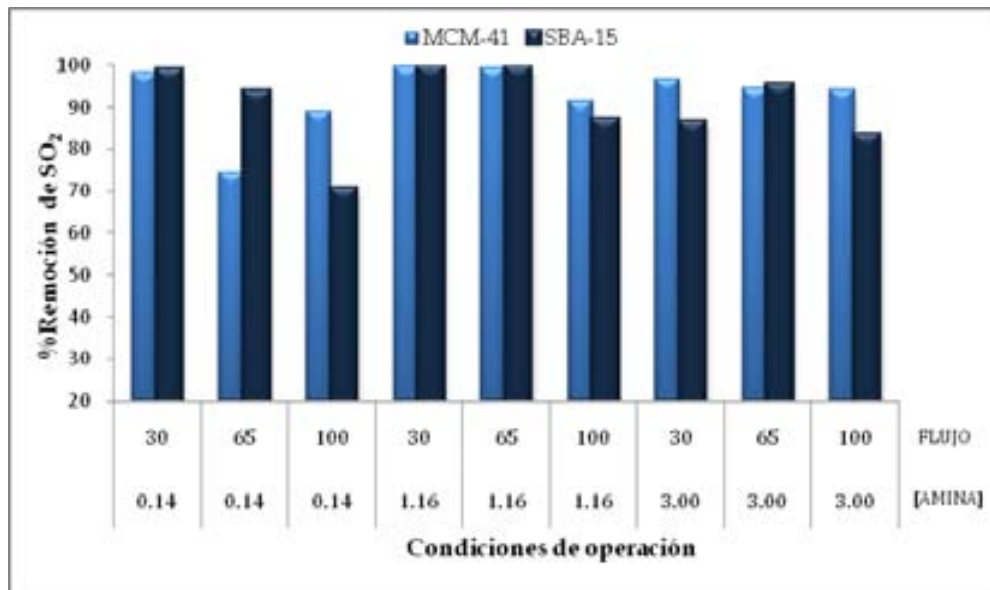


Figura 3. 16. Eficiencia de remoción del SO₂ de los soportes funcionalizados con la amina terciaria TEA

Aunque el volumen de poros, el área específica y la densidad superficial de silanoles disminuye con la funcionalización de los grupos amino en el soporte MCM-41, el depositar una concentración más alta de grupos amino sobre la superficie de sílice permitió tener una mayor capacidad de adsorción de CO₂ manteniendo el siguiente orden: EDA>DI>TEA, donde las diaminas tienen la capacidad más alta de adsorción. Salvo en las condiciones de concentración alta con flujo bajo y medio donde la amina DI tuvo sus valores más bajos lo que indica que la transferencia de masa se vio dificultada cuando la amina ocupó más que 2/3 del volumen de poro.

La eficiencia de remoción de SO₂ fue favorecido a medida que se incrementó la concentración de amina EDA y TEA impregnada sobre el soporte MCM-41 independientemente del flujo utilizado, en cambio para la amina DI el aumento en la concentración y en el flujo disminuye la remoción de SO₂.

Asimismo los resultados del soporte SBA-15 permiten comprobar de forma experimental lo deducido teóricamente para la adsorción de SO₂ en materiales funcionalizados con grupos amino, donde se resalta que la selectividad de adsorción depende del tipo de amina (incremento en aminas terciarias). Destacando que debido a un mayor volumen de poro en los materiales cuyo soporte fue el SBA-15, la adsorción de CO₂ es menor que para los materiales de la serie MCM-41, debido a que las interacciones adsorbato-adsorbente se reducen al tener mayor espacio para difundirse. Estos resultados fueron analizados estadísticamente siguiendo el diseño experimental 3³ y sus resultados se discuten a detalle en el Anexo V.

A la luz de los resultados de estas pruebas preliminares, el siguiente paso fue evaluar si los adsorbentes pueden ser fácilmente regenerados mediante el principio PSA o si por efecto del SO_2 en la corriente gaseosa se dificulta el proceso de desorción. Para verificar esta situación se analizó la velocidad de regeneración de los materiales STEA en su concentración alta y baja como se muestra en la figura 3.17 donde ambas curvas muestran que la concentración de SO_2 de la corriente de salida disminuye rápidamente, rasgo preferido para la regeneración, sin embargo, mayor carga de TEA aumenta el tiempo de espera para la regeneración del adsorbente. Por lo tanto la carga de agente de funcionalización óptima debe ser una compensación entre la capacidad de adsorción del gas de interés (SO_2) y el tiempo requerido para la regeneración.

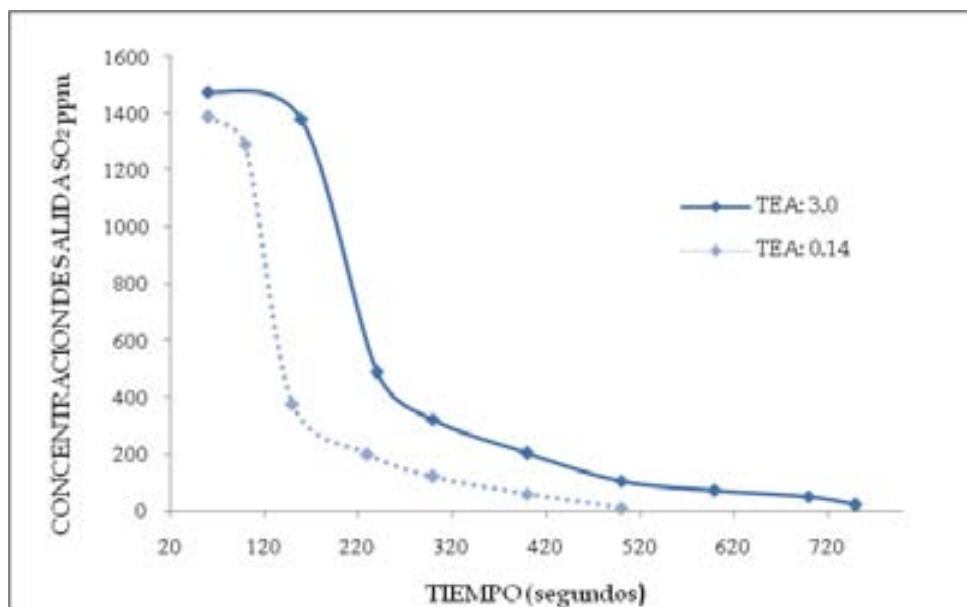


Figura 3.17. Efecto la cantidad de la concentración de grupo funcional sobre la regeneración.

La evacuación de los gases por el principio PSA llevados a temperatura ambiente permitió verificar que la adsorción es reversible en todos los casos confirmando los resultados que se presentan más adelante obtenidos mediante IR. Esto es importante desde el punto de vista industrial puesto que el adsorbente puede ser utilizado en adsorciones sucesivas y sin necesidad de remover previamente al SO_2 de la corriente gaseosa. Debido a que tanto la adsorción como la desorción son rápidas corresponde a una adsorción física (2.5-5 min.).

3.1.4. Espectroscopía FT-IR

3.1.4.1 Identificación de sitios activos

Con el objeto de profundizar en el estudio de la actividad de los grupos amino en la adsorción de CO₂ se han realizado análisis espectroscópicos de FT-IR en los soportes y en los materiales funcionalizados.

La región de vibración del espectro de FT-IR de una pastilla de SBA-15 se presenta en la Figura 3.18. Todos los materiales analizados fueron tratados en condiciones de vacío a 130 °C por 1.5 horas, para asegurar su limpieza. En la zona de mayor energía de los espectros del soporte SBA-15 se pueden observar las señales debidas a la presencia de agua adsorbida por el material a 3476cm⁻¹ (vibraciones de stretching O-H) y 1639 m⁻¹ vibraciones de deformación de los protones de agua. La banda afilada a 3741 cm⁻¹ se atribuye a los grupos hidroxilos aislados, similares a los que se han observado en materiales de sílice desgasificados a altas temperaturas [Kim *et al*, 2005]. La región de 3000 a 3740 cm⁻¹ coincide con la presencia de grupos hidroxilo internos y el enlace de hidrógeno del grupo OH [C. Setzer *et al*, 2002]. Los grupos hidroxilos aislados (grupos silanol) pueden reaccionar con una gran variedad de grupos funcionales lo cual permite adaptar la química superficial de estos materiales de sílice.

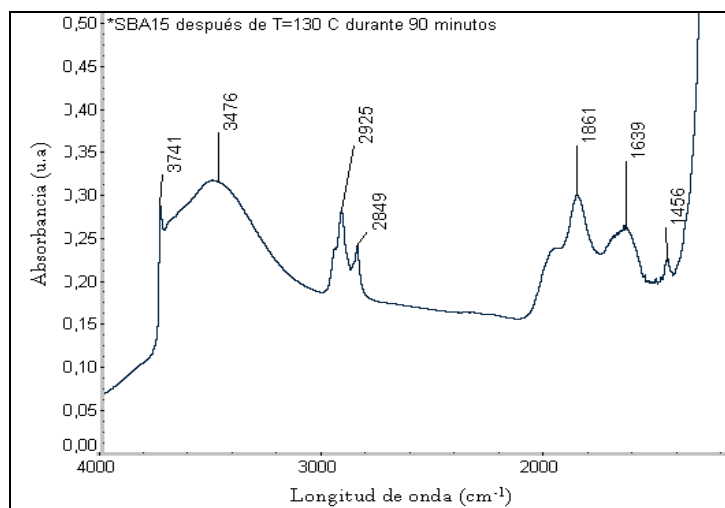


Figura 3. 18. Espectro FTIR para el soporte SBA-15 después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.

Cuando los grupos amino son injertados a la superficie de SBA-15, aparecen nuevas bandas de absorción FT-IR características de alcanolaminas, mientras que las bandas debidas a vibraciones del esqueleto Si-O-Si permanecen esencialmente inalteradas. Cada espectro conserva las bandas del grupos silanol cerca de 3400

cm^{-1} . Las bandas típicas de CH_2 en 2966, 2874 cm^{-1} . En la Figura 3.19 se muestran los espectros de IR del soporte SBA-15 funcionalizado con los grupos amino (EDA, TEA y DI).

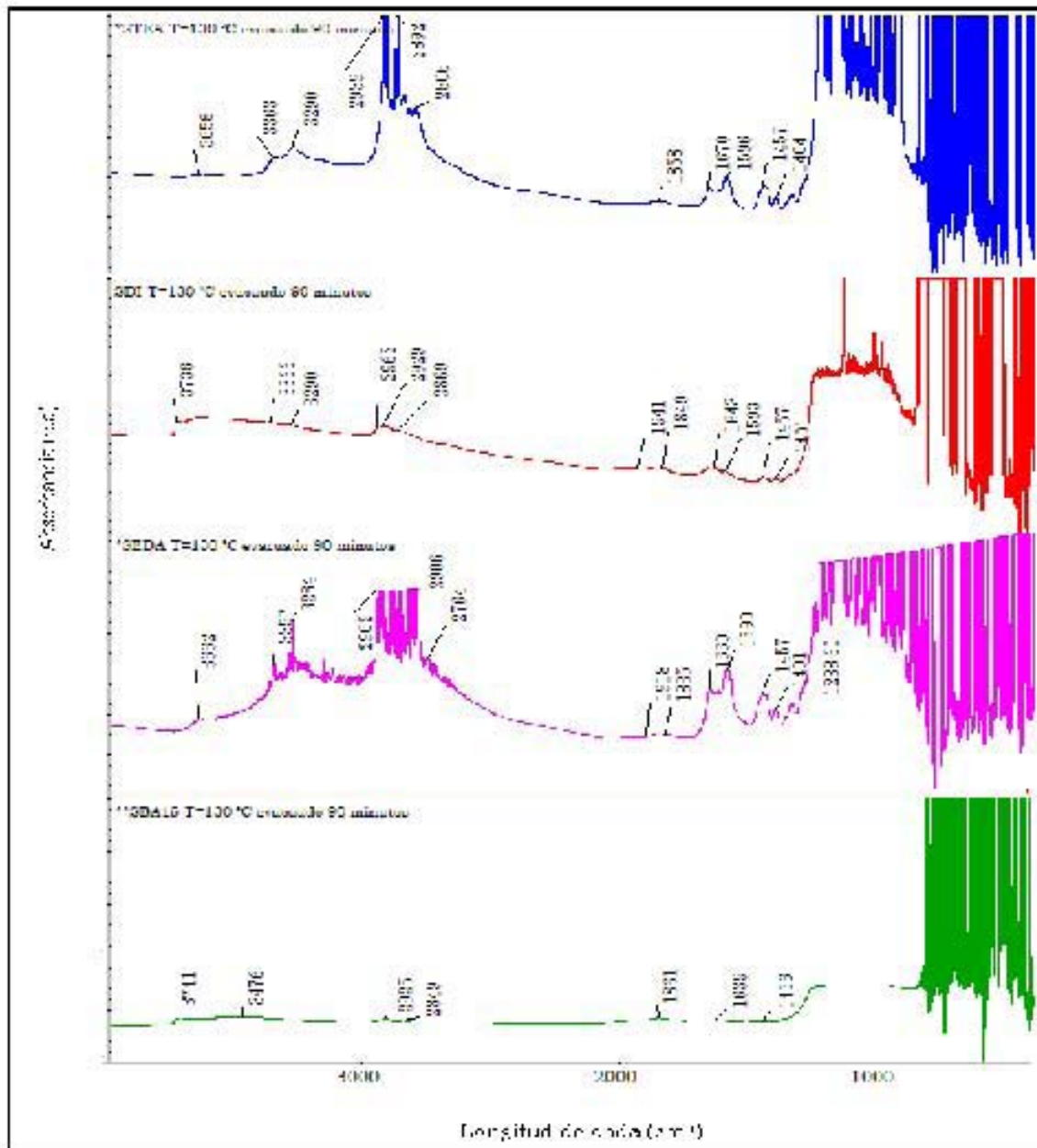


Figura 3. 19. Espectro FTIR para el material SBA-15 funcionalizado con 3 diferentes tipos de aminas (TEA; EDA y DI) después de un tratamiento térmico de 130°C durante 90 minutos.

Para el material STEA se pueden observar bandas de absorción bien definidas a 3363, 3290 y 1596 cm^{-1} . Estas bandas son asignadas al estiramiento asimétrico de NH_2 ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$), estiramiento simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$) y deformación del enlace NH_2 (δNH_2). Además, también se presenta la banda de estiramiento (Si)-OH a 3658 cm^{-1} , la vibración de la estructura Si-O-Si (1854 y 1670 cm^{-1}), el estiramiento del enlace CH_2 (2806, 2892 y 2939 cm^{-1}) y la deformación del enlace CH_2 (1404 y 1457 cm^{-1}).

Los espectros de los materiales SEDA y SDI son similares al de STEA; las bandas alrededor de 3360 y 1590 cm^{-1} fueron asignadas al estiramiento asimétrico del enlace NH_2 ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$) y a la deformación del enlace NH_2 (δNH_2) [H. Yoshitake, 2003], y las bandas alrededor de 3300 cm^{-1} pueden asignarse al estiramiento del enlace NH de las aminas secundarias (νNH) y al estiramiento simétrico de NH_2 ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$). La asignación de las bandas se resumen en la Tabla 3.5 [Chang, *et al* 2003; Huang *et al*, 2003]

Tabla 3. 5. Asignación de bandas del espectro IR para los materiales funcionalizados STEA, SEDA y SDI.

Adsorbente	Longitud de onda (cm^{-1})						
	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$	δNH_2	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	δCH_2	NH-silano
STEA	3363	3290	1596	2939	2892	1457	1404
SEDA	3357	3284	1590	2962	2906	1457	1401
SDI	3366	3290	1593	2962	2869	1457	1401

Existen reportes sobre materiales de sílice modificados con diferentes aminas; en donde el hidrógeno del enlace OH es liberado y protonado por el grupo amino ($\text{R-NH}_3^+ \cdots \text{O-Si}$) [White *et al*, 2000; Okabayashi *et al*, 1997; Golub *et al*, 1996]. De acuerdo a diversos estudios de IR, el cambio en las bandas de absorción de $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ y $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ de los materiales SBA-15 modificados se hace para reducir la frecuencia en el H de enlace [White *et al*, 2000; Okabayashi *et al*, 1997; Vranchen *et al*, 1992], la posición de las bandas también cambia para bajar la frecuencia con el aumento de la densidad superficial de amina comprobando que el proceso de funcionalización con aminas fue completado sobre la superficie del soporte de sílice SBA-15.

De la misma forma que para el SBA-15, para la serie de MCM-41 se obtuvieron resultados similares antes y después de la modificación. En la figura 3.20 se presenta el espectro FTIR del soporte MCM-41, en el cual se muestra una banda intensa alrededor de 3400 cm^{-1} perteneciente a la vibración de tensión (stretching) SiO-H ν : 3700-3200 y Si-OH δ (deformación) en 1072 cm^{-1} ; conjuntamente se observa una señal cercana a 1090 cm^{-1} característica de la vibración de tensión Si-O-Si reportada entre 1090-1030 cm^{-1} [Kim *et al*, 2005].

Algunas bandas de confirmación se encuentran entre $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, en nuestro caso la banda se encuentra desplazada en 926 cm^{-1} la cual pertenece a la vibración Si-OH.

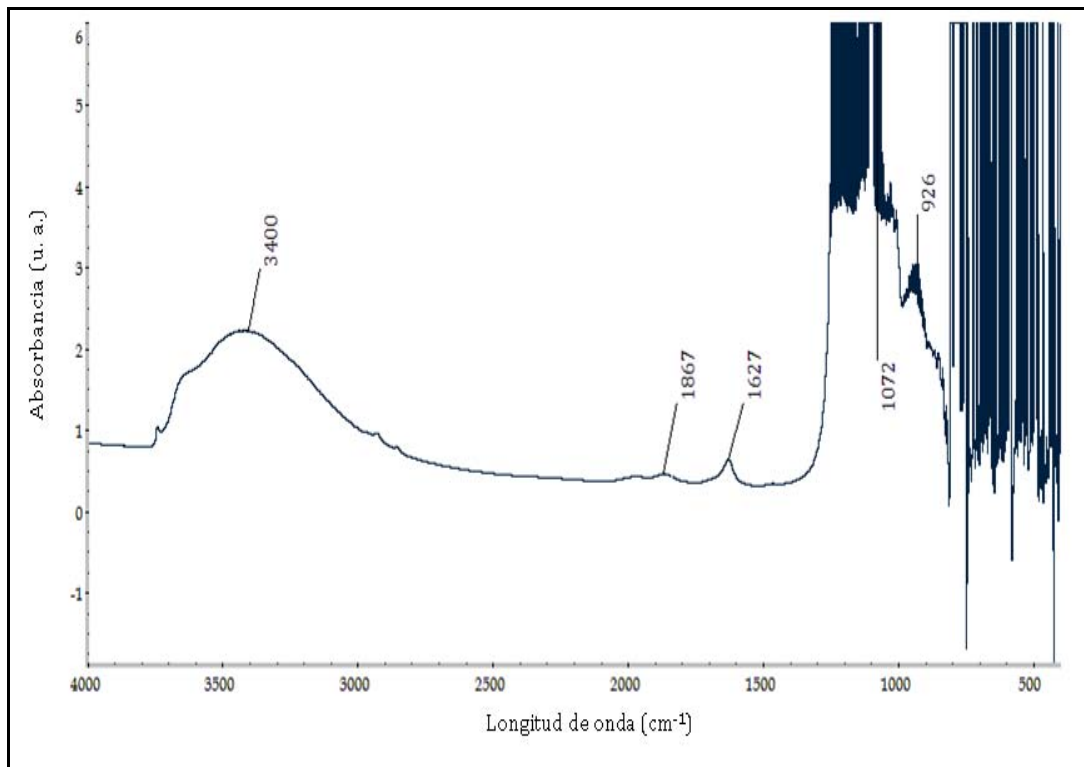


Figura 3. 20. Espectro FTIR para el soporte MCM-41 después de un tratamiento térmico de 25 a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 90 minutos.

Cuando los grupos amino han sido impregnados sobre la superficie del MCM-41, aparecen nuevas bandas de absorción como se presenta en la figura 3.21, en el espectro del material MTEA se observan bandas de vibración en 3372 , 3307 y 1455 cm^{-1} asignadas al estiramiento asimétrico de NH_2 ($\nu_{\text{as}}\text{ NH}_2$), estiramiento simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{ NH}_2$) y deformación del enlace NH_2 (δNH_2). Otras bandas observadas en el espectro se atribuyen al estiramiento del enlace CH_2 (2941 , 2876 y 2810 cm^{-1}) y la deformación del enlace CH_2 (1398 y 1350 cm^{-1}).

La deformación del enlace NH_2 confirma que el proceso de impregnación ocurrió mediante el ataque de los grupos amino sobre la superficie de sílice vía acoplamiento en el enlace Si-O-Si [Khatri *et al.*, 2005]. Para los materiales MEDA y MDI las bandas de estiramiento de NH_2 se presentan en $3346\text{-}3364\text{ cm}^{-1}$, las del CH_2 en 2932 , 2876 y 2862 cm^{-1} ; y las que aparecen en $1589\text{-}1668$ y 1446 cm^{-1} se atribuyen a la deformación de NH_2 .

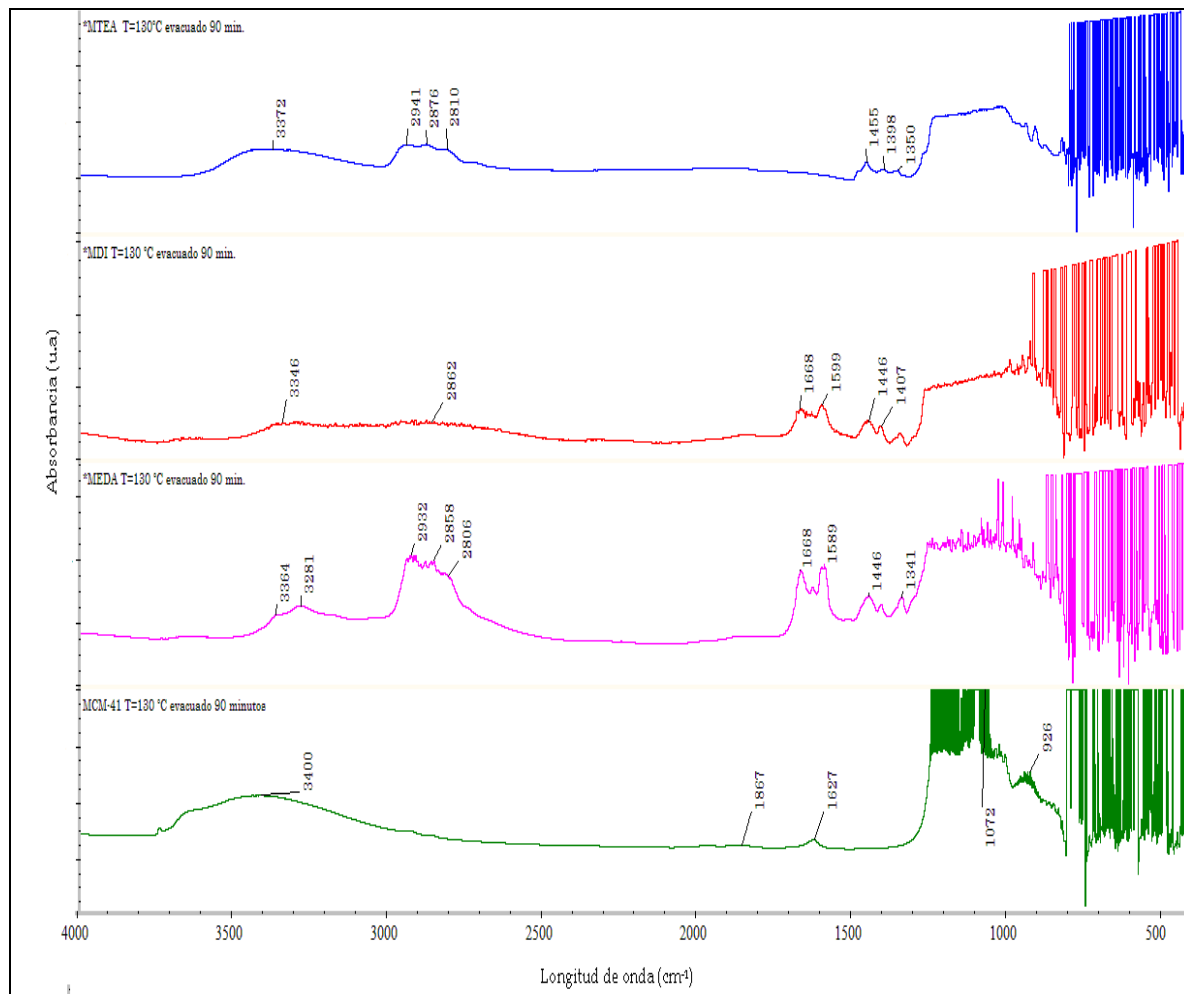


Figura 3. 21. Espectro FTIR para el material MCM-41 funcionalizado con 3 diferentes tipos de aminas (TEA; EDA y DI) después de un tratamiento térmico de 130°C durante 90 minutos.

Los resultados obtenidos y resumidos en la tabla 3.6 proporcionan pruebas claras de que los tres grupos aminos fueron impregnados sobre la superficie del soporte MCM-41.

Tabla 3. 6. Asignación de bandas del espectro IR para los materiales funcionalizados MTEA, MEDA y MDI.

Adsorbente	Longitud de onda (cm ⁻¹)						
	$\nu_{as}NH_2$	ν_sNH_2	δNH_2	$\nu_{as}CH_2$	ν_sCH_2	δCH_2	NH-silano
MTEA	3372	3307	1455	2941	2876	1398	1350
MEDA	3364	3281	1590	2932	2858	1446	1341
MDI	3346	3290	1599	2876	2862	1446	1407

3.1.4.2. Identificación de sitios activos para CO₂ en los materiales mesoporosos

La fuerza básica de la superficie de un sólido se define como la capacidad de convertir un ácido adsorbido en su base conjugada, y por tanto a ceder sus electrones a la molécula adsorbida [Tanabe, 1981]. La cantidad de centros básicos de un sólido se expresa como el número (o mmol) de sitios básicos por unidad de peso o por unidad de área superficial del sólido. La acidez o basicidad de los catalizadores sólidos determina sus propiedades, así como su actividad catalítica; por tanto es fundamental conocer el carácter ácido-básico de los materiales funcionalizados con grupos amino.

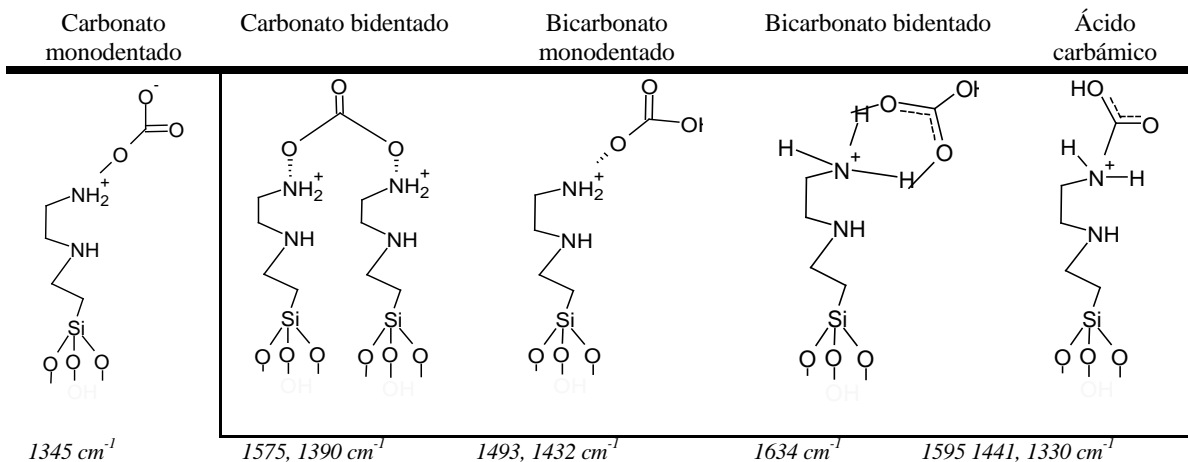
En los últimos años, el uso de moléculas sonda más específicas, ha permitido mejorar significativamente el conocimiento tanto de la fuerza como del número de centros básicos. Como el CO₂ es una molécula ácida, esta se adsorbe expresamente sobre los sitios básicos de la superficie de los materiales. Las especies que pueden ser formadas dependen del grupo superficial:

- **sobre grupos básicos OH**, hay formación de especies hidrógeno-carbonato HO-CO₂⁻.
- **sobre grupos básicos NH**: se forman distintas especies carbamato [Chang, 2003; Pérez, 2002; Inoue, 1982], los cuales reaccionan con el agua fisisorbida o con los grupos hidróxilo de la superficie del soporte, formando carbonatos y bicarbonatos adsorbidas como monodentado, bidentado o puente [Chang *et al*, 2003; Jung y Bell, 2001; Tomishige *et al*, 2000; Solymosi y Knozinger, 1990]

La identificación de los sitios básicos activos se realizó introduciendo CO₂ como molécula sonda a los materiales mesoporosos de las dos series propuestas. De acuerdo con Morterra y col. (1996), el CO₂ puede interaccionar con un anión superficial no coordinado en la región del CO₂ lineal (2400-2300 cm⁻¹), región que permite la identificación de los sitios básicos de Lewis. Las especies lineales de CO₂ adsorbidas en esta región son completamente reversibles; es decir, son especies fisisorbidas que se eliminan fácilmente con vacío.

En la figura 3.22 se muestran las distintas especies que pueden formarse, así como sus bandas características en el IR.

Figura 3. 22. Estructuras de carbonatos y bicarbonatos formadas por adsorción de CO₂ sobre materiales de sílice.



El espectro IR de la adsorción de dos pulsos sucesivos de CO₂ sobre el material de sílice SBA-15 después de realizar el tratamiento térmico muestra la presencia de una sola banda en la región del CO₂ lineal (Figura 3.23), localizada en la región de 2345 cm⁻¹ característica de la adsorción del dióxido de carbono sobre SiO₂ puro.

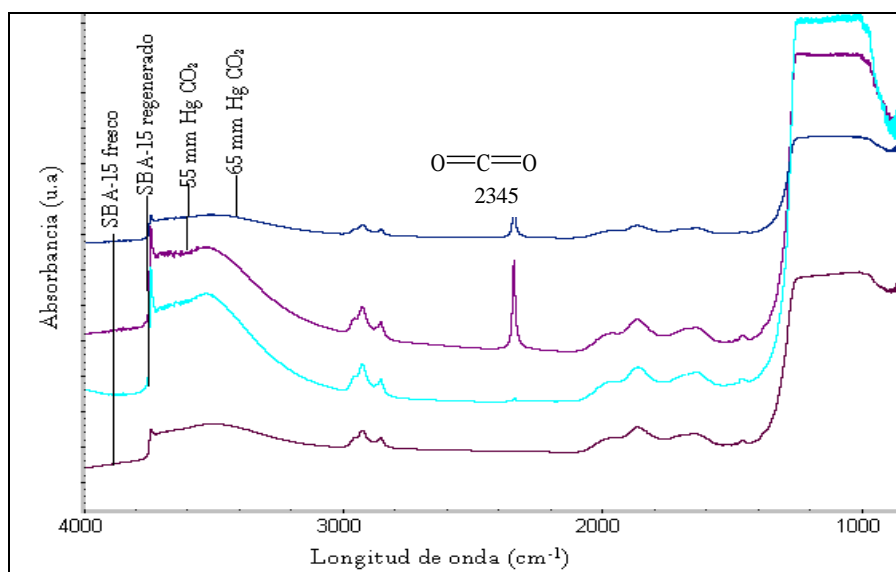


Figura 3. 23. Espectro FTIR para el ciclo de adsorción-desorción de CO₂: soporte SBA-15 después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.

Después de introducir el CO₂ se evacuó el gas a vacío, a fin de eliminar el CO₂ de la celda y se obtuvo nuevamente un espectro (línea azul claro) en el que observa que la banda en la región del CO₂ desapareció, lo cual indica que la interacción entre el SiO₂ y el CO₂ es débil; ya que la

interacción ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre una molécula de CO_2 y la superficie, lo cual confirma lo aseverado por Morterra *et al* , quienes afirman que las interacciones en esta región son reversibles; por lo tanto en esta interacción, el CO_2 se encuentra fisisorbido.

Resultados similares se obtuvieron en la adsorción de CO_2 sobre el MCM-41 con la presencia de una sola banda en la región del CO_2 lineal (figura 3.24) localizada en 2331 cm^{-1} , tratándose de una interacción reversible; permitiendo la regeneración del soporte con un cambio de presión.

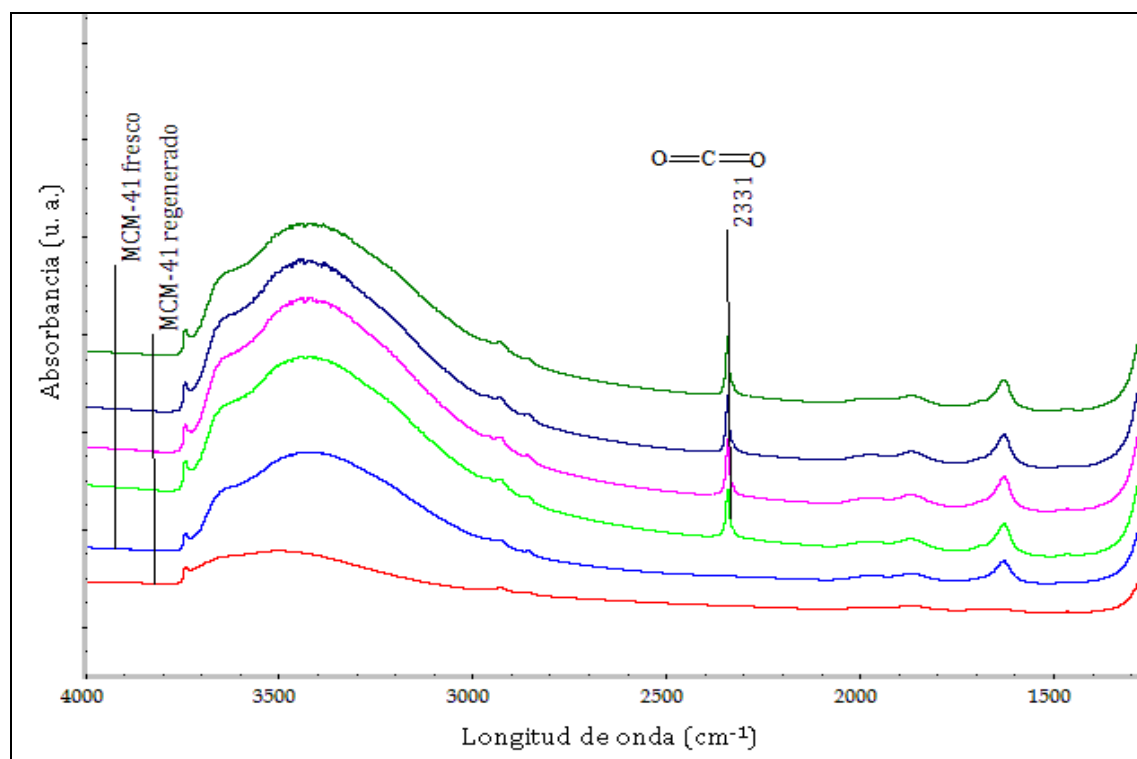


Figura 3. 24. Espectro FTIR para el ciclo de adsorción-desorción de CO_2 soporte MCM-41 después de un tratamiento térmico de 25 a $130\text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 minutos.

Para aclarar el estado de la adsorción de CO_2 sobre los materiales funcionalizados con aminas, igualmente se realizaron los análisis por pulsos. Las interacciones superficiales de CO_2 en los materiales modificados con aminas se presentan a continuación: las bandas más intensas de IR fueron observadas en el rango de $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. La asignación de estas bandas es complicada. Las bandas de IR cercanas a 1330 cm^{-1} pueden ser asignadas a CO_2 gaseoso débilmente adsorbido. Las bandas de vibración en 1382 cm^{-1} se deben al doblamiento del C-O del bicarbonato, este HCO_3^- podría venir de la reacción entre el CO_2 y el agua

residual del soporte. Las bandas de IR entre 1432 y 1485 cm^{-1} se deben a los estiramientos asimétricos de C-O en el carbamato.

En la Tabla 3.7 se resume la asignación de las principales bandas de los diferentes tipos de carbonatos.

Tabla 3.7. Principales especies carbonato formadas por adsorción de CO_2

Especies	ν/cm^{-1}	Bandas IR
Bidentado	1634-1570	$\nu(\text{C=O})$
	1350-1250	$\nu_{\text{asim}}(\text{O-C-O})$
	1060-1040	$\nu_{\text{sim}}(\text{O-C-O})$
Monodentado	1550-1490	$\nu_{\text{asim}}(\text{O-C-O})$
	1450-1400	$\nu_{\text{sim}}(\text{O-C-O})$
	1340-1300	$\nu(\text{C-O})$
H-carbonato	3616	$\nu(\text{OH})$
	1670	$\nu_{\text{asim}}(\text{O-C-O-H})$
	1470	$\nu_{\text{sim}}(\text{O-C-O-H})$
	1230	$\delta(\text{C-O-H})$

La Figura 3.25 muestra los espectros IR del material MEDA con los pulsos sucesivos de CO_2 a temperatura ambiente. En ella se presentan que la adsorción de las especies CO_2 provoca el incremento en las intensidades de algunas bandas; como las observadas en 2869 y 2932 cm^{-1} atribuidas a la vibración C-H, y la de 3372 cm^{-1} del N-H. La evolución de las especies de adsorción del CO_2 , revelan que la banda del bicarbonato bidentado en 1469 cm^{-1} y la del carbonato bidentado en 1575 cm^{-1} presentan la mayor contribución de sitios activos para el CO_2 .

La desorción del CO_2 permitió reestablecer el espectro original del material MEDA, lo cual confirma la reversibilidad de la interacción entre el grupo amino impregnado R-NH_2^+ y los carbonatos y bicarbonatos formados, indicando que se trata de un material fácilmente regenerable por cambio de presión (principio PSA).

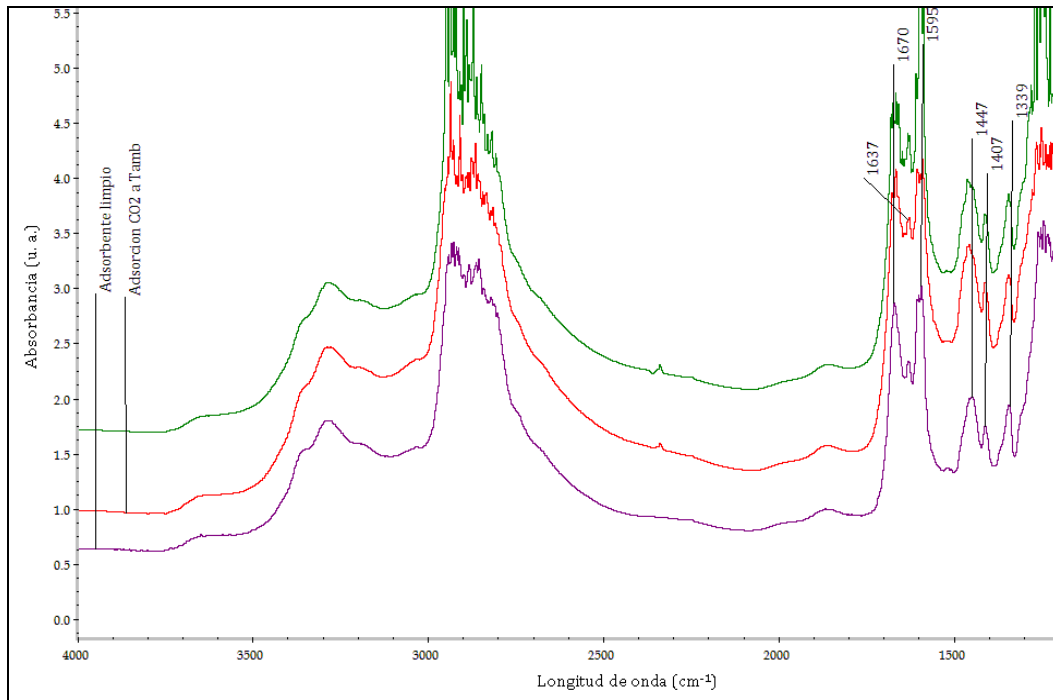


Figura 3. 25. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte MEDA después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.

El mecanismo de adsorción del CO_2 sobre los materiales impregnados con un grupo amino se ilustra en la figura 3.26; donde la amina impregnada al presentar propiedades básicas, cuenta con un par de electrones libres del átomo de N, los cuales atacan fácilmente al átomo de C del CO_2 , formando un carbamato por el desplazamiento del enlace π ; dejando un sitio activo en el átomo de H del grupo carboxilo el cual puede formar un enlace de hidrógeno con un grupo amino vecino, estabilizando la quimisorción del CO_2 .

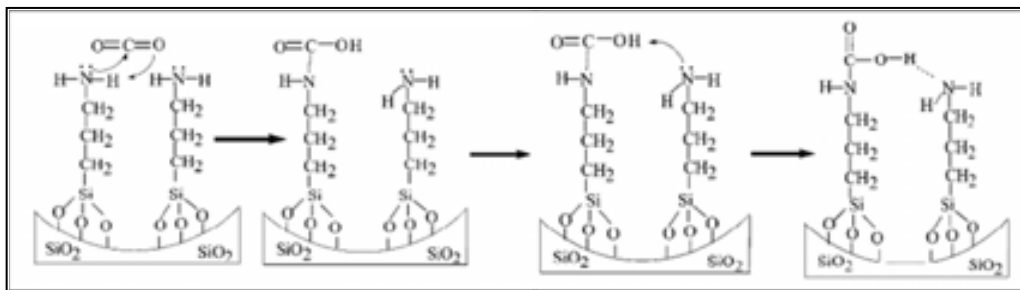


Figura 3. 26. Diagrama esquemático de la adsorción de CO_2 sobre materiales mesoporos de sílice modificados con aminas. La exposición del material MDI a los pulsos de CO_2 , también produjo especies de carbonatos bidentados en 1557 y 1334 cm^{-1} y bicarbonatos monodentados a 1448 y 1408 cm^{-1} [Chang *et al*, 2003] debido a que las condiciones de humedad controlada durante la impregnación permite la disponibilidad de agua intramolecular para la formación de bicarbonatos [Rajesh *et al*, 2006].

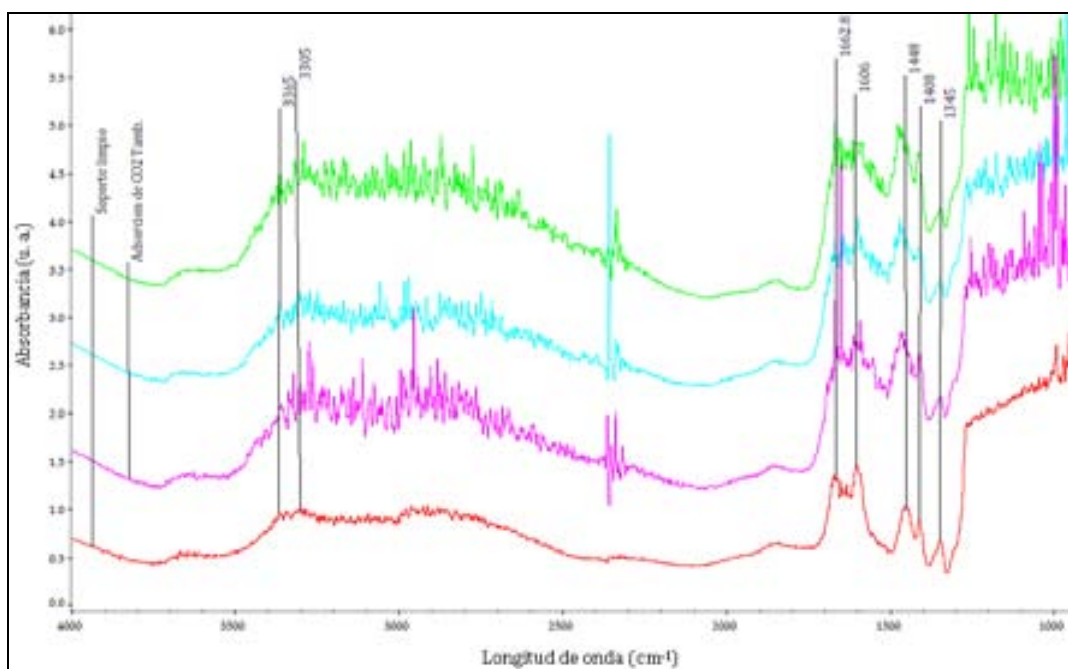


Figura 3. 27. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO₂ soporte MDI después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.

La desorción de las especies de carbonatos y bicarbonatos da lugar a la formación de la fase gaseosa de CO₂ vista claramente en el espectro en color verde previamente identificado (figura 3.28), revelando que no todo el CO₂ es desorbido de la superficie y aunque las principales bandas son restablecidas solo por la diferencia de presión, para regenerar este material por completo será necesario aplicar temperatura (~120 °C) para remover el CO₂ residual.

La exposición del material MTEA al CO₂ produce bandas prominentes en 1630 y 1355 cm⁻¹ del carbonato monodentado, en 1409 y 1475 cm⁻¹ del bicarbonato monodentado y a 1313 cm⁻¹ del carbonato monodentado. La intensidad de las bandas IR de las especies adsorbidas de carbonatos y bicarbonatos crecen cuando se aumenta el tiempo de exposición al CO₂ (5, 10 y 20 minutos) como se muestra en la figura 3.28.

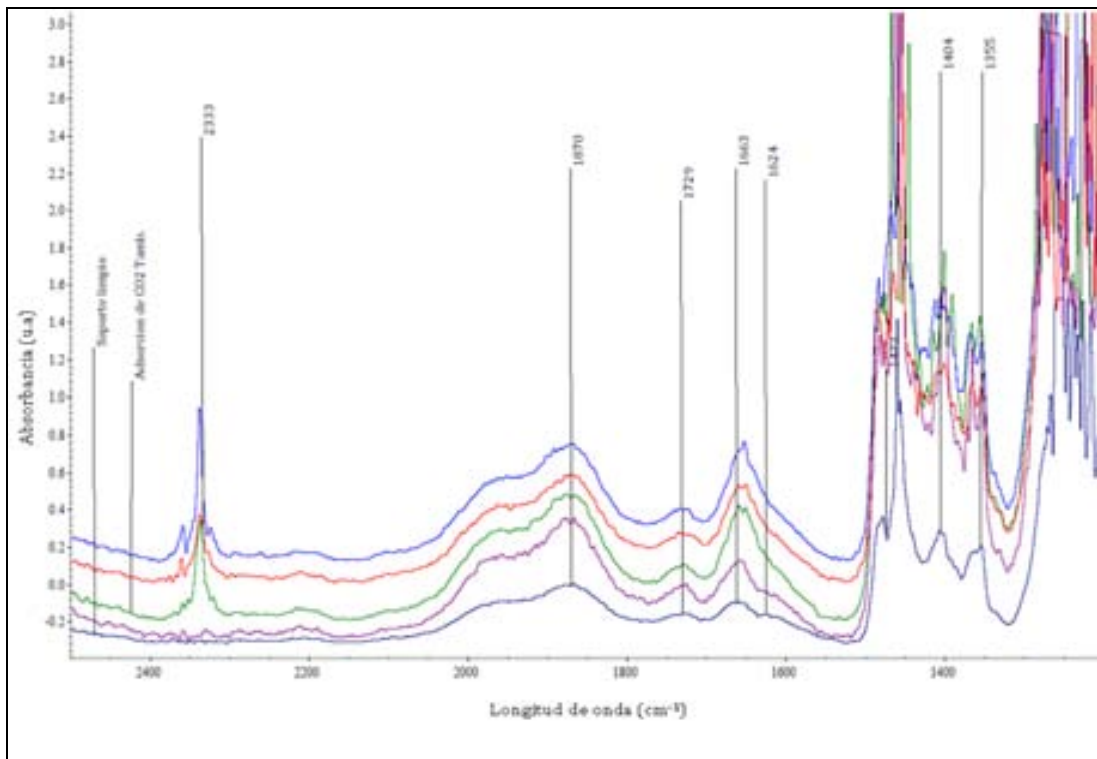


Figura 3. 28. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte MTEA después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.

Cuando se adsorbe CO_2 sobre la superficie de la pastilla del material SEDA, la banda en 1590 cm^{-1} se asigna a la deformación de NH_2^+ o a la combinación de la deformación de N-H y de vibración de C-H en carbamatos. La amina EDA reacciona fácilmente con CO_2 para formar un carbamato intramolecular por lo cual se esperaba que el material SEDA actuara recíprocamente con CO_2 de modo similar al mostrado en la figura 3.29.

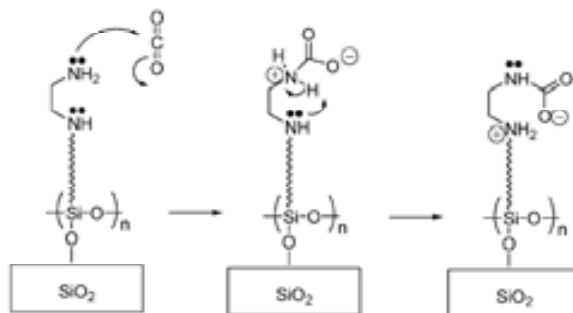


Figura 3. 29. Formación del carbamato intramolecular durante la reacción de CO_2 con la superficie de SBA-15 funcionalizado con EDA.

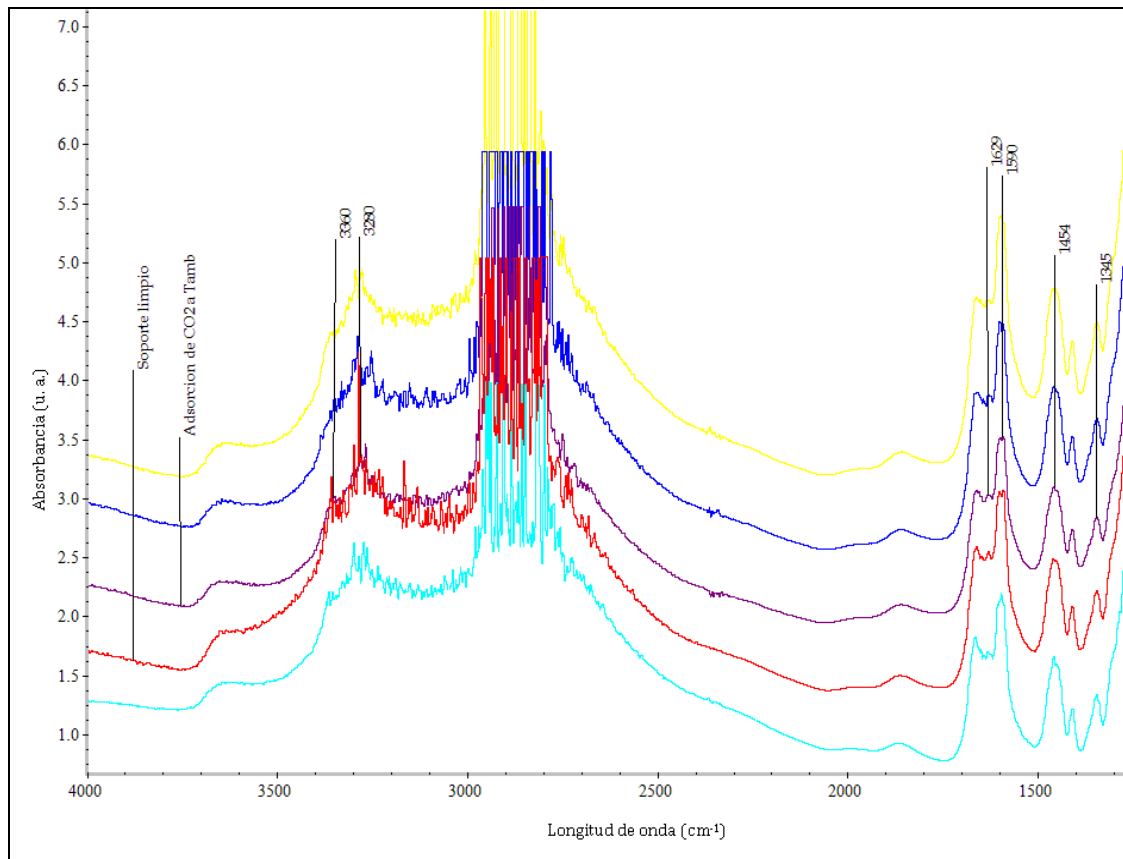


Figura 3. 30. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO₂ soporte SEDA después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.

A medida que aumenta la presión en los pulsos de CO₂, la banda de deformación de la amina N-H de 1585 cm⁻¹ aumenta en intensidad cambiando a una longitud de onda más baja reduciendo la banda en 1601 cm⁻¹. Además, disminuye la intensidad en las bandas a 3285 y 3360 cm⁻¹ indicando que se está llevando a cabo la adsorción de CO₂ sobre la superficie del material SEDA.

Durante la desorción de CO₂ los cambios fueron invertidos, como pueden ser vistos en la Figura 3.30. La banda de deformación del carbamato "N-H" resurgió en 1601 cm⁻¹, la reversibilidad de las bandas infrarrojas de la absorción obviamente está de acuerdo con el regenerabilidad del material SEDA durante operaciones cíclicas.

Resultados similares se obtuvieron tras la exposición del material SDI a los pulsos de CO₂, los picos negativos observados en la figura 3.31 a 3365 cm⁻¹ y 3301 cm⁻¹ son consistentes con las vibraciones de $\nu_{as}NH_2$ y ν_sNH_2 del enlace de hidrógeno del grupo amino del DI/SBA-15.

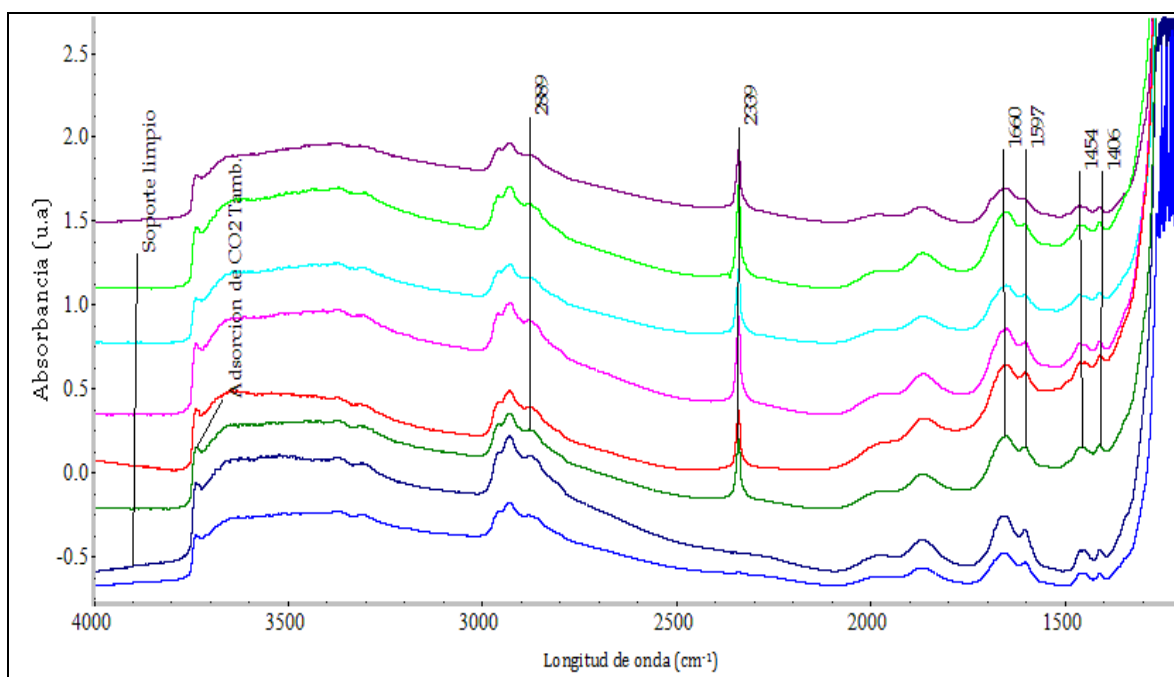


Figura 3. 31. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte SDI después de un tratamiento térmico de 25 a 130 °C durante 90 minutos.

El enlace de hidrógeno del grupo amino está implicado en la adsorción de CO_2 . Apareciendo picos positivos en 3443, 1637, 1575 y 1478 cm^{-1} los cuales fueron asignados al estiramiento N-H, la deformación de NH^+ , el estiramiento del C=O y la vibración del esqueleto “NCOO” del carbamato de alquilamonio ($\text{R-NHCOO}^+ \text{H}_3\text{N-R}$, R: alquilo), respectivamente [Aresta, 1992, Dreyfus *et al*, 1991].

Tras la evacuación del gas y la reducción de la presión en la celda de IR, las bandas son restablecidas, comprobando que se trata de un proceso reversible.

Como se ha mencionado, la adsorción de CO_2 sobre SBA-15 modificado con aminosilanos se da mediante la formación de carbamato de alquilamonio, en el cual dos átomos de nitrógeno de amina están implicados. Así un aminosilano densamente anclado con un par de amina disponible es un sitio más eficaz para la adsorción de CO_2 como se muestra en la figura 3.32.

Figura 3. 32. Formación de carbamatos en aminas densamente ancladas.

El análisis del material con la amina terciaria de la figura 3.33, sugiere que la interacción entre el adsorbente STEA y el CO_2 esta dada por la deformación del N^+ superficial o por la combinación de la deformación del enlace N-H, con la vibración de alargamiento del enlace C-N en los carbamatos formados [Socrates *et al*, 2001]. Observando el aumento de dos bandas, una en 1598 cm^{-1} y otra a 1453 cm^{-1} , que tras la evacuación del CO_2 con vacío fue eliminado por completo (espectro color rojo), restableciendo la estructura del soporte.

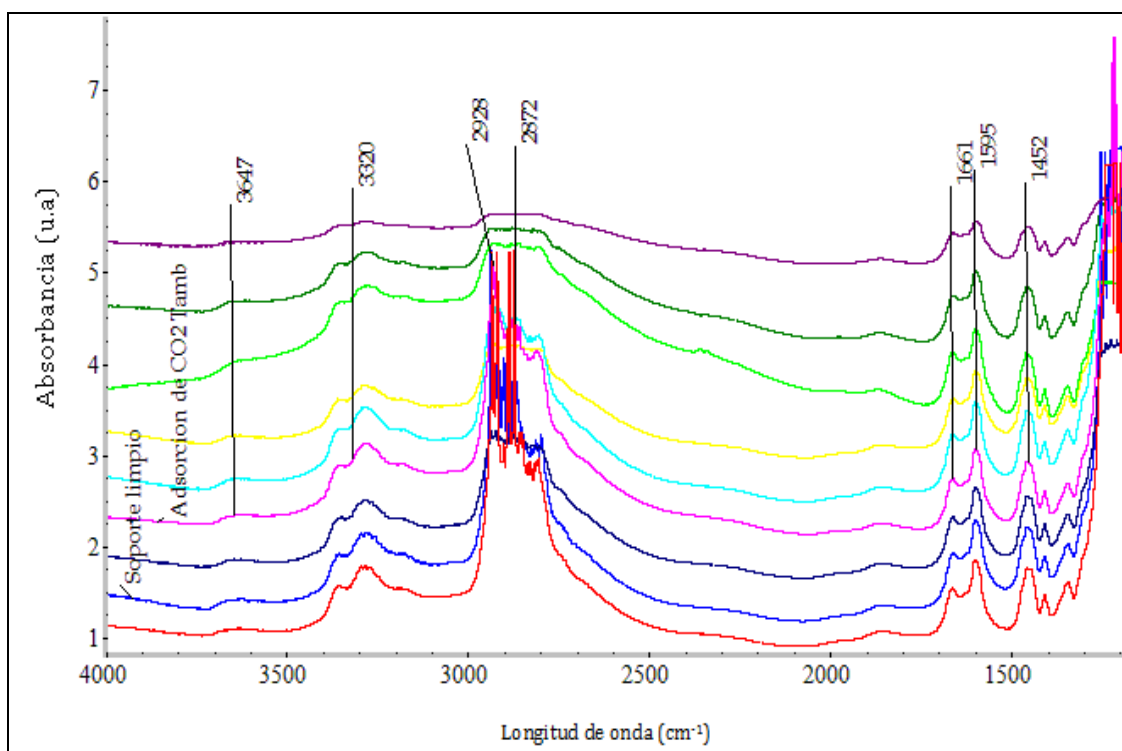


Figura 3. 33. Espectro FTIR de adsorción de pulsos de CO_2 soporte STEA después de un tratamiento térmico de 25 a $130\text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 minutos.

La capacidad de adsorción del CO₂ lineal a 2345 cm⁻¹ para cada material adsorbente a temperatura ambiente fue calculada utilizando la siguiente expresión:

$$C_{CO_2} = \frac{115.59 * AI * R^2}{W}$$

donde:

C= concentración (mmol/g de catalizador)

AI = Absorbancia integrada (cm⁻¹)

R = radio de la pastilla (cm)

W= peso de la pastilla (mg)

Dicha relación se obtuvo mediante la determinación del coeficiente de extinción molar el cual permite relacionar la absorbancia de una señal dada, con la cantidad adsorbida de CO₂ por gramo de catalizador (mmol /g adsorbente); esta determinación se presenta en el anexo VI y VII.

En general, los valores de la absorbancia integrada (AI) para las bandas asignadas como sitios activos para el CO₂ en cada uno de los materiales analizados se incrementan linealmente hasta alcanzar la saturación, por esta razón, en este punto se cuantifica la capacidad de adsorción para CO₂ lineal. En la tabla 3.8 se resumen los resultados obtenidos para cada material.

Tabla 3. 8. Resumen de la cuantificación de la capacidad de adsorción de CO₂ lineal sobre materiales mesoporosos.

<i>Material adsorbente</i>	<i>Capacidad de adsorción CO₂ lineal (2345 cm⁻¹) mmol CO₂ /g cat.</i>
<i>MCM-41</i>	95.80
<i>MEDA</i>	17.08
<i>MDI</i>	34.23
<i>MTEA</i>	38.45
<i>SBA-15</i>	77.20
<i>SEDA</i>	2.45
<i>SDI</i>	56.18
<i>STEA</i>	0.00

La capacidad de adsorción del CO₂ lineal en los soportes de sílice es la más alta debido a que es la única especie que se adsorbe, en cambio en los materiales funcionalizados con grupos amino se tienen cadenas ramificadas con numerosos sitios activos para la adsorción de CO₂ como se demostró previamente, ambos materiales presentan fisiorción debido a la condensación capilar y quimisorción por la reacción entre los grupos amino que contribuyen en la capacidad de adsorción. Por ello resulta coherente que la capacidad de adsorción de CO₂ lineal sea mayor en los soportes sin modificación, ya que en ellos se tiene mayor área de contacto para llevar a cabo la fisiorción, mientras que en los materiales funcionalizados se prefieren los sitios activos para quimisorción (carbonatos y bicarbonatos).

La capacidad de adsorción de los materiales funcionalizados aumenta a medida que se incrementa la cantidad de amina. Sin embargo, sólo a altas concentraciones de amina como en el caso de la amina EDA (3cm³/g) se presenta un efecto sinérgico en la adsorción de CO₂, ya que a estas condiciones la quimisorción fue más dominante y la fisiorción en forma de CO₂ lineal dio valores bajos para ambos soportes funcionalizados.

3.1.5. *Análisis por temperatura programada*

3.1.5.1 *Estabilidad térmica de los materiales mesoporosos*

El comportamiento térmico de las muestras, al realizar el análisis TGA-DTA, también indica el tipo de material que se tiene. Los resultados de TGA-DTA para el soporte MCM-41 sin modificar se presentan en la figura 3.34, el termograma muestra tres secciones. En la primera sección la pérdida de peso inicia a 25 °C y termina a 120 °C. La siguiente sección se presenta en el intervalo 120-320°C y finalmente ocurre otra pérdida de peso entre 320 y 500 °C. Este comportamiento es típico de los sistemas mesoporosos de sílice [Zhao *et al*, 1998; Chen *et al*, 1993].

De acuerdo con Zhao *et al*. (1998) las etapas de pérdida de peso corresponden respectivamente a:

- Evaporación del agua y gases físicamente adsorbidos
- Descomposición y combustión de especies orgánicas remanentes
- Eliminación de agua por condensación de grupos silanol para formar enlaces de siloxano.

Para el material sintetizado, las pérdidas de peso correspondientes a la fisisorción de agua, descomposición de especies orgánicas remanentes y eliminación de agua estructural son 0.90, 1.31 y 0.65 % respectivamente.

El DTA del soporte sintetizado, presenta dos picos endotérmicos a 85 y 250 °C. El pico correspondiente a 85 °C está relacionado a la pérdida de agua, CO₂ y N₂ del medio y es un proceso reversible. El pico a 250 °C está relacionado con la pérdida de grupos hidroxilo, así como de los remanentes del agente templante, llevando a un ligero colapso de la estructura.

Para efectos comparativos en cuanto al tratamiento de limpieza y almacenado que tendría que tener los materiales antes de las pruebas de adsorción se realizaron los análisis en las muestras almacenadas sin ningún tratamiento de desecación y con un periodo de limpieza de 24 h en un desecador, concluyendo que mantener los materiales en frascos cerrados evita la adsorción masiva de humedad y CO₂ ambiental con lo cual el periodo de limpieza previo a la adsorción de CO₂ y SO₂ se reduce; la comparación de las pruebas de TGA en dichas condiciones se presentan en el anexo VIII.

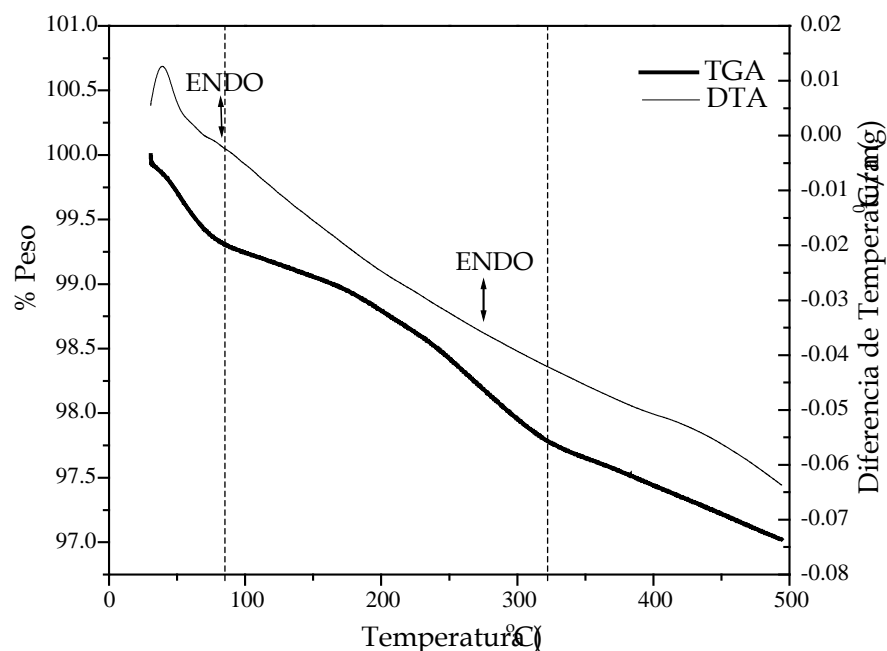


Figura 3. 34. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado MCM-41.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Chan en 1993, que señala que estos picos los presentan los materiales MCM-41 puros. Por lo tanto, en este apartado se concluye que el material sintetizado MCM-41 hidrofóbico está libre para adsorber agua u otros gases a temperatura ambiente y que se trata de un material térmicamente estable.

Un gráfico similar se obtuvo para la muestra calcinada de SBA-15 en la figura 3.35. La primera pérdida de peso es en torno a los 100 °C debido a la evaporación del agua ocluida en el material (pico endotérmico en 80 °C con pérdida de peso de 1.0 %). La pérdida de masa del surfactante entre 300 y 500 °C tiene lugar en dos etapas. La primera etapa entre 200°C y 300°C corresponde a la pérdida de surfactante de los mesoporos y, la segunda etapa, entre 300°C y 500°C se trata del surfactante que se encuentra en los microporos. El hecho de que el surfactante de los microporos se descomponga a mayor temperatura se debe a que las interacciones entre surfactante y sílice son de mayor fortaleza. La última zona, corresponde a la etapa de deshidroxilación. Con una pérdida de 1.5 % de peso que coincide con un pico exotérmico de DTA asociado con la descomposición del bloque orgánico del copolímero P123 en CO₂ y CO [Zhao *et al*, 1998].

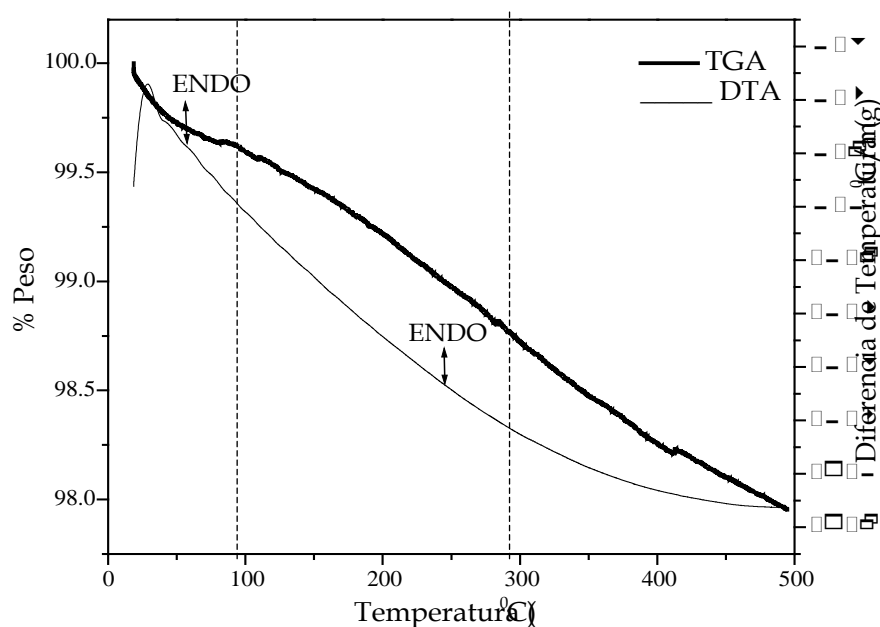


Figura 3. 35. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado SBA-15.

La pérdida total de peso fue de 2.04 % del soporte sintetizado SBA-15 la cual puede ser dividida en 3 regiones diferentes en los siguientes intervalos de temperaturas: 25-120 °C, 200-300 °C, 350-500 °C, y junto con los resultados del MCM-41 se resumen en la tabla 3.9.

Tabla 3. 9. Análisis térmico gravimétrico de los soportes de sílice.

SOPORTE	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	PÉRDIDA DE PESO (%)
MCM-41	Tamb -120	0.90
	120 - 320	1.31
	320 -500	0.65
SBA-15	Tamb -120	0.47
	200 - 300	0.82
	350 -500	0.75

Los diferentes grupos amino impregnados en la superficie de los soportes de sílice MCM-41 y SBA-15, provocan que los fenómenos de deshidroxilación sean más importantes en los materiales funcionalizados. Para la determinación comparativa de estabilidad térmica de estos materiales se han obtenido sus termogramas, los cuales se presentan a continuación:

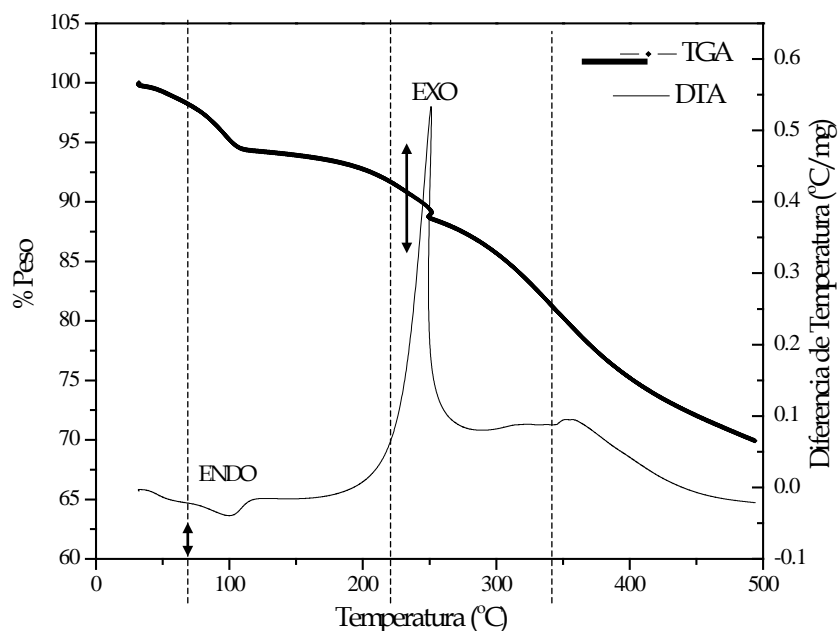
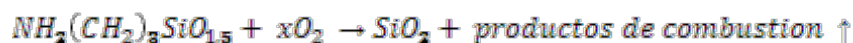


Figura 3. 36. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte modificado MEDA-3.0.

La Figura 3.36 muestra el gráfico de TGA y DTA para el material funcionalizado MEDA-3.0, la pérdida de peso se dio en tres etapas: en la primera, el pico endotérmico corresponde a una pérdida de peso del 4.78 % hasta 120 °C debida a la desorción de CO₂ ambiental y del agua fisisorbida y en la segunda etapa, el pico exotérmico con la pérdida de peso del 14 % entre 220 y 330 °C se debió a la combustión de las moléculas

orgánicas de la amina. La pérdida de peso total en la segunda etapa fue del 17.9% y como se esperaba corresponde a la combustión de la amina:



La tercera pérdida de peso del 28.7 %, entre las temperaturas 315-500 °C puede ser asociada a la deshidroxilación del material, sugiriendo la descomposición del grupo amino en dos etapas sucesivas, seguidas de la oxidación de la cadena hidrocarbonada del grupo silano.

El material adsorbente MDI presenta el mismo comportamiento, remarcando que la descomposición del grupo amino se lleva a cabo en dos etapas sucesivas como se puede apreciar en el perfil de DTA de la figura 3.37 con dos máximos en 242 y 370 °C respectivamente.

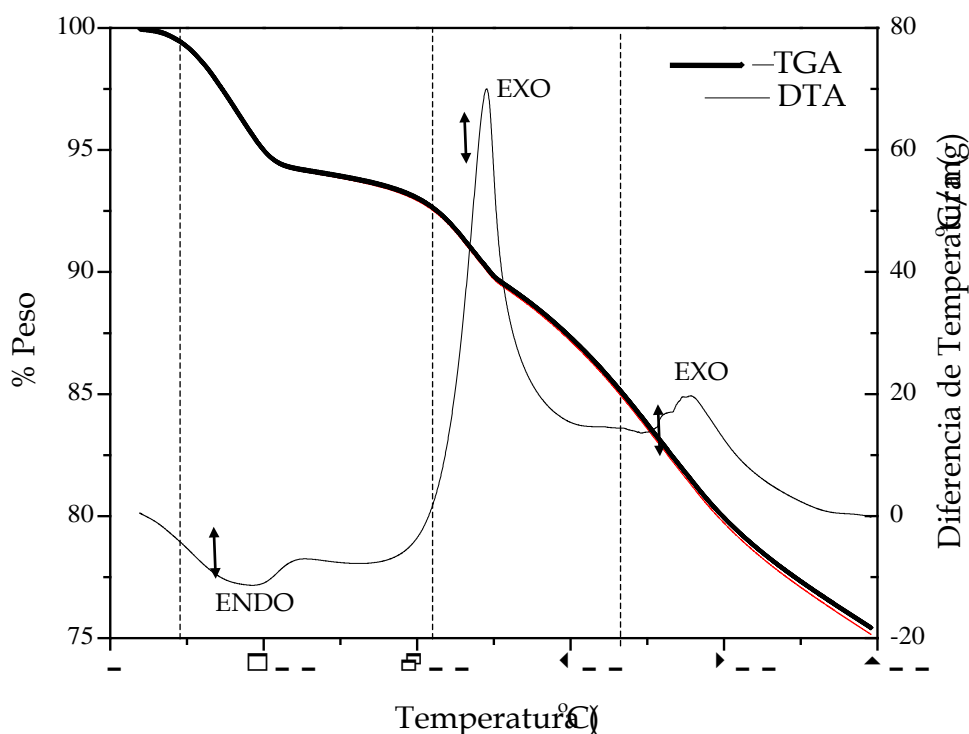


Figura 3. 37. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte modificado MDI-0.14.

En el caso de la funcionalización con la amina terciaria trietanolamina (TEA) la descomposición de la fase orgánica fue mayor dando una pérdida de peso del 49 %, teniendo una estabilidad térmica a < 200 °C como se observa en la figura 3.38.

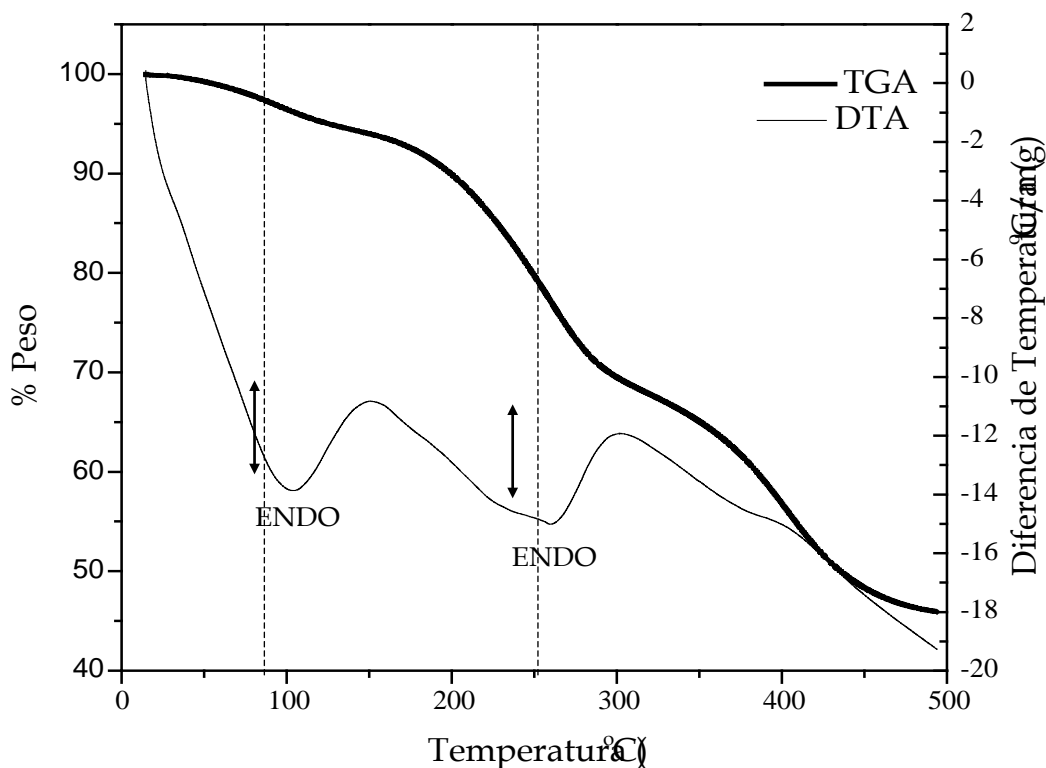


Figura 3. 38. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte modificado MTEA-1.16.

En la Figura 3.39 se presentan los termogramas de la serie MCM-41 en el intervalo de temperaturas mencionadas anteriormente y en la tabla 3.10 se muestran las pérdidas de masa asociadas a cada una de las etapas de los distintos materiales. La pérdida de peso total disminuye en el siguiente orden: MTEA (53 % de peso), MEDA (29 % peso) y MDI (25 % de peso). La primera pérdida de peso del 4.7 %, el 5.0 % y el 5.0 % en el intervalo de temperaturas de 60-120 °C en los materiales MTEA, MEDA y MDI, respectivamente, puede ser asociada al retiro de CO₂ y de agua físisorbida. La segunda pérdida de peso del 15.53 %, el 6.04 % y el 6.3 % en las muestras respectivas, en el rango de temperatura de 180-250 °C, corresponde a la descomposición/desorción exotérmica del surfactante vía la degradación de Hofmann facilitando la eliminación de los amino [Kleitz *et al*, 2003]. La tercera pérdida de peso inicia alrededor de 250 °C alcanzando un máximo cerca de 400 °C, ésta pérdida del 20-45 % es resultado de una fragmentación sucesiva de las cadenas de carbonadas (CTAB y grupos alquilo de las aminas) o a la descomposición de los materiales debido a reacciones de oxidación.

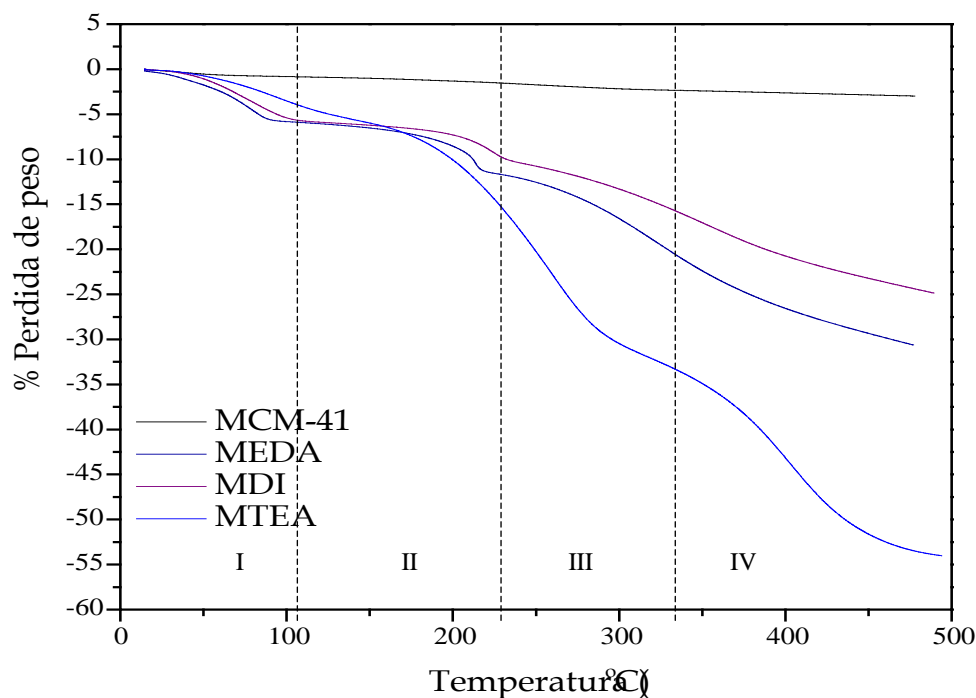


Figura 3.39. Pérdida de peso por efecto de la temperatura de la serie de adsorbentes del soporte MCM-41.

Tabla 3.10. Porcentaje en peso de los materiales del soporte MCM-41 funcionalizados con aminas y analizados mediante TGA.

MATERIAL	I ^a (%)	II ^b (%)	III ^c (%)	IV ^d (%)	TOTAL (%)
MEDA	5.0	6.04	7.11	6.97	25.12
MDI	5.0	6.38	11.29	6.82	29.49
MTEA	4.7	15.53	15.43	17.77	53.44

a Contenido de agua. *b* Pérdida de masa originada principalmente por el surfactante contenido en los mesoporos. *c* Pérdida de masa originada principalmente por la descomposición exotérmica de grupos amino. *d* Pérdida de masa originada por la deshidroxilación de los grupos silanol y los grupos alquilo de las aminas. *e* Pérdida de masa total.

Del mismo modo que en el caso de los análisis de termogravimetría de la serie MCM-41, en el análisis obtenido para la serie del SBA-15 también se pueden considerar cuatro zonas, mostrando que los materiales de esta serie presentan mayor estabilidad térmica para las tres aminas impregnadas.

En la Figura 3.40, se presenta el perfil de pérdida de peso TGA/DTA del adsorbente SEDA en N₂/Aire. La primera etapa de pérdida significativa de peso ocurrió cuando la muestra fue calentada hasta 150 °C. En la primera etapa el CO₂ que ha sido antes adsorbido por la muestra del aire ambiental es liberado, junto con la humedad (región I). La segunda etapa de pérdida de peso, tuvo un inicio alrededor de 270 °C, identificado como la separación y la descomposición de los ligandos de la amina EDA porque las aminas orgánicas como la N-[3-(trimetoxisilil) propil] etilendiamina tienen fragmentos plenamente identificados (región II +III), que indican que durante la primera etapa de pérdida de peso los ligandos de la amina EDA permanecen atados al marco de sílice durante la desorción de CO₂ [Zheng *et al.*, 2005], y la última zona (IV) que se asigna a la etapa de deshidroxilación y colapso estructural.

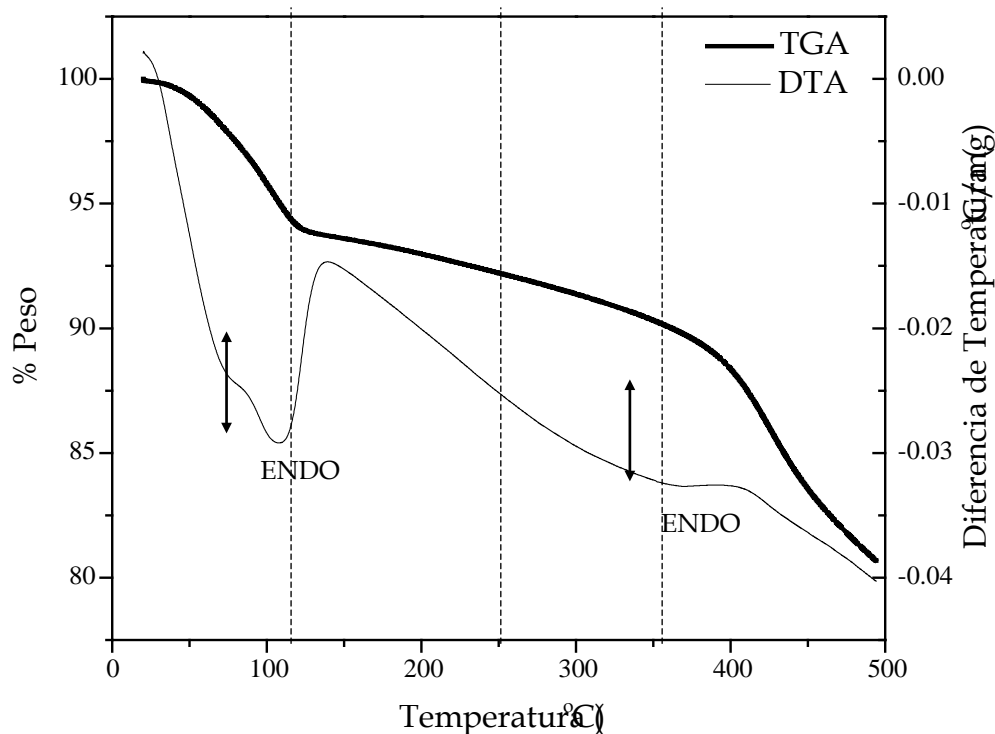


Figura 3. 40. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado SEDA-3.0.

La estabilidad térmica del adsorbente SDI en la mezcla N₂/aire también fue determinada. Siguiendo un comportamiento similar al experimento con EDA. Sin embargo, la desorción de CO₂ ocurrió en una temperatura ligeramente más baja de 97 °C. El inicio de la oxidación de las cadenas alifáticas de la amina DI se presentó alrededor de 200 °C y la destrucción de los grupos de amina alcanzó su punto máximo en 286.13°C. En una temperatura más alta alrededor de 343 °C alguna fracción de CO₂ adicional fue liberado

mientras la concentración de amoníaco gradualmente disminuyó, indicando un proceso de oxidación de dos pasos como se muestra en la figura 3.41.

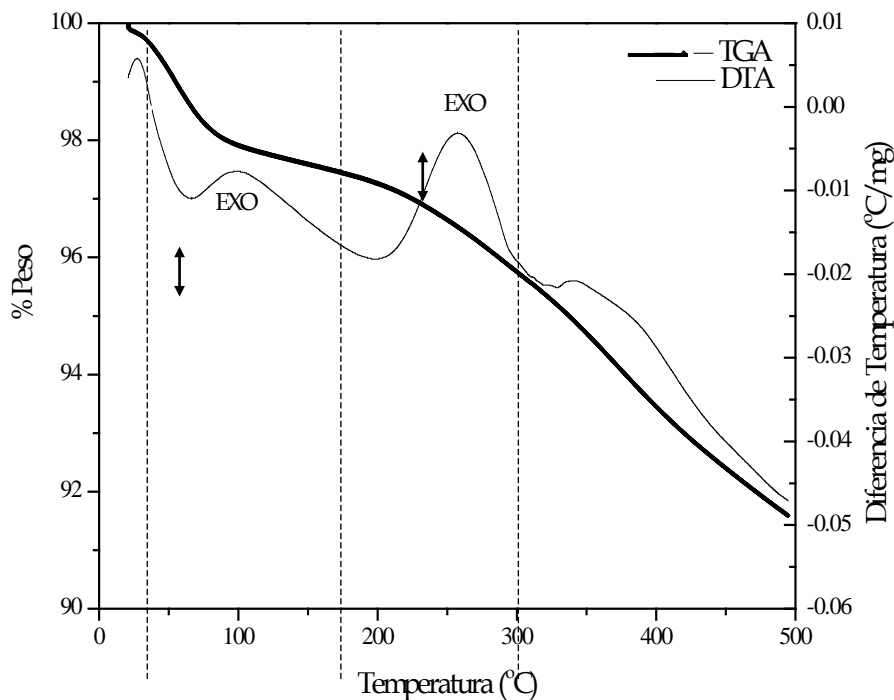


Figura 3. 41. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado SDI.

Después de la impregnación de SBA-15 con TEA, el análisis termogravimétrico presentó 4 regiones de pérdida. La primera etapa de pérdida de peso en el material debajo de 100 °C (I) se debió a la pérdida del agua adsorbida físicamente. Otros dos picos de pérdida de peso se localizaron entre 150-250 °C y 315-450 °C (II +III) es donde se produce la mayor pérdida de masa que se atribuye a la descomposición térmica de los grupo de TEA de las paredes del material, siendo la primera temperatura máxima donde casi toda la amina se perdió. La última etapa en la pérdida de masa corresponde a la etapa de deshidroxilación (IV). Por lo cual se observó que, la TEA impregnada fue estable hasta 160 °C como se muestra en la figura 3.42.

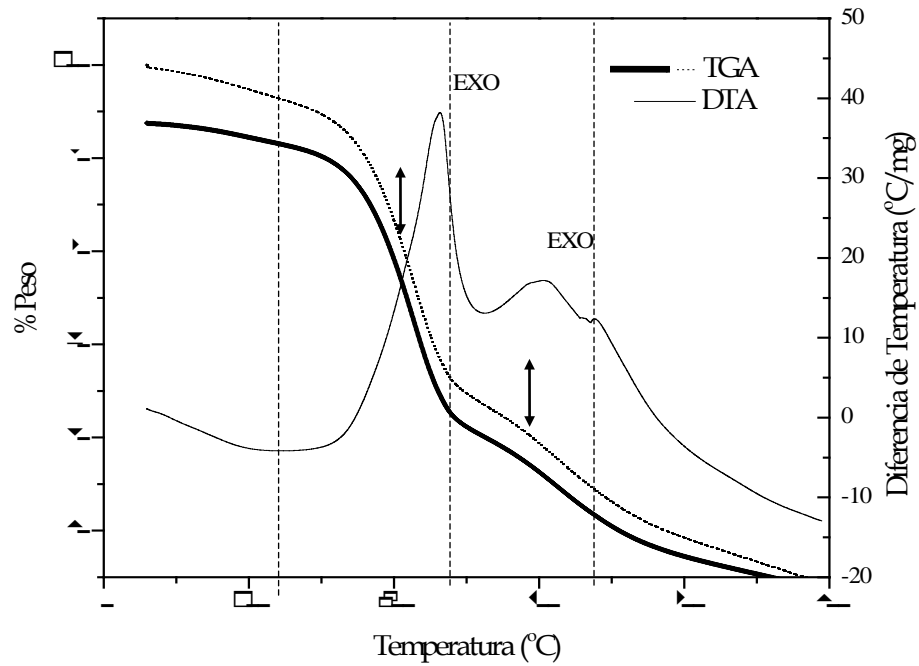


Figura 3. 42. Termograma del análisis TGA-DTA del soporte sintetizado STEA-1.16.

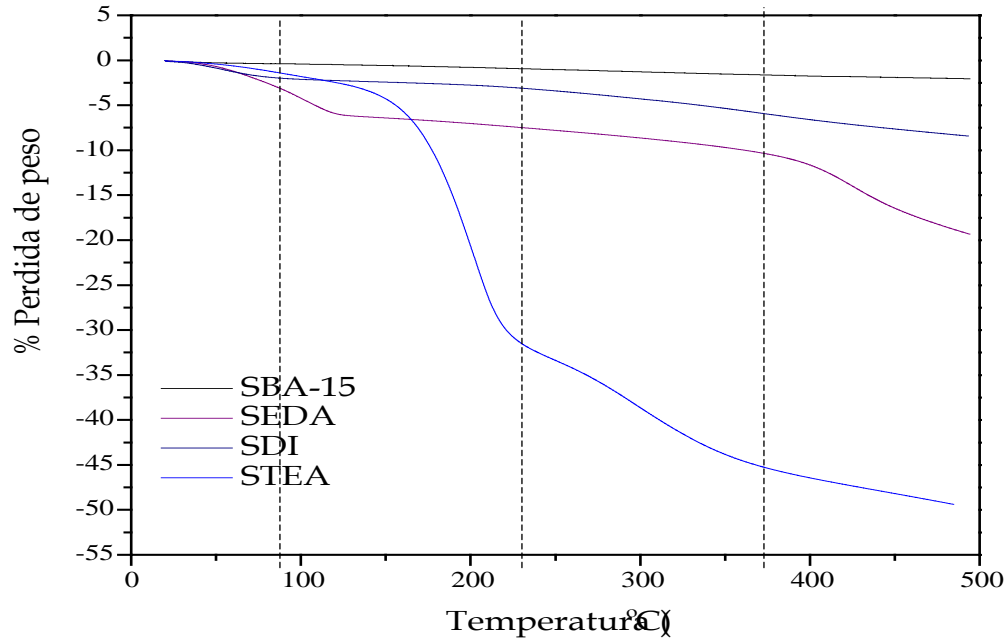


Figura 3. 43. Pérdida de peso por efecto de la temperatura de la serie de adsorbentes del soporte SBA-15

En resumen, los adsorbentes con aminas secundarias SEDA y SDI son térmicamente estables en N₂/aire hasta 280 °C y 300 °C respectivamente, mientras que la amina terciaria TEA es estable hasta 160 °C y la temperatura de desorción de CO₂ ambiental es aproximadamente 97-114 °C. Las tres aminas son estables para calentarse en aire o en N₂ a las temperaturas requeridas para la desorción de CO₂, por lo cual es posible usar los adsorbentes en operaciones cíclicas de adsorción/desorción.

En la tabla 3.11 se muestra la pérdida de masa de las diferentes etapas o regiones comentadas anteriormente.

Tabla 3.11. Porcentaje en peso de los materiales del soporte SBA-15 funcionalizados con aminas y analizados mediante TGA.

MATERIAL	I ^a (%)	II ^b (%)	III ^c (%)	IV ^d (%)	TOTAL (%)
SEDA	5.87	2.32	3.09	7.89	19.18
SDI	2.43	1.47	3.05	1.35	8.31
STEA	4.7	28.83	14.06	3.86	49.18

a Contenido de agua. *b* Pérdida de masa originada principalmente por el surfactante contenido en los mesoporos. *c* Pérdida de masa originada principalmente por la descomposición exotérmica de grupos amino. *d* Pérdida de masa originada por la deshidroxilación de los grupos silanol y los grupos alquilo de las aminas. *e* Pérdida de masa total.

Una vez comprobada la estabilidad térmica de los soportes funcionalizados con las distintas aminas se caracteriza el grado de funcionalización superficial de los diferentes sustratos sobre una base común como la superficie de sustrato (p.ej., el número de moléculas/nm²_{sustrato}).

Para ambos soportes la carga de grupos amino (“centros activos”) es calculada asumiendo que las moléculas ancladas son esféricas y forman estructuras de empaquetamiento en un modelo de poro cilíndrico basado en el radio de poro de BJH ($r_{\text{prod.}}$), el contenido de N ($N_{\text{prod.}}$) y la superficie (Área específica_{prod.}) del producto, juntos con el radio de poro de BJH (r_{soporte}) del sustrato, según la siguiente ecuación:

$$\frac{\# \text{moléculas } N}{\text{Área específica}_{\text{soporte}}} = \frac{N_{\text{prod.}} (\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) * \frac{6.023 \times 10^{23} (\text{atomo} \cdot \text{mol}^{-1})}{PM_{[N]} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}}{\text{Área específica}_{\text{prod.}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) * 10^{18} (\text{nm}^2 \cdot \text{m}^{-2})} * \frac{r_{\text{prod.}}}{r_{\text{soporte}}} * \frac{\# \text{centros de enlace}}{\# N}$$

La composición del número de moléculas de amina por 1 nm^2 sobre la superficie del MCM-41 y del SBA-15 se resume en la Tabla 3.12. El número de grupos amino impregnados sobre el SBA-15 disminuye en el siguiente orden: STEA>SEDA>SDI. Este orden es razonable si se considera el tamaño de las moléculas y los efectos estéricos de las aminas.

Tabla 3.12. Análisis del contenido de amina de los soportes MCM-41 y SBA-15

ADSORBENTE	COMPOSICIÓN	Contenido de amina [moléculas N / nm^2]
<i>MEDA</i>	$\text{SiO}_2 \cdot 3.0(\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SiO}_3)$	20.9
<i>MDI</i>	$\text{SiO}_2 \cdot 0.14(\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SiO}_2)$	0.443
<i>MTEA</i>	$\text{SiO}_2 \cdot 1.16(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NO}_3)$	27.5
<i>SEDA</i>	$\text{SiO}_2 \cdot 3.0(\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SiO}_3)$	27.8
<i>SDI</i>	$\text{SiO}_2 \cdot 0.14(\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SiO}_2)$	0.839
<i>STEA</i>	$\text{SiO}_2 \cdot 1.16(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NO}_3)$	32.4

Considerando los resultados del análisis preliminar de eficiencia de remoción, la identificación de sitios activos por IR, el grado de funcionalización superficial y la estabilidad térmica de cada uno de los materiales adsorbentes funcionalizados con los grupos amino, se eligieron los materiales funcionalizados con EDA y TEA para evaluar su capacidad de adsorción, realizando para tal efecto operaciones cíclicas de adsorción/desorción.

3.1.5.2 Capacidad de Adsorción de CO_2 y SO_2 de los materiales funcionalizados. Análisis Termogravimétrico

La capacidad de adsorción y desorción se evaluó empleando el método termogravimétrico, basado en el cambio de peso de los materiales en la etapa de adsorción. Las pruebas fueron realizadas, en los soportes funcionalizados, según el procedimiento descrito en la sección 2.5.2.1.

Los factores determinantes para elegir al mejor material adsorbente están en función del valor del cambio de peso (%) en la corriente de salida, pues éste representa la capacidad de adsorción; el flujo de la corriente gaseosa, el tiempo necesario para alcanzar la saturación de la muestra y la capacidad de desorción, relacionados con el potencial de regeneración de los materiales funcionalizados.

El tiempo de saturación de cada material analizado en ciclos sucesivos de adsorción/desorción se resume en la tabla 3.13.

Tabla 3. 13. Tiempo de saturación a 25°C de materiales funcionalizados con EDA

Muestra	Tiempo de Saturación (minutos)	
	1er ciclo	2do ciclo
MEDA	114	116
SEDA	70	72
MTEA	175	174
STEA	160	162

La Figuras 3.44 muestra el ciclo de adsorción/desorción de los materiales MEDA, MTEA, SEDA y STEA con la mezcla de 9.99%CO₂ /1.99%SO₂/N₂ determinado en la microbalanza a 45 °C a 1 atm.

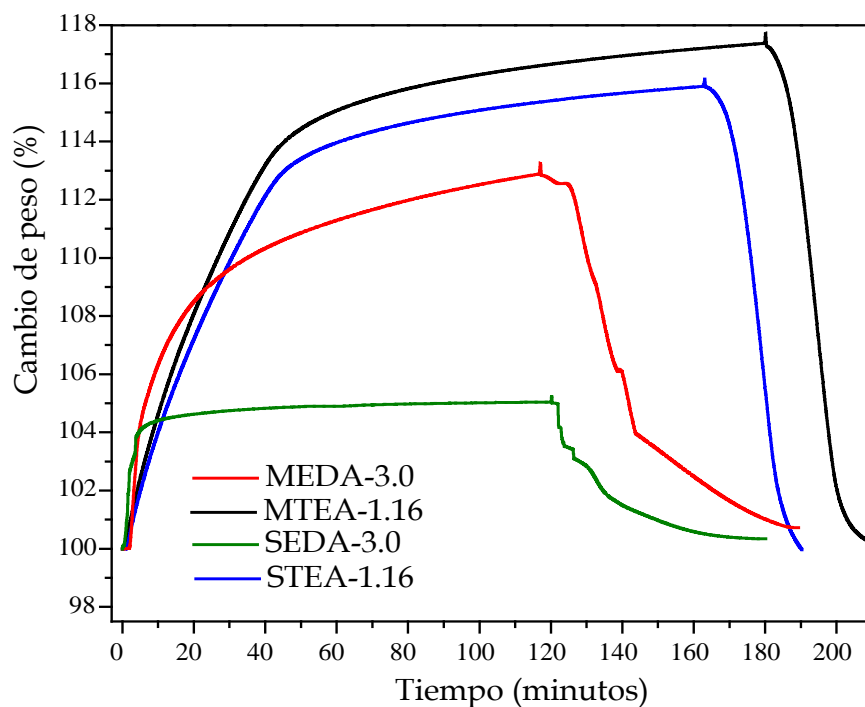


Figura 3. 44. Ciclo de adsorción/desorción de CO₂ de los materiales funcionalizados con la amina secundaria EDA y la amina terciaria TEA obtenido con la mezcla gaseosa al 9.99 % de CO₂ y 1.99% de SO₂ en balance de N₂ a 45°C y 1atm.

El flujo de la mezcla gaseosa sobre los adsorbentes conduce a una ganancia de peso reflejada en la curva de TGA y el hecho de que el tiempo de adsorción se prolongue en las aminas secundarias a 120 min y en las aminas terciarias hasta 180 min, indica que la adsorción de los gases ácidos en los adsorbentes está controlada cinéticamente por el proceso de difusión [Yue *et al*, 2006]: donde el CO_2 reacciona rápidamente con los sitios superficiales afines del adsorbente, pero los sitios activos en el interior de los mesoporos y las partículas encapsuladas de las aminas en los microporos tienen un acceso restringido para las moléculas de CO_2 sometido a limitaciones de difusión.

El aumento rápido de temperatura de los materiales funcionalizados con aminas ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) a 120°C en N_2 evidenció que los adsorbentes MEDA y SEDA tienen una desorción incompleta, mientras que las muestras MTEA y STEA presentan una desorción completa durante ciclos sucesivos de experimentación, demostrando que se puede tratar simultáneamente corrientes con CO_2/SO_2 sin que influya en la regeneración de los adsorbentes.

La capacidad de adsorción de CO_2 ($\text{mmol}/\text{g}_{\text{ads}}$) para cada uno de los materiales adsorbentes estudiados se muestra en la figura 3.45.

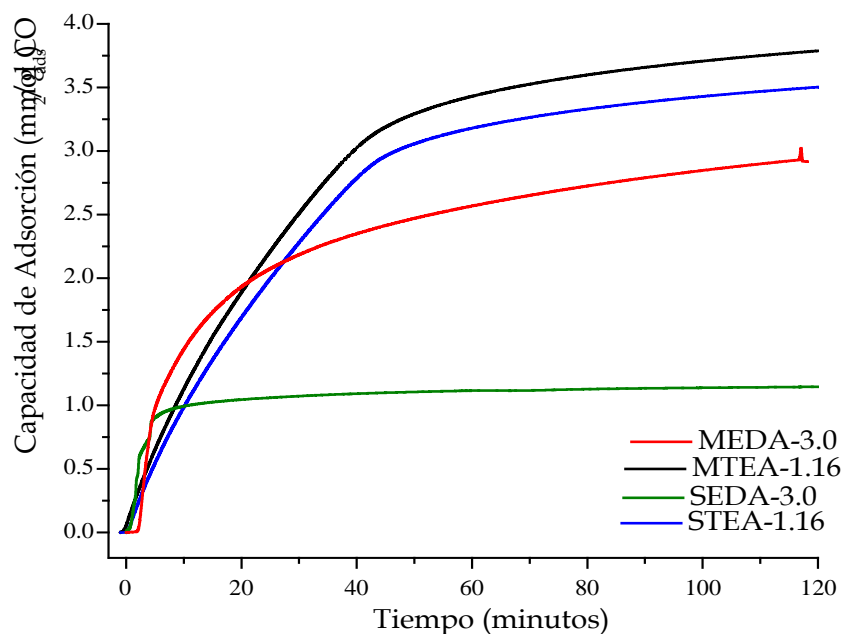


Figura 3. 45. Capacidad de adsorción de CO_2 de los materiales funcionalizados con la amina secundaria EDA y la amina terciaria TEA obtenida a 45°C y 1atm .

Estos resultados sugieren que la densidad y el tipo de amina superficial no son los únicos parámetros que influyen en la adsorción del CO₂ porque el tamaño del poro también juega un papel importante en el desempeño de los materiales como adsorbentes, siendo el MCM-41 el soporte que brinda el tamaño de poro más adecuado para la aplicación deseada. Obteniendo la mayor capacidad de adsorción en el material MTEA-3.0, lo cual está de acuerdo con el alto contenido de amina (27.5 moléculas de N/nm²), el diámetro de poro (3.0 nm) y el área específica (522 m²/g), propiedades que hacen de este material un adsorbente con capacidad de adsorción mayor a las reportadas para materiales similares por Sayari *et al* [2007].

La Tabla 3.14 resume las capacidades de adsorción de la mezcla gaseosa de CO₂ y de SO₂ (basada en % masa) determinada para los materiales funcionalizados con EDA y TEA que fueron expuestos a un flujo de 25 cm³/min de la corriente gaseosa en N₂ a 45 °C y 1 atm.

Tabla 3. 14. Adsorción de CO₂ y de SO₂ a 45°C de materiales funcionalizados con la amina secundaria EDA y la amina terciaria TEA.

MATERIAL	Tiempo de exposición min.	% Masa adsorbida de CO ₂ y SO ₂	CO ₂ adsorbido mmol/g cat.	SO ₂ adsorbido mmol/g cat.
MEDA	120	12.92	2.94	2.02
SEDA	120	5.41	1.23	0.84
MTEA	120	17.31	3.93	2.70
STEA	120	15.62	3.55	2.44

La capacidad de adsorción es mayor en los materiales impregnados con la amina terciaria TEA, pero también es claro que el soporte MCM-41 funcionalizado con las 2 aminas distintas ofrece mayor capacidad de adsorción sobre los correspondientes materiales obtenidos a partir del SBA-15, indicando que estos materiales tienen un diámetro de poro y área específica adecuados para la adsorción de estos gases ácidos y que la funcionalización con los grupos amino actúa de manera sinérgica, generando sitios activos para el CO₂ y el SO₂ que se absorben simultáneamente.

La velocidad de adsorción de SO₂ es mayor en los materiales funcionalizados con TEA, confirmando además que los materiales soportados sobre la superficie del MCM-41 tienen menores limitaciones de

difusión ya que no cuentan con microporos como el SBA-15 que presenta velocidades de adsorción menores.

Tabla 3. 15. Cinética de adsorción de SO_2 a $25^\circ C$ de materiales funcionalizados con la amina secundaria EDA y la amina terciaria TEA

Material	Adsorción total (%peso)	Adsorción a 30 min (%peso)	Velocidad de adsorción/ 10^{-2} (g de SO_2 /min. g_{ads})
MEDA	12.92	9.63	0.32
SEDA	5.41	4.72	0.16
MTEA	17.31	10.86	0.36
STEA	15.62	9.86	0.33

Para que un material adsorbente sea una alternativa real para la captura de CO_2 a nivel industrial, deben cumplir con ciertos requisitos: tener selectividad hacia el CO_2 , alta capacidad de adsorción y una regenerabilidad competente después de varios ciclos de adsorción /desorción. En este sentido, los resultados obtenidos para los materiales mesoporosos funcionalizados con aminas terciarias cumplen con los requerimientos, ofreciendo ventajas adicionales: como su alta estabilidad térmica y rápida regeneración sin necesidad de remover previamente al SO_2 , demostrando que el proceso cíclico es fácilmente reversible teniendo potencial para la captura de CO_2 derivado de la quema de combustibles fósiles.

1.2. MATERIALES TIPO MOF (METAL-ORGANIC FRAMEWORK)

1.2.1. Caracterización de los materiales IRMOF-3

Considerando a la fisisorción como un método eficaz para la separación del CO_2 recientemente los materiales híbridos tipo MOF han sido blancos de investigaciones a fin de obtener una estructura porosa con mayor capacidad de adsorción que la mostrada por la Zeolita 13 X, cuyos reportes revelan una capacidad de adsorción de alrededor de ~ 0.09 mmol $CO_2/g_{adsorbente}$ a $25^\circ C$ y 1 atm. [Franchi *et al*, 2005].

En particular los materiales IRMOF-3 [Yaghi *et al*, 2004], han recibido especial atención, debido a su versátil estructura abierta, con aplicaciones potenciales en adsorción de gases, teniendo una importante ventaja sobre las zeolitas: disponibilidad de una amplia variedad de unidades orgánicas que ofrecen potencialidades en cuanto al control de la forma, volúmenes y funcionalización de los poros. La literatura muestra, que las capacidades de adsorción de CO_2 varían de un MOF a otro por lo cual la obtención de

distintos materiales mediante variaciones experimentales podría ser la clave para superar los resultados de la Zeolita 13 X.

Para probar el efecto del grupo funcional en el ligando (Ácido tereftálico: BDC) se probaron 3 tipos de sustituyentes: H, NH₂ y OH. Modificando además, los iones metálicos Zn (II), Cu (II), Ni (II) y Cr (III) en cada serie para observar la influencia del ion metálico, en la estructura final. Los resultados para los materiales tipo IRMOF-3 se presentan a continuación:

1.2.1.1. Efecto del ión metálico

El prototipo de los materiales IRMOF-3 corresponde a una estructura cúbica rígida, formada por un oxocentro tetraédrico de Zn₄O, localizado en las esquinas del cubo y unidos por seis puentes de carboxilo para formar las SBU octaédricas (unidades secundarias de construcción), las cuales se unen al ligando orgánico ácido-2-amino-tereftálico (NH₂-BDC) que sirve como puntos de anclaje con la unidad metálica. El IRMOF-3 fue seleccionado como material base debido a su estructura altamente porosa, cristalinidad y por tener disponible un grupo amino no coordinado sobre el BDC enlazado que es accesible en el espacio vacío dentro de la estructura para la adsorción de CO₂.

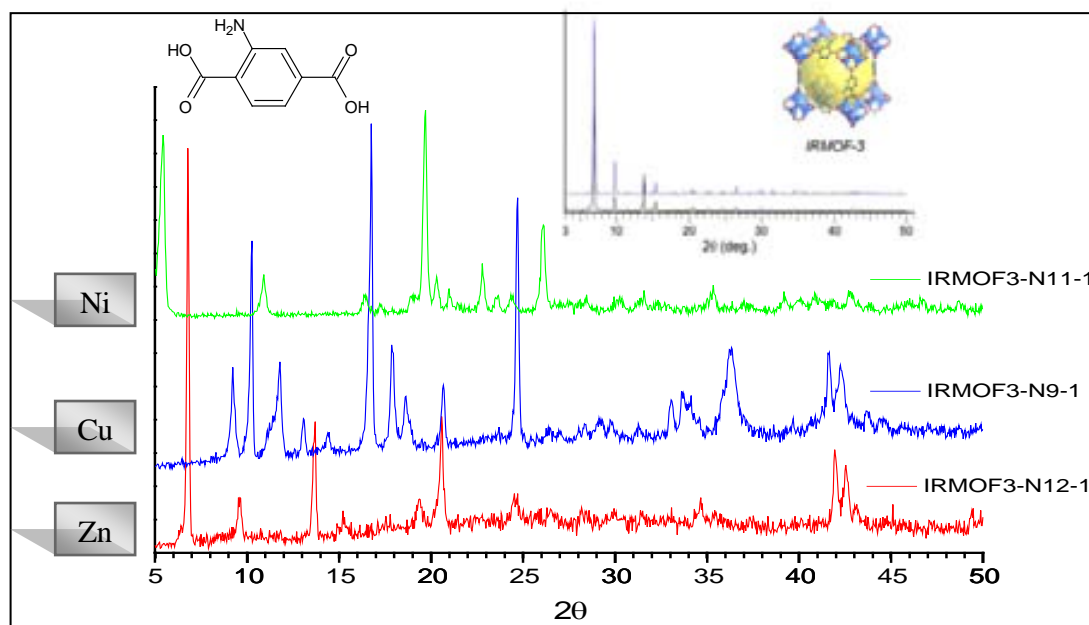


Figura 3. 46. Patrones de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 con el ligando orgánico NH₂-BDC modificando el ión metálico: Zn(II), Cu(II) y Ni(II).

Como se muestra en la Figura 3.46 el material de partida, el IRMOF-3 ha sido obtenido bajo las condiciones de síntesis descritas previamente en la metodología, mediante la comparación directa con un patrón de referencia [Yaghi *et al*, 2005]. Se observa que el material denominado IRMOF-3-N12 presenta las líneas de reflexión características del material IRMOF-3, con picos bien resueltos que confirman la obtención del material isorecticular.

La modificación del ión metálico en las mismas condiciones de síntesis con el ligando orgánico NH₂-BDC condujo a la obtención de materiales altamente ordenados, de acuerdo a los picos bien definidos obtenidos en los patrones de DRX. En principio el ion metálico de los materiales reticulados MOF's se une al ligando mediante enlaces policoordinados. Sin embargo, sólo en algunos casos es posible predecir la capacidad estructural para formar el macroporo, por lo cual se puede decir que en este caso el ligando NH₂-BDC cumple su función de enlace a pesar de modificar el ión metálico y consecuentemente el número de electrones de la capa de valencia, que permite formar la esfera de coordinación, dando lugar a la formación de compuestos metal-orgánicos como lo son los MOF's aunque con señales de DRX distintas al IRMOF-3 efecto razonable debido al cambio de morfología de la celda unitaria.

La influencia de la funcionalización del ligando orgánico, puede implicar efectos estéricos, de solubilidad, actividad catalítica y en general cambios en las características de coordinación del metal, lo cual puede interferir con la formación de los MOF's. La optimización geométrica del IRMOF-3 presentada en la Figura 3.47 señala que el anillo bencénico se encuentra en línea con el anillo del grupo Zn-oxo del carboxilo estabilizándose mediante la deslocalización de electrones con un enlace de hidrógeno intramolecular entre el grupo amino y el oxígeno del carboxilo.

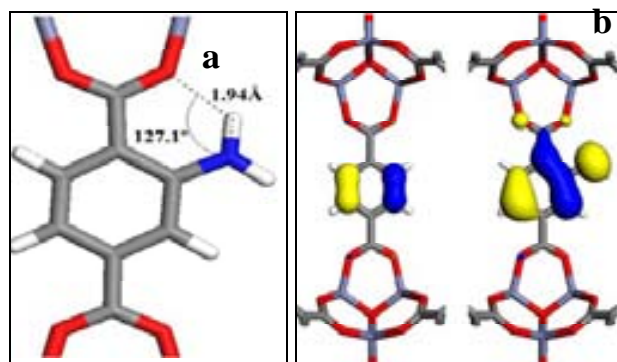


Figura 3. 47. a)Optimización geométrica del IRMOF-3, b)Deslocalización de energía hacia los orbitales HOMO de 1)IRMOF-1 y 2)IRMOF-3.

La utilización del ácido tereftálico como ligando orgánico implica que la densidad de electrones deslocalizados no pueda extenderse sobre el anillo del grupo Zn-oxo del carboxilo además del anillo bencénico, lo cual se favorece en el caso del $\text{NH}_2\text{-BDC}$ por la conjugación del par de electrones libres de la amina, especialmente en las posiciones *orto* y *para*, que permiten incluir al grupo carboxilo.

Al realizar las síntesis de los iones metálicos Ni (II), Zn (II) y Cu (II) con el ligando orgánico BDC bajo las condiciones de preparación del IRMOF-3, se obtiene un material cristalino sólo con el Zn, el cual al ser comparado con su homólogo el material IRMOF-1, confirma la presencia de los picos principales como se muestra en la Figura 3.48.

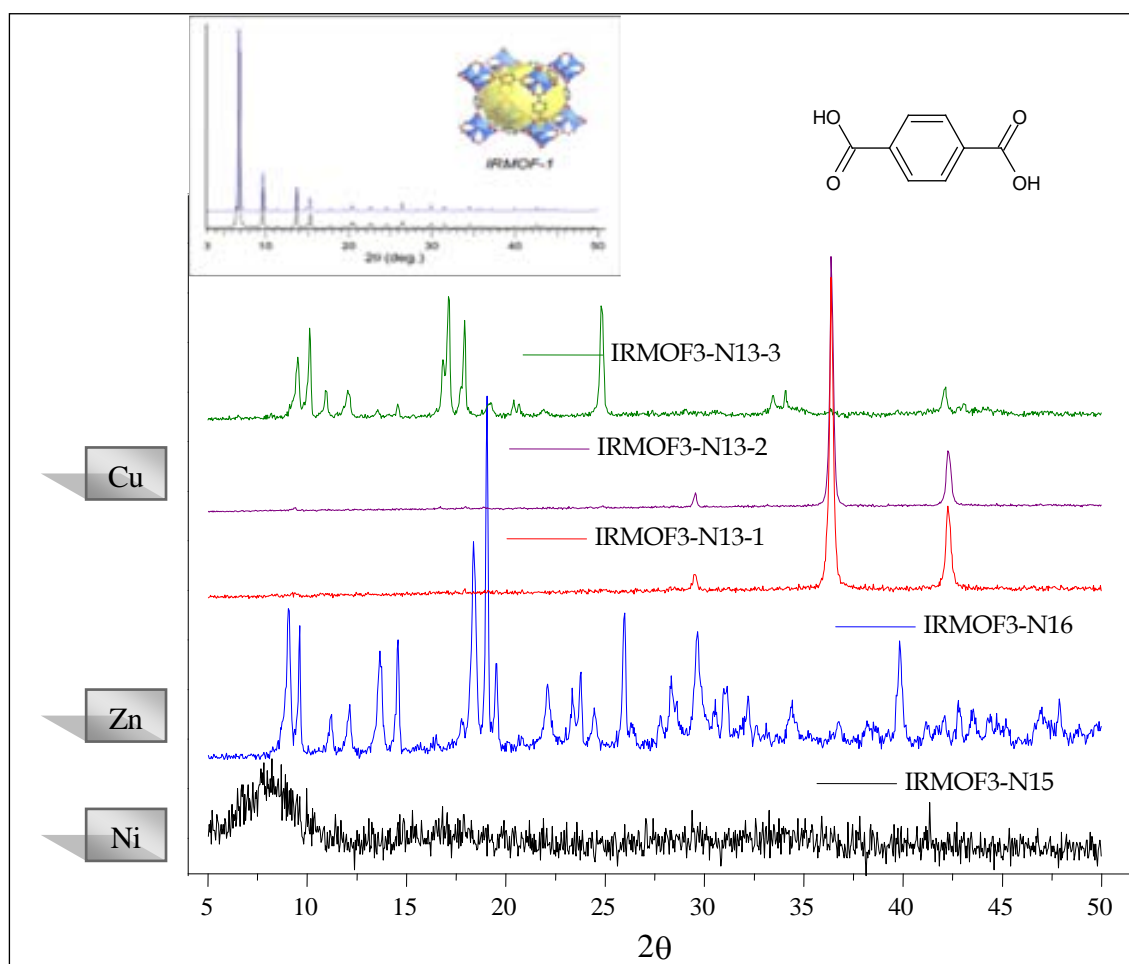


Figura 3. 48. Patrones de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 con el ligando orgánico BDC modificando el ión metálico: Ni (II), Zn(II) y Cu(II).

En el caso de los materiales N13-1 y N13-2 obtenidos con el Cu (II) se obtienen estructuras cristalinas que corresponden al óxido cuproso, en ambos casos se obtienen los mismos picos en el patrón de DRX a pesar de tener distintas relaciones metal/ligando (N13-1= 4.58 y N13-2=2.76) observando que si bien una de las condiciones de síntesis de los materiales IRMOF-3 establece la necesidad de un exceso de metal y una concentración cercana a la saturación del ligando orgánico a temperatura ambiente, la relación molar metal/ligando= 2.76 y 4.58 sobrepasa dicha condición cuando se trabaja con el ion metálico Cu^{2+} y el ligando orgánico BDC, por lo cual a raíz de estos resultados se planteó una nueva síntesis reduciendo la relación molar a ~ 1, obteniendo un material altamente cristalino el N13-3.

En el caso del Ni (II) no se obtuvo ningún sólido al concluir el periodo de calefacción de 18 h, esta solución se almacenó y posteriormente se volvió a calentar a 100°C por un periodo de 96 h, tiempo en el cual se obtuvo un sólido abundante. Sin embargo, mediante el análisis de DRX de la Figura 3.49 se comprueba la obtención de un material desordenado, una situación similar se presentó con el Cr (III), aunque en este caso a pesar del incremento de tiempo lo único que se obtuvo fue una especie de gel, dejando como conclusión que el cambio del ion metálico implica que las condiciones de la receta básica también deban modificarse sobre la marcha en función del aspecto de los materiales obtenidos, por ejemplo, la relación molar o el tiempo de añejamiento; y que a pesar de estos cambios el ligando orgánico no pueda formar materiales tipo MOF con todos los iones metálicos probados.

Las síntesis utilizando el ligando orgánico 2,5-dihidroxi-tereftálico OH-BDC (figura 3.49), también presentaron inconvenientes, resultando un material cristalino sólo en el caso del Cu (II), donde se siguió la receta básica del IRMOF-3 sin modificación alguna, y presenta picos semejantes al material más próximo para comparación el MOF-74, que contiene el mismo ligando orgánico pero con Zn^{2+} como metal de coordinación, además de una serie de diferencias en el método de síntesis que se detallan enseguida: Relación molar metal/ligando=2.92, presencia de agua durante la síntesis, tiempo de calefacción=20h, disolvente de extracción=metanol, tiempo de lavado=6 días [Rowsell y Yaghi, 2005a].

A pesar de estas diferencias el material obtenido bajo las condiciones propuestas en el apartado de la metodología utilizando cobre como metal de coordinación da como producto un material tipo MOF-74 lo cual resulta alentador si se tiene en mente que estudios previos sobre adsorción de CO_2 en este tipo de materiales han mostrado capacidades de adsorción de hasta 214 mg/g [Yaghi, 2005b].

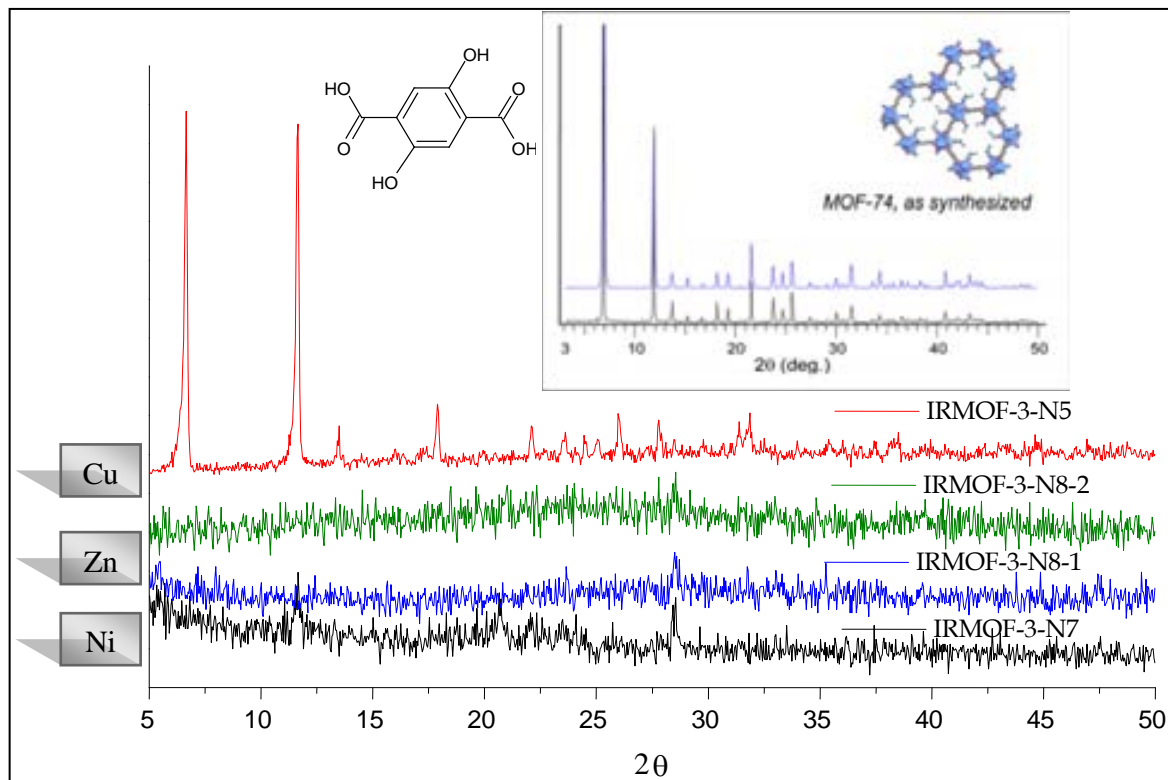


Figura 3. 49. Patrones de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 con el ligando orgánico $(OH)_2$ -BDC modificando el ión metálico: Ni (II), Zn(II) y Cu(II) .

El material IRMOF-3-N8-1 no presenta ningún indicio de un material cristalino, pero mediante las imágenes de SEM obtenidas se mostraba una estructura muy fina en forma de esferas lo cual se interpretó como la posibilidad de que mediante el aumento del tiempo de calefacción se facilitaría la cristalización, por lo cual se realizó una nueva síntesis (N8-2) incrementando el tiempo de 18 h a 120 h a fin de comprobar dicha hipótesis. Como la síntesis con Ni (N7) no se había llevado a cabo se aplicó la misma premisa dejando durante 144 h la calefacción. En ambos casos se obtuvieron sólidos finos de color café intenso a los cuales se les analizó por DRX y cuyos patrones se incluyen en la Figura 3.49, demostrando que a pesar de las modificaciones experimentales no se obtuvieron los materiales cristalinos tipo MOF.

Concluyendo que únicamente el ligando orgánico NH_2 -BDC conduce a la formación de materiales cristalinos con los tres iones metálicos (Zn, Cu y Ni) sin necesidad de modificar la receta básica del IRMOF-3, y que el efecto del ion metálico con los ligandos orgánicos BDC y OH -BDC determinó las modificaciones necesarias en las condiciones de síntesis para obtener estructuras cristalinas y que a pesar de

dichas modificaciones en algunos casos la combinación metal/ligando no fue adecuada para la formación de materiales híbridos tipo MOF.

1.2.1.2. Efecto del ligando orgánico

En la Figura 3.50 se presentan los resultados de DRX y las micrografías de SEM para los materiales obtenidos con el cambio de grupo funcional en el ligando orgánico para el ion metálico Zn (II); en principio el material base con el NH₂-BDC (N12) mostró las posiciones características del IRMOF-3, confirmando que bajo las condiciones de síntesis propuestas se obtuvo un material cristalino altamente ordenado, y por el hecho de modificar la funcionalización del BDC se perdió la cristalinidad como el caso del (OH)₂BDC (N8). Por el contrario el ácido tereftálico sin ninguna funcionalización da como resultado un material altamente cristalino (N16) comparando directamente con la referencia del IRMOF-1.

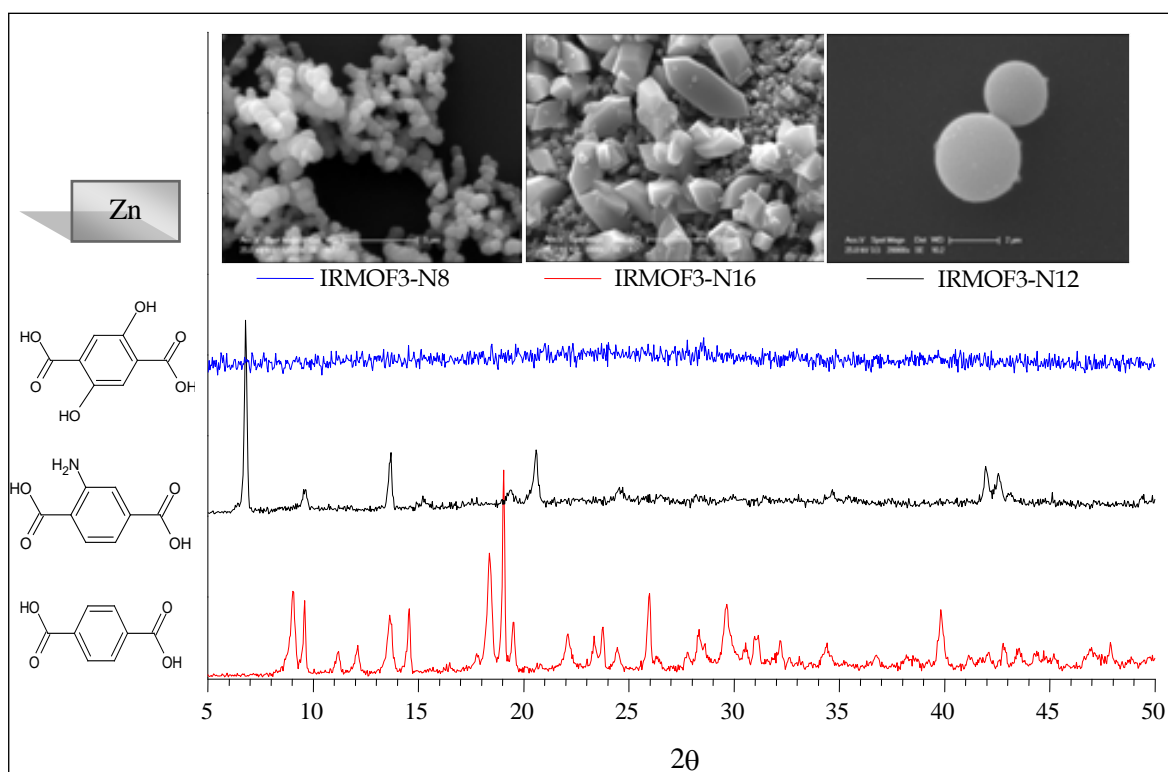


Figura 3. 50. Patrón de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ion metálico Zn(II).

Las imágenes de SEM de los materiales con los distintos ligandos orgánicos para el ion metálico Zn (II), confirman el ordenamiento que se había deducido de los difractogramas de rayos-X, teniendo estructuras cristalinas bien definidas para los ligandos NH₂-BDC y BDC.

Con el objeto de conocer el comportamiento térmico de los materiales que integran el sistema *IRMOF-3-N_x* (Zn), estos se sometieron a los análisis termogravimétricos (TGA), relacionando a su vez el carácter cristalino de las muestras (figura 3.51).

Los termogramas obtenidos de las muestras policristalinas de Zn (II) con los ligandos NH₂-BDC y BDC, mostraron dos etapas de pérdida de peso: en la primera sección la pérdida de peso terminó antes de 180 °C. y la otra pérdida de peso ocurrió entre 415 y 519 °C.

De acuerdo con Cohen [2008] las pérdidas de peso corresponden respectivamente a:

- Evaporación del solvente (cloroformo)
- Descomposición del marco estructural.

Las moléculas de cloroformo que actúan en la extracción de la DMF, interactuando débilmente con el marco estructural son fácilmente eliminadas en la primera etapa de calentamiento, reduciendo al mínimo la obstrucción del poro y el derrumbamiento del marco.

El hecho de que ninguna pérdida de peso se presente entre el intervalo de temperaturas de 180-415°C, indica la formación de una fase estable expresada como Zn-(BDC). Transcurrido este intervalo se presenta la segunda etapa de pérdida de peso, en donde la estructura cristalina comienza a descomponerse en 420 °C.

Se puede observar que el material *IRMOF3-N8-1* presenta una pérdida constante en todo el rango de temperaturas, lo que puede corroborar la ausencia de cristalinidad observada en el difractograma correspondiente. Tras repetir la síntesis del material *IRMOF3-N8-2*, dejándolo en estufa durante 120 horas, la curva de análisis termogravimétrico de la figura 3.51 mostró de nuevo una pérdida de peso constante, por lo que en suma con los resultados de DRX se concluye que a pesar de la modificación en la receta de síntesis no se ha obtenido ninguna estructura cristalina tipo MOF.

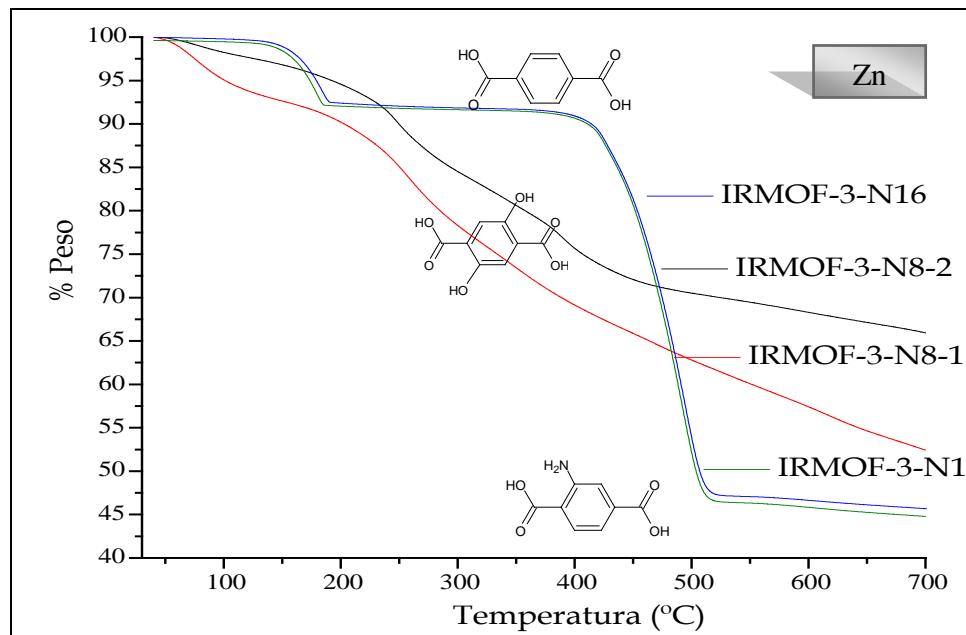


Figura 3. 51. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Zn(II).

La Tabla 3.16 presenta los porcentajes de las pérdidas de peso para cada uno de los materiales IRMOF-3. Manifestando que los materiales obtenidos con los ligandos NH₂-BDC y BDC tienen una pérdida de peso idéntica y que ambos cuentan con una alta estabilidad térmica, de alrededor de 390°C; mientras que los materiales sintetizados con OH-BDC no tienen una zona de estabilidad térmica.

Tabla 3. 16. Análisis térmico gravimétrico de los materiales IRMOF-3

METAL	LIGANDO	MATERIAL	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	PÉRDIDA DE PESO (%)
Zn ²⁺	NH ₂ -BDC	IRMOF-3-N12	Tamb -180	7.43
			415-519	42.37
	BDC	IRMOF-3-N16	Tamb-190	7.43
			417-517	41.81
	OH-BDC	IRMOF-3-N8-1	Tamb-127	6.52
			177-323	15.63
		IRMOF-3-N8-2	323-547	15.82
			Tamb-129	2.92
		195-367	15.24	
		367-540	9.57	

El estudio del efecto del ligando orgánico en la formación de materiales tipo MOF con el ion metálico Cu (II) se presenta en la Figura 3.52 en donde se observan los resultados de DRX; los materiales obtenidos con las dos relaciones molares (4.58 y 2.76) con el ligando BDC, presentaron los picos de difracción característicos del óxido cuproso, por lo cual en estas condiciones de síntesis no fue posible obtener los materiales tipo MOF. Al reducir la relación molar a 1 se obtuvo un material altamente cristalino, como se aprecia en su patrón de DRX. El mismo ion metálico Cu con el ligando orgánico NH₂-BDC (IRMOF-3-N9) mostró picos de DRX bien definidos que a pesar de no coincidir con los del IRMOF-3, confirman que bajo las condiciones de síntesis propuestas se obtuvo un material cristalino altamente ordenado, y a pesar del hecho de modificar el ion metálico se obtiene una estructura con características similares a los materiales tipo MOF. El Cu (II) fue el único ion metálico que en presencia del ligando orgánico (OH)-BDC presentó la formación de un material altamente cristalino que como se indicó anteriormente puede ser comparado con el material MOF-74.

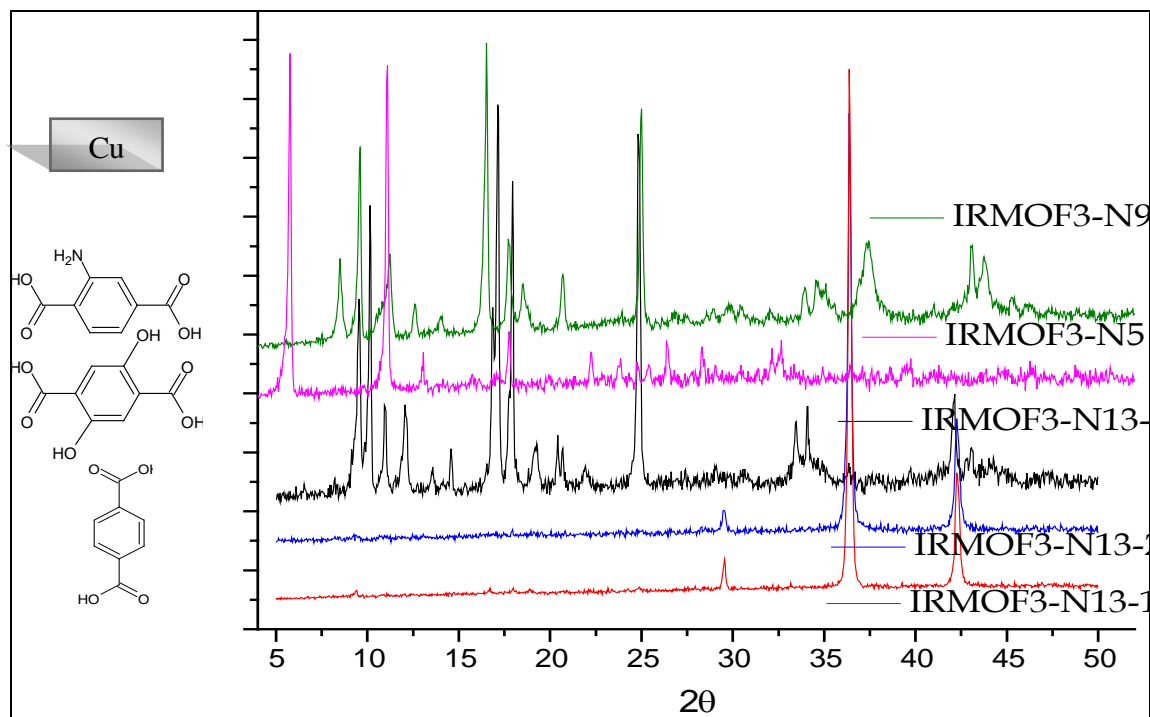


Figura 3. 52. Patrones de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Cu(II)

A manera de validación se observaron los materiales obtenidos mediante un microscopio de barrido, recubriendo previamente las muestras con una capa fina de oro para hacerlas conductoras y poder obtener

una imagen adecuada, donde se buscaron las estructuras cristalinas formadas; a continuación se presentan las imágenes más representativas para cada caso.

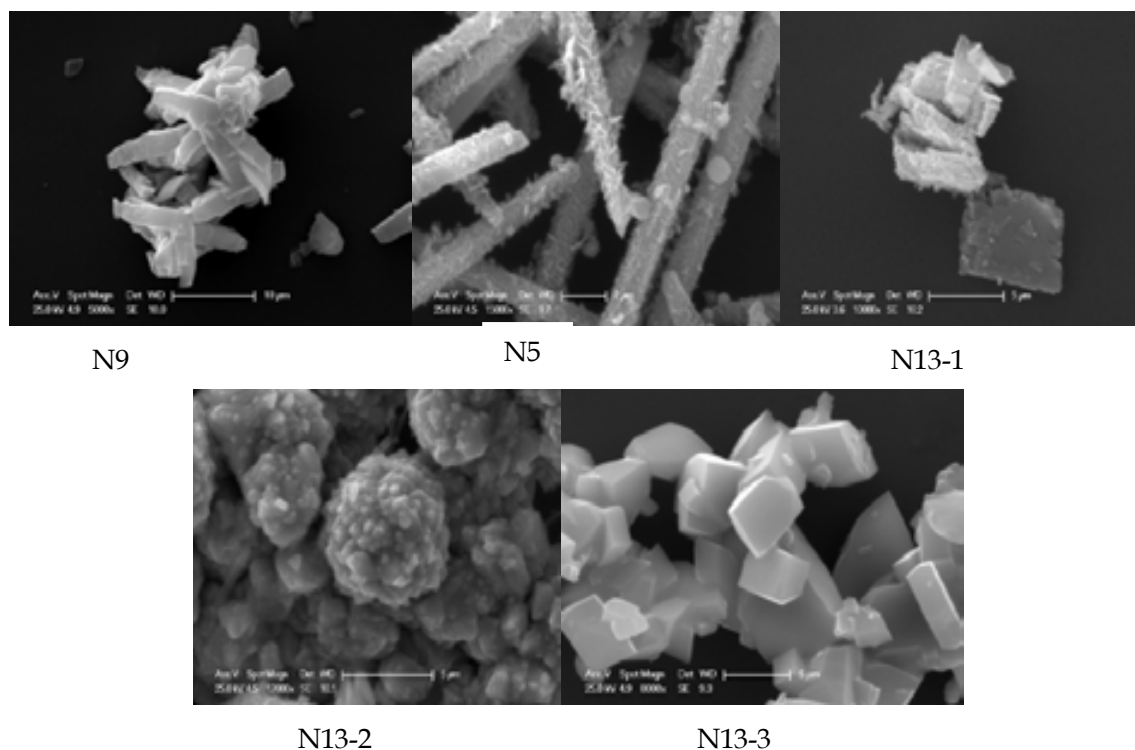


Figura 3. 53. Micrografías SEM de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Cu(II)

Las micrografías de barrido de los materiales N9 y N5 ratifican la formación de cristales definidos en un rango estrecho de tamaños, concluyendo que el ion metálico Cu (II) facilita la obtención de materiales tipo MOF bajo la receta básica del IRMOF-3. Así mismo, en el caso de los materiales N13-1 y N13-2 se confirmó la formación de óxido de cobre (I), siendo la relación molar determinante para la formación estructural, ya que a mayor concentración de metal se obtiene una estructura cúbica característica del óxido puro, mientras que el N13-2 forma esferas. La micrografía del N13-3 confirmó la obtención de un material cristalino con formas rectangulares similares a las obtenidas con el mismo ligando para el ion Zn.

El uso de Cu (II) en la obtención de nuevas estructuras tipo MOF resultó una opción atractiva, ya que este metal es propenso a distorsiones del tipo Jahn-Teller que debilitan los enlaces nucleofílicos, como los de las moléculas del solvente de los sitios axiales. La remoción de estas especies expone los sitios metálicos y el dipolo $\text{Cu}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ sobre la superficie lo cual supone un incremento en la interacción de la energía local para la

adsorción. Mediante los análisis de TGA de la figura 3.54 se revela si estos materiales también cuentan con alta estabilidad térmica, para perfilarse como la mejor opción para las pruebas de adsorción de CO₂.

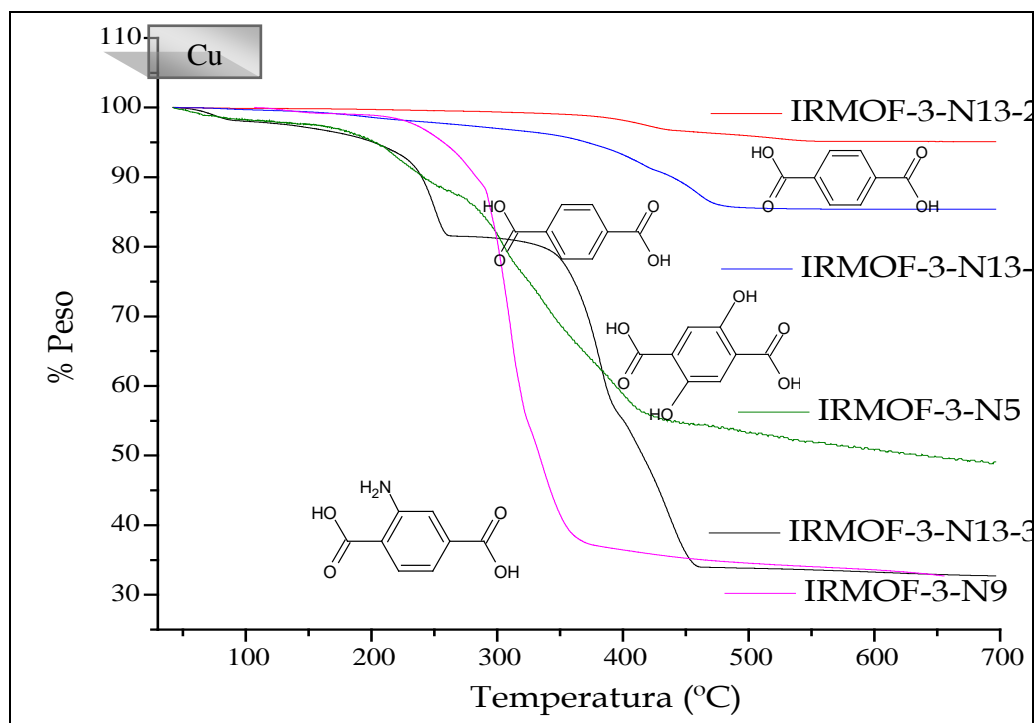


Figura 3. 54. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Cu(II).

Los análisis de TGA confirman que las relaciones molares 4.58 y 2.76 dan como resultado óxidos metálicos estables a la descomposición térmica, confirmando los resultados mostrados por DRX y SEM para el caso del ligando BDC donde se obtiene el óxido metálico y no un material cristalino como se esperaba (Tabla 3.17), en tanto la reducción de la relación molar=1 presentó las etapas de descomposición características de los materiales MOF.

Tabla 3. 17. Análisis térmico gravimétrico de los materiales IRMOF-3

METAL	LIGANDO	MATERIAL	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)	PÉRDIDA DE PESO (%)
Cu ²⁺	NH ₂ -BDC	IRMOF-3-N9	Tamb -175	1.88
			260-353	50.97
	OH-BDC	IRMOF-3-N5	Tamb-104	2.77
			170-403	37.18

		Tamb-190	0.24
BDC	IRMOF-3-N13-1	362-442	2.24
		442-560	1.58
		Tamb-160	0.71
BDC	IRMOF-3-N13-2	354-437	5.64
		437-560	4.72
BDC	IRMOF-3-N13-3	Tamb-160	5.64
		242-408	30.83

En comparación con los materiales correspondientes al ion metálico Zn (II) los cristales N9 y N13 sintetizados con los mismos ligandos orgánicos presentan una descomposición térmica más temprana, así como una notable reducción de la zona de estabilidad. No obstante el Cu es el único metal que en combinación con el ligando OH-BDC (N5) permite la síntesis de un material cristalino del tipo MOF, estando térmicamente estable hasta ~320°C.

El efecto del ligando orgánico utilizado en las síntesis de los materiales con el metal Ni (II) influye directamente en la obtención del material cristalino, siendo el NH₂-BDC el único ligando que favorece la formación de una estructura definida. A pesar de las modificaciones que se realizaron producto de resultados previos obtenidos para el Cu y el Zn, el aumento en el tiempo de síntesis no favoreció la obtención de una estructura cristalina con los ligandos BDC y OH-BDC (figura 3.55).

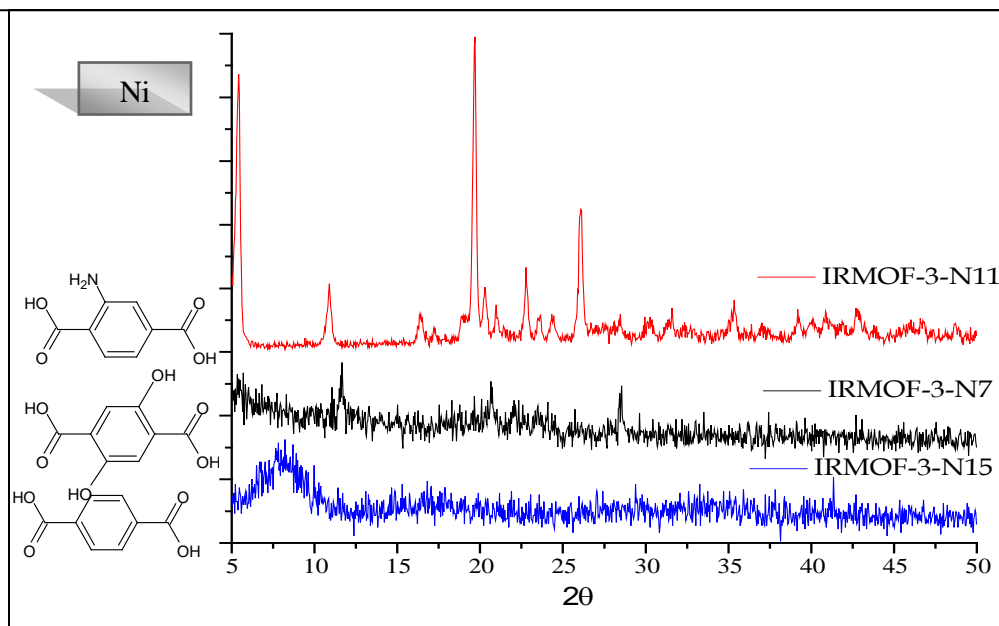


Figura 3. 55. Patrón de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Ni(II)

El análisis termogravimétrico de la figura 3.56 para el material IRMOF-3-N11 confirmó que efectivamente se obtuvo un material cristalino con una alta estabilidad térmica (400 °C) el cual presenta las 3 zonas de pérdida de peso características del material IRMOF-3. El material obtenido con Ni al igual que con Zn presenta una zona de estabilidad térmica, esta condición representa una ventaja para las condiciones de operación ya el material podría aplicarse a procesos a altas temperaturas sin el riesgo de perder la estructura.

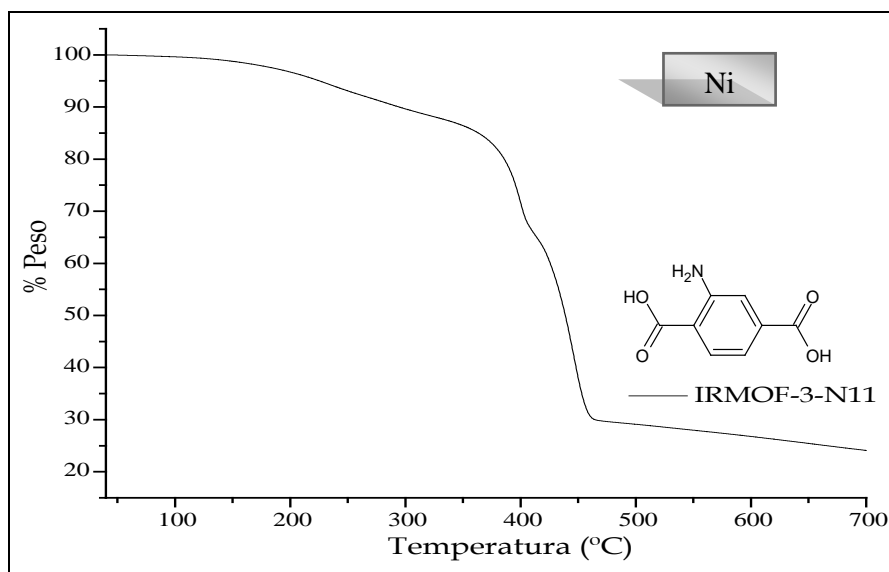


Figura 3. 56. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3 modificando la funcionalización del ligando orgánico con el ión metálico Ni(II).

La imagen de SEM de la Figura 3.57 confirma que el material IRMOF-3-N11 presenta una morfología homogénea, hecho que está de acuerdo con el alto grado de cristalinidad observado mediante DRX.

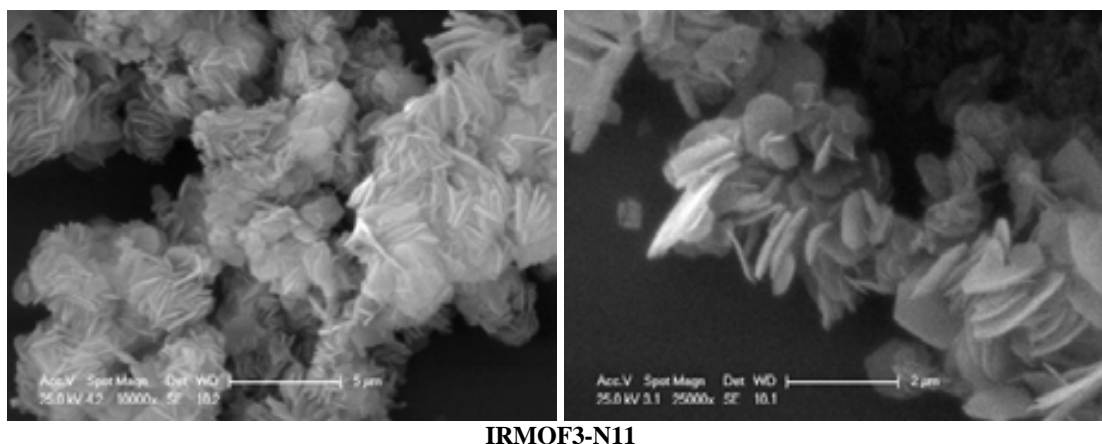


Figura 3. 57. Micrografías de SEM de los materiales tipo IRMOF-3 sintetizados con el ligandos orgánico NH₂-BDC en presencia del ion metálico Ni (II).

1.2.1.3. Introducción de un agente pilareante

A la vista de estos resultados se decidió continuar la segunda parte del proyecto (adición del agente pilareante: 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano: DABCO) con el material *IRMOF-3-N9* formado por *cobre* y *ácido 2-amino-tereftálico*. Donde se pretende estudiar la influencia del DABCO en la estructura, y las propiedades del material empleado para su incorporación. De forma típica, el DABCO actúa como pilar entre capas de material, interaccionando con el clúster metálico como se muestra en la figura 3.58.

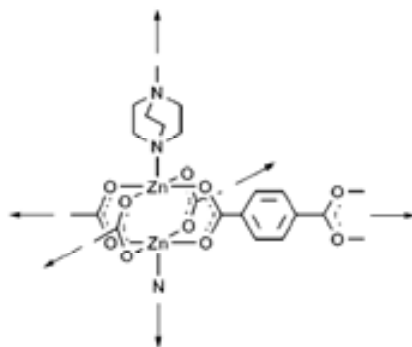


Figura 3. 58. Representación esquemática de la función de agente pilareante del DABCO unido a una capa de IRMOF-3.

Este agente pilareante, se ha empleado generalmente con materiales en los que el metal utilizado es zinc [Arstad, 2008; Dybtsev, 2004], lo que añade mayor originalidad al presente estudio al emplearlo con cobre y el ácido 2-amino-tereftálico como ligando.

La idea a la hora de realizar las síntesis de estos nuevos materiales fue mantener, como en el caso de las síntesis anteriores, la relación molar metal/ligando constante e igual a 2,77, teniendo en cuenta que ahora el DABCO actuará como ligando, ocupando la posición de coordinación del clúster metálico correspondiente. Las cantidades de DABCO seleccionadas para el estudio fueron: 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20 gramos.

Los resultados de DRX obtenidos para la incorporación del DABCO en el material IRMOF-3-N9 a distintas concentraciones se presentan en la Figura 3.59. En ellos se observa que a medida que aumenta la concentración de DABCO se pierde el ordenamiento cristalino del IRMOF-3-N9, favoreciendo la formación del óxido cuproso que es la única estructura identificada en el material con el mayor contenido de DABCO (IRMOF-3D-N4).

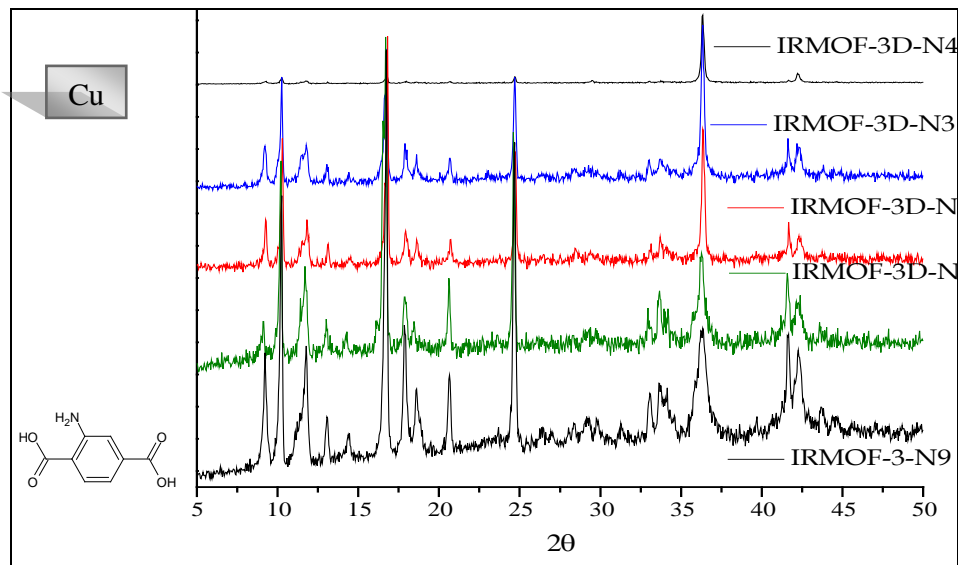


Figura 3. 59. Patrón de DRX de los materiales tipo IRMOF-3-N9 adicionando el agente pilareante DABCO con el ión metálico Cu(II)

El análisis termogravimétrico de esta serie indica que a partir de la segunda cantidad de DABCO en lugar de actuar como agente pilareante éste interfiere en la formación del material tipo MOF obteniendo el óxido metálico correspondiente, acentuando esta formación a medida que se incrementa la cantidad de DABCO (figura 3.60).

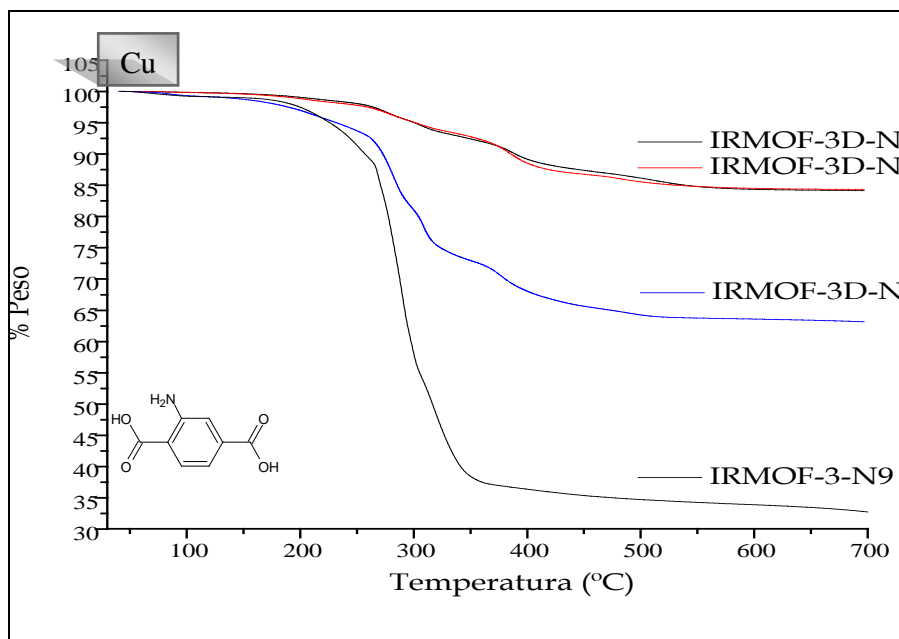


Figura 3. 60. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3-N9 adicionando el agente pilareante DABCO con el ión metálico Cu(II)

Por otro lado, para tener una comparación del efecto del ion metálico, se han sintetizado dos materiales con DABCO utilizando zinc y níquel como metal, en la mayor composición de DABCO. Los resultados de DRX de la adición de 0.2 g de DABCO a las síntesis con 3 iones metálicos Cu, Zn y Ni se presentan en la Figura 3.61.

En el caso del ion metálico Cu la cantidad de DABCO es muy alta ya que bloquea los sitios de coordinación dando como resultado la formación del óxido metálico como lo confirmaron previamente los resultados de TGA donde a partir de 0.10 g se presenta una baja pérdida de masa indicando que se tiene un óxido metálico.

En cambio la síntesis con el Zn presentó la formación de un material cristalino indicando que con la máxima cantidad de DABCO prevista para este estudio y bajo las condiciones experimentales propuestas se obtiene un material altamente ordenado.

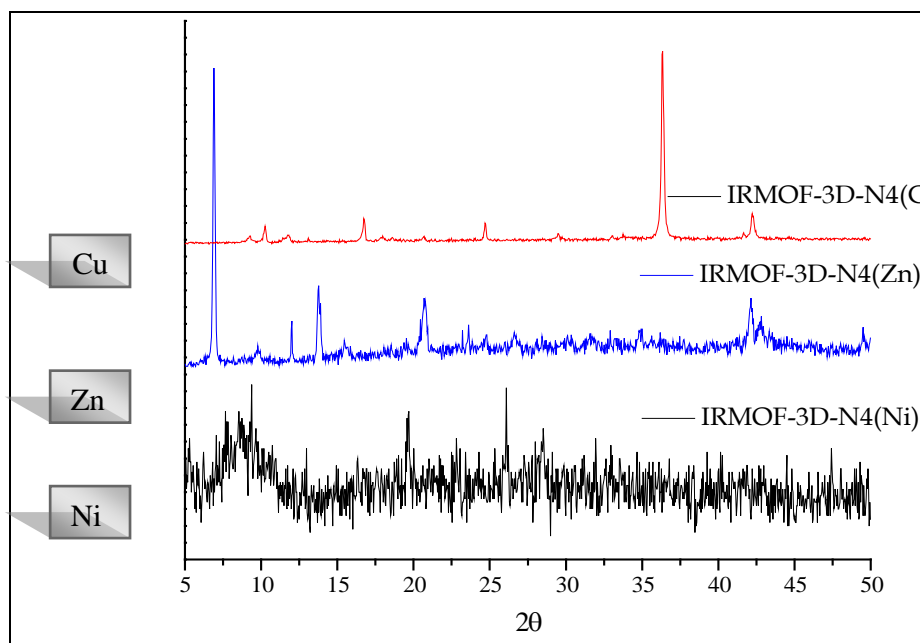


Figura 3. 61. Patrón de DRX de los materiales tipo IRMOF-3 adicionando 0.2 g del agente pilareante DABCO con los iones metálicos Cu(II), Zn(II) y Ni(II)

A pesar de que la síntesis con Ni permaneció más tiempo en la estufa para lograr la aparición del sólido los resultados de DRX indican que el material obtenido no corresponde a un material cristalino y que la adición del DABCO bloquea los sitios de coordinación y por ello para utilizar el agente pilareante será necesario modificar la ruta de síntesis.

El análisis termogravimétrico presentado en la figura 3.62 demuestra que tanto el cobre como el níquel tienen mayor estabilidad térmica, lo cual estaría relacionado con la obtención de óxidos metálicos como se indicó anteriormente en los resultados de DRX, en tanto que el material con zinc presentó las zonas características de pérdida de peso de los materiales IRMOF-3 corroborando que en este caso la concentración alta de DABCO agregada a la solución de síntesis funciona como agente pilareante.

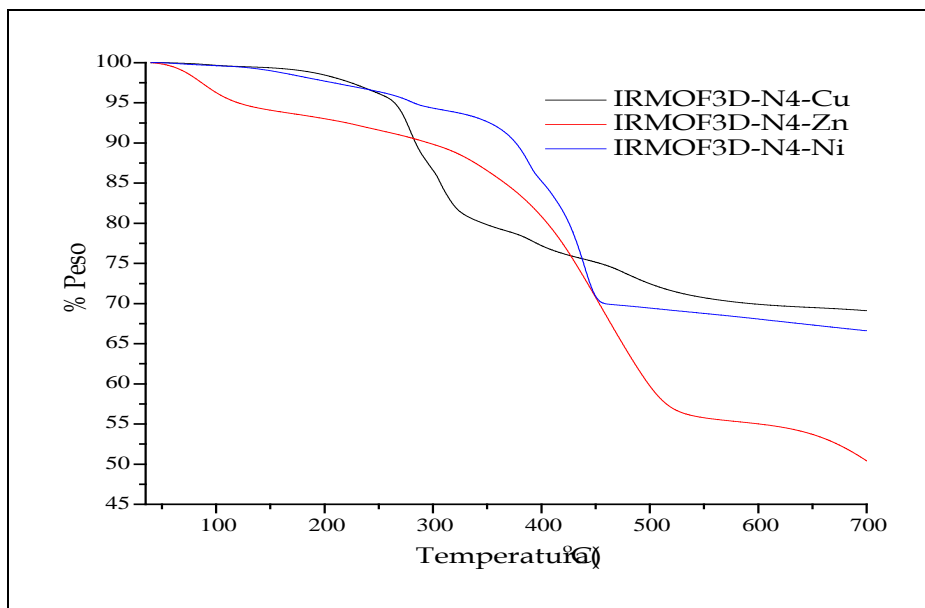


Figura 3. 62. Termogramas de los materiales tipo IRMOF-3: -N12, -N11 y -N9 adiciendo el agente pilareante DABCO a la concentración más alta (0.2g)

1.2.2. Adsorción de gases

La evaluación del área específica, para los materiales más prometedores se llevó a cabo mediante la isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K, obteniendo una isoterma tipo I característica de materiales microporosos. Realizando previamente un procedimiento de activación, para minimizar el bloqueo de los poros y el colapso del enrejado. La importancia del paso de activación, radica en mostrar que este tipo de materiales no sólo se obtienen por la etapa de calentamiento sino que son procesos consecutivos para obtener materiales con alta área específica como lo confirmarán más adelante las pruebas de adsorción.

De acuerdo a los datos de adsorción de N_2 obtenidos para la muestra IRMOF-3-12 de la figura 3.63 se han estimado el área específica de la monocapa y el volumen de poro. A manera de comparación con la zeolita 13X reportada en la literatura, se han empleado los modelos matemáticos, de BET y de Langmuir, en ellos se reconoce que en estos materiales microporosos el mecanismo de adsorción se debe a la interacción de la

molécula que se adsorbe con todo el campo de fuerzas del sólido, esto trae consigo que el adsorbato cubra la superficie del sólido de una forma continua, para construir una capa de moléculas empaquetadas (monocapa, modelo de Langmuir), sobre la cual se adsorben capas sucesivas para construir lo que se conoce como adsorción en multicapas (modelo BET) [Rouquerol, 1999]. La linearización de la ecuación de BET de la isoterma obtenida abarca el intervalo de $0,005 < P/P_0 < 0,15$, los resultados se presentan en la tabla 3.18. El área BET es generalmente entre 25-30 % menos que el área Langmuir de acuerdo con la bibliografía. El volumen del poro del material fue determinado de la extrapolación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich en la región lineal de los puntos a baja presión, asumiendo que la densidad del adsorbato en los poros de la muestra están en estado líquido.

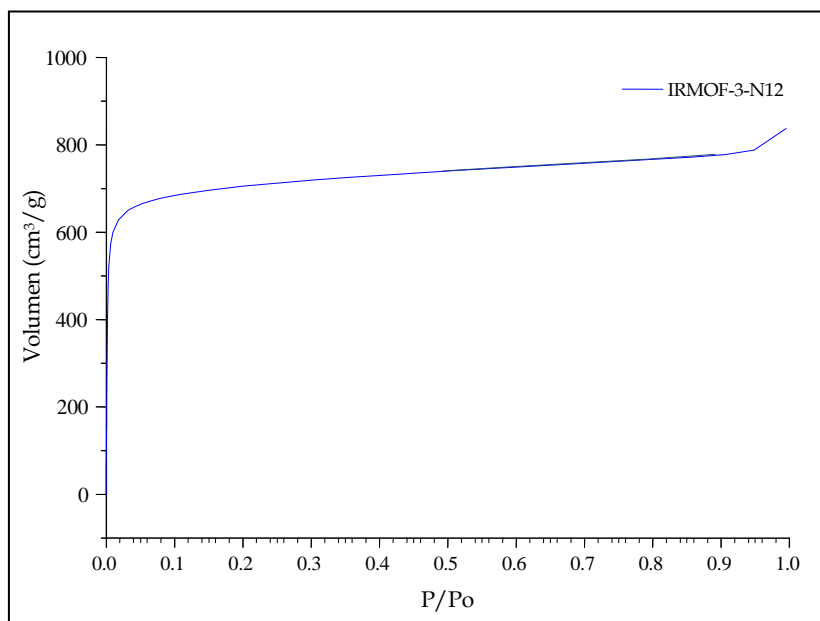


Figura 3. 63. *Isoterma de adsorción/desorción de N₂ a 77K del material IRMOF-3-N12: con NH₂-BDC como ligando orgánico y Zn (II) como ion metálico.*

Como es de esperarse en materiales con gran porosidad, el material adsorbe cantidades considerables de N₂, y la ausencia de histéresis confirma que la fisisorción es reversible para este material.

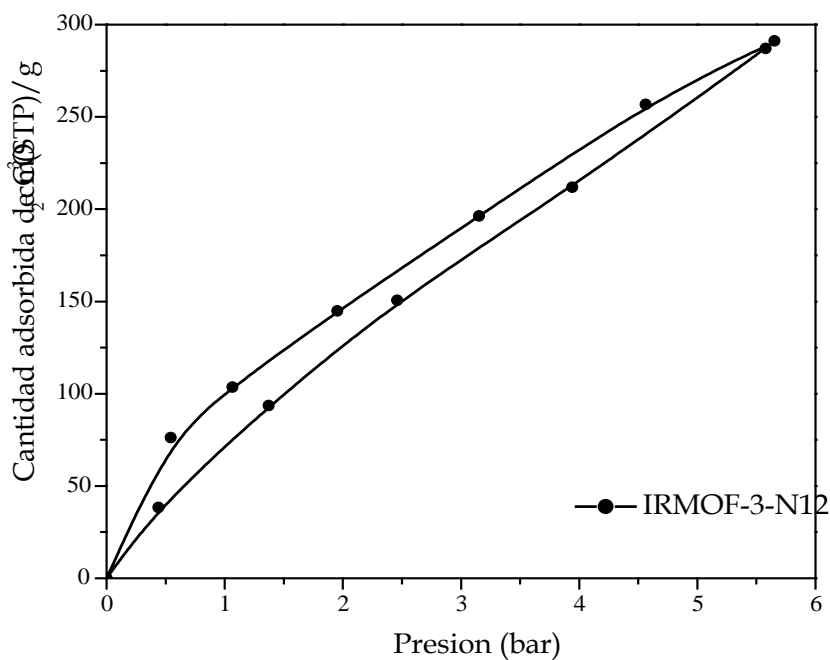
La Tabla 3.18 resume las principales propiedades textuales obtenidas con los análisis de adsorción/desorción de N₂ a 77 K para todos los materiales seleccionados, incluyendo el área específica, tamaño de poro medio y volumen total de poro.

Tabla 3. 18. Resumen del análisis de adsorción/desorción de N_2 para determinar área específica

Material	Metal	Ligando	A_{Lang} (m ² /g)	A_{BET} (m ² /g)	V_p cm ³ /g)	D_p (Å)
IRMOF-3-N16	Zn (II)	BDC	3100	2898	0.94	8.20
IRMOF-3-N12	Zn (II)	NH ₂ -BDC	3043	2641	1.08	8.00
IRMOF-3-N9	Cu (II)	NH ₂ -BDC	1646	1384	0.98	8.10
IRMOF-3-N5	Cu (II)	OH-BDC	387	327	0.79	11.00
IRMOF-3-N11	Ni (II)	NH ₂ -BDC	1078	984	0.97	7.90
Zeolita 13X	-----	-----	-----	800	----	8.00

El material IRMOF3-N16 presenta un área específica mayor al resto de los materiales tipo MOF analizados en esta sección superando al material utilizado a nivel industrial la zeolita 13X, sin embargo este material no tiene ningún sitio activo para la adsorción de CO_2 , por ello se analizó si esta situación limita su comportamiento.

Para obtener la isoterma de adsorción de CO_2 se realizó una medición de tipo volumétrica, haciendo un barrido de presiones hasta 5.6 bar, los resultados obtenidos para el material IRMOF-3-N12 se presentan en la figura 3.64.

Figura 3. 64. Isooterma de adsorción/desorción de CO_2 a 45 C del material IRMOF-3-N12.

Es interesante observar que la isoterma corresponde al comportamiento de Langmuir teniendo una zona lineal hasta llegar aproximadamente a $PCO_2 = 3$ bar y que el camino de desorción tiene una histéresis.

La evaluación de la capacidad de adsorción del material IRMOF-3-N12 a distintas presiones se presenta en la figura 3.65.

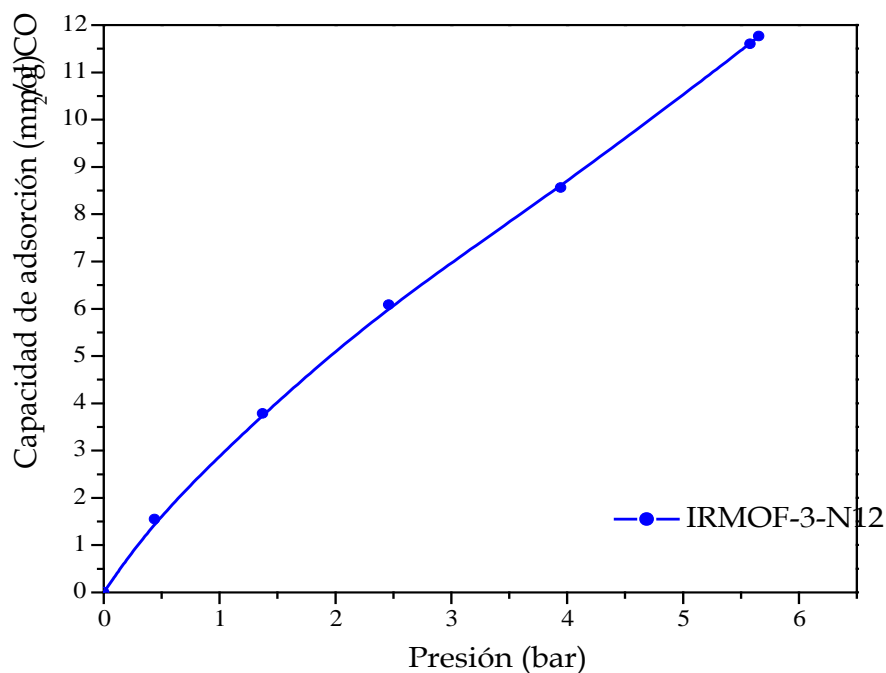


Figura 3. 65. Isotherma de adsorción/desorción de CO_2 a 45 °C del material IRMOF-3-N12.

En la tabla 3.19 se presenta el resumen de las capacidades de adsorción de los materiales tipo MOF estudiados en esta sección.

Tabla 3. 19. Capacidad de adsorción de CO_2 a 45 °C y 1 atm de los materiales sintetizados tipo MOF

MATERIAL	Metal	Ligando	Cantidad adsorbida $cm^3(STP)/g$	Capacidad de Adsorción de CO_2 $mmol/g$
IRMOF-3-N16	Zn (II)	BDC	60.0	1.36
IRMOF-3-N12	Zn (II)	NH_2 -BDC	93.6	3.04
IRMOF-3-N9	Cu (II)	NH_2 -BDC	75.3	1.71
IRMOF-3-N5	Cu (II)	OH-BDC	19.7	0.79
IRMOF-3-N11	Ni (II)	NH_2 -BDC	78.9	1.79

Se puede resaltar que el ligando NH₂-BDC actúa como un sitio activo favoreciendo la adsorción de CO₂, y que el tipo de metal influye de manera importante en el área específica, por lo tanto la combinación de estos factores determina el comportamiento de adsorción y captura de CO₂, obteniendo los mejores resultados de la combinación metal/ligando: Zn/ NH₂-BDC.

1.3. POTENCIAL DE USO DE LOS ADSORBENTES

Como se ha visto hasta ahora la utilización de sólidos adsorbentes regenerables podría ser una alternativa potencialmente válida para la captura de CO₂. El reciente desarrollo de materiales mesoestructurados y materiales tipo MOF colocan a la adsorción como una tecnología prometedora en la estrategia de separación selectiva del CO₂ de los gases emitidos en centrales termoeléctricas, obteniendo una corriente altamente concentrada que permita su posterior uso industrial o su almacenamiento, contribuyendo a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

Sin embargo, este trabajo no busca proponer a la adsorción como la única alternativa tecnológica para la reducción de emisiones de CO₂ sino más bien destacar las ventajas de aplicar en conjunto con otras medidas de mitigación de las emisiones de este tipo de industria. En este contexto, la selección del adsorbente adecuado es un paso crítico, ya que determinara la eficacia de captura y las condiciones de operación para tener un proceso de separación realmente eficiente.

En la tabla 3.20 se presenta un resumen de las principales propiedades texturales y estructurales de los adsorbentes evaluados en este estudio, comparando las capacidades de adsorción (mmol CO₂/g_{ads}) con el material que actualmente tiene una aplicación industrial.

Tabla 3. 20. Resumen de las propiedades texturales de los materiales aplicados para la adsorción de CO₂.

Adsorbente	Sitio activo	Área BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Estabilidad térmica (°C)	Capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol/g)
MEDA	-NH ₂	564	2.7	1.189	250	2.94
SEDA	-NH ₂	254	5.7	0.44	280	1.23
MTEA	-NH	522	3.0	1.213	200	3.93
STEA	-NH	385	5.6	0.88	160	3.55
IRMOF-3-N16	---	2898	8.20	0.94	420	1.36

IRMOF-3-N12	-NH ₂	2641	0.80	1.08	420	3.04
IRMOF-3-N9	-NH ₂	1384	0.81	0.98	250	1.71
IRMOF-3-N5	-OH	327	1.10	0.79	290	0.79
IRMOF-3-N11	-NH ₂	984	7.90	0.97	390	1.79
Zeolita 13X	----	800	0.80	---	---	0.09

De acuerdo a estos resultados se puede concluir que los materiales mesoporosos presentan las mejores capacidades de adsorción para la separación de CO₂ de una corriente gaseosa a 45°C y 1 atm debido a una combinación entre la fisisorción y la quimisorción donde las aminas tienen un efecto sinérgico. Aunque los materiales tipo MOF tienen mayor área específica que los mesoporosos, el tipo de interacción que predomina entre las moléculas de CO₂ y los materiales isoreticulares es la fisisorción, y debido a esto a presiones parciales bajas se tendrá un menor desempeño para la adsorción de CO₂ pero a medida que se incrementa la presión parcial también se incrementará la capacidad de adsorción, situación que no ocurre en los materiales mesoporos, porque estos están sujetos a limitaciones estequiométricas por efecto de las aminas.

Los resultados de la figura 3.66 sugieren que el mejor adsorbente para tratar una corriente gaseosa de CO₂ a 45°C y 1 atm es el material mesoporoso MTEA-3.0, el cual además puede adsorber simultáneamente al SO₂, logrando tener un ciclo de regeneración eficiente manteniendo su estructura debido a su estabilidad térmica lo cual le da una ventaja adicional sobre la zeolita 13 X.

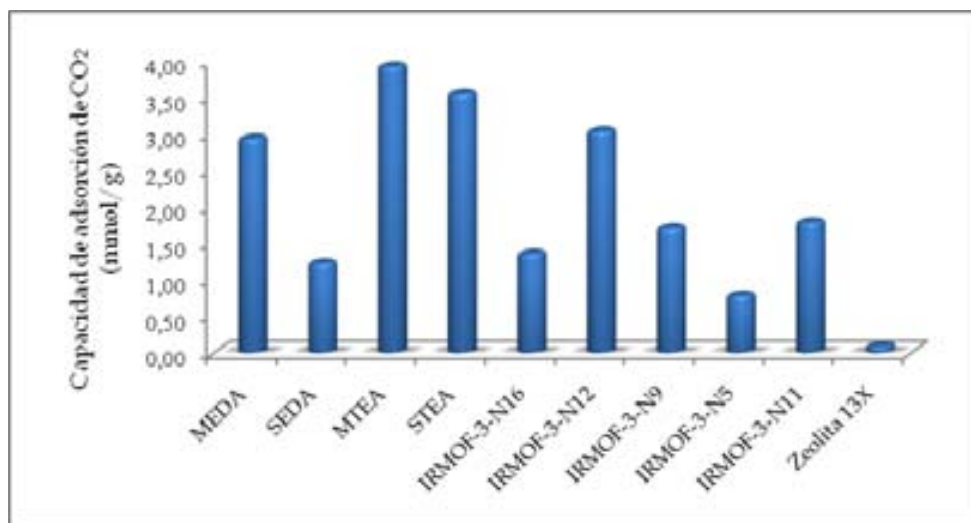


Figura 3.66. Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ de los diferentes materiales sintetizados.

De esta manera este adsorbente podría implementarse a tecnologías en desarrollo como la presentada actualmente por QuestAir® mediante purificación de gases mediante válvulas rotatorias empaquetadas en un diseño PSA de ciclo rápido giratorio integrado, ya que debido a la disposición de los reactores se podría reducir la cantidad de material adsorbente y el tamaño de los equipos que se requieren para purificar un volumen de gas de producto, haciendo un ciclo rápido que ofrecería los siguientes beneficios: tamaño compacto, diseño modular y escalable desde pequeñas aplicaciones portátiles a escala industrial.

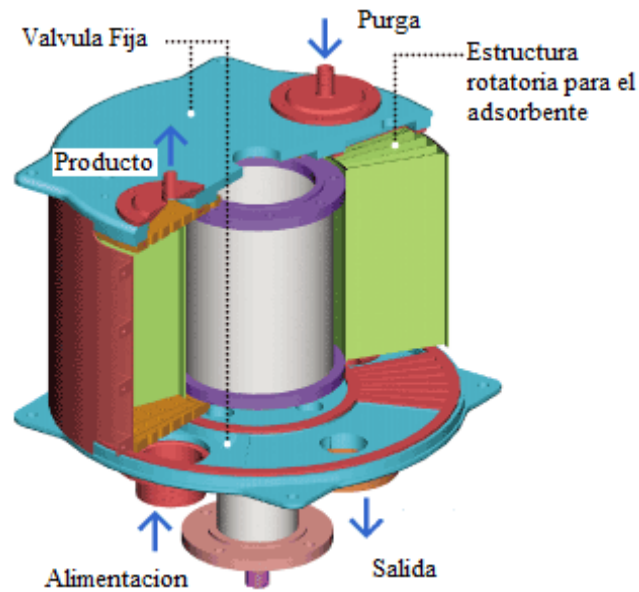


Figura 3. 67. Purificación de gases mediante el diseño PSA de ciclo rápido.

Siendo el desarrollo de materiales adsorbentes adecuados para la captura de CO_2 la clave para hacer de la adsorción una importante operación de separación atractiva a nivel industrial, no obstante, este trabajo consideró como alcance un estudio a nivel laboratorio con condiciones controladas y para poder llegar a conclusiones sobre una aplicación real se deberán plantear pruebas piloto para evaluar la factibilidad de llevarlo a la práctica.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La presente investigación tuvo por objetivo sintetizar y probar materiales adsorbentes para gases ácidos, los cuales tienen efectos importantes en el ambiente. Es conocido que el CO_2 es el principal gas que provoca el efecto invernadero y que el SO_2 es uno de los precursores de la lluvia ácida. Ambos gases se generan como resultado de la combustión de combustibles fósiles siendo la generación de electricidad una de las actividades industriales que generan la mayor cantidad de los gases antes mencionados. En este trabajo se desarrollaron métodos para la síntesis de materiales mesoporosos de sílice MCM-41 y SBA-15 y materiales metal-orgánicos tipo MOF, útiles para la adsorción de CO_2 y de SO_2 . Estos materiales se seleccionaron porque presentan estructuras estables que pueden ser modificadas para tener sitios activos para la adsorción de gases ácidos. Se aplicó una metodología para la funcionalización con distintas aminas de los dos distintos soportes inorgánicos mesoporosos de alta superficie específica ricos en silanoles. Se realizó un estudio de la aplicación de estos materiales como adsorbentes, evaluando su aplicabilidad a la concentración de salida de CO_2 y de SO_2 de las centrales termoeléctricas.

Las conclusiones que se han podido obtener en los distintos apartados de esta investigación son las siguientes:

a) Materiales mesoporosos

Con los métodos de síntesis y funcionalización empleados fue posible obtener materiales mesoporosos funcionalizados con tres grupos aminos diferentes.

- La funcionalización de los materiales mesoporosos de sílice con grupos amino (EDA, TEA, DI) mediante la técnica de impregnación de humedad incipiente originó materiales adsorbentes con sitios activos para la adsorción de los gases ácidos CO_2 y SO_2 .
- El tipo de amina determinó el mecanismo de interacción del CO_2 con las aminas superficiales: las aminas secundarias (EDA y DI) reaccionan directamente con el CO_2 produciendo carbamatos mediante la formación de intermediarios zwitteriónicos, mientras que la amina terciaria (TEA) catalizó la formación de bicarbonatos.
- La densidad de la amina superficial y el tamaño de poro influyeron en el desempeño de los materiales como adsorbentes siendo el MCM-41 el soporte que brinda el tamaño de poro más adecuado para la adsorción del CO_2 .

- La adsorción de CO₂ y de SO₂ se llevó a cabo de manera simultánea, favoreciéndose a medida que aumentó el contenido de amina independientemente del flujo.
- La mayor capacidad de adsorción se obtuvo en el material MTEA-3.0, lo cual está de acuerdo con el alto contenido de amina (27.5 moléculas de N/nm²), el diámetro de poro (3.0 nm) y el área específica (522 m²/g), propiedades que hacen de este material un adsorbente con capacidad de adsorción mayor a las reportadas para materiales similares.
- Se observó que tanto para el soporte como para el material funcionalizado la adsorción de CO₂ y SO₂ es reversible.
- El principio PSA para la regeneración permite recuperar la actividad de los materiales, aunque es necesario realizar un mayor número de ciclos para determinar la capacidad de regeneración.

b) Materiales tipo MOF

El análisis de los sólidos obtenidos a partir de las condiciones de síntesis propuestas para el material base IRMOF-3 confirmó que la utilización de diferentes iones metálicos y ligandos orgánicos permitió obtener materiales tipo MOF.

- Se fijaron las modificaciones necesarias en la metodología de síntesis para obtener materiales cristalinos de acuerdo a los efectos observados del ión metálico y del ligando orgánico.
- Los iones metálicos Zn, Cu y Ni favorecieron la formación de materiales tipo MOF, mientras el ion Cr (III) se descartó como metal de coordinación para la obtención de materiales metal-orgánicos.
- Los ligandos orgánicos NH₂-BDC y BDC permitieron obtener materiales altamente cristalinos en combinación con los iones metálicos Zn, Cu y Ni, en tanto que el ligando OH-BDC funcionó sólo con el Cu.
- El estudio comparativo del efecto del pilareante en materiales con 3 iones metálicos diferentes: Zn, Cu y Ni, demostró que a la concentración más elevada de DABCO el material sintetizado con Zn fue el único que mantuvo la estructura cristalina característica de los MOF.
- Los materiales sintetizados con los ligandos NH₂-BDC y BDC presentaron valores de área específica superiores al mostrado por el material utilizado a nivel industrial la zeolita 13X.
- Los materiales que contienen al ligando NH₂-BDC presentaron una mayor capacidad de adsorción, ya que el grupo amino actúa como un sitio activo para el CO₂.
- La combinación metal/ligando determinó el comportamiento de adsorción y captura de CO₂, obteniendo los mejores resultados de la combinación metal/ligando: Zn/ NH₂-BDC.

- El tipo de interacción que predominó entre las moléculas de CO₂ y los materiales isoreticulares fue la fisisorción, y debido a ésta a presiones parciales bajas se tuvo un menor desempeño para la adsorción de CO₂ pero a medida que se incrementó la presión parcial también se incrementó la capacidad de adsorción.
- Debido a la alta estabilidad que presentan estos materiales, aunado al hecho de que el proceso de adsorción es reversible, se podrían aplicar a varios ciclos de adsorción-desorción sin que estos materiales pierdan su estructura.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el mejor adsorbente para tratar una corriente gaseosa de CO₂ a 45°C y 1 atm es el material mesoporoso MTEA-3.0 (3.93 mmol/g), el cual además puede adsorber simultáneamente al SO₂, logrando tener un ciclo de regeneración eficiente manteniendo su estructura debido a su estabilidad térmica lo cual le da una ventaja adicional sobre la zeolita 13 X, y en un futuro podría aplicarse en los procesos industriales como una alternativa factible para la reducción de los contaminantes a través de la mejora de la eficiencia de los procesos de separación convencionales.

Perspectivas

Al iniciar este trabajo de investigación los objetivos fundamentales se centraron en la obtención de los Materiales Mesoporosos y del tipo MOF y la comprensión en cierta medida de los mecanismos de adsorción de CO₂. Sin embargo, durante la investigación surgieron nuevas interrogantes sobre todo en el campo ambiental donde se desea evaluar las consideraciones para llevar a cabo la aplicación a nivel industrial, por ello se plantean las siguientes perspectivas:

A corto plazo

1. Para el caso de los materiales mesoporosos, complementar la experimentación de adsorción por lotes para determinar las condiciones al equilibrio, a temperatura constante, en función de la presión de operación.
2. Construir un sistema experimental a la escala de laboratorio incluyendo un sistema de análisis en continuo utilizando un cromatografo de gases con un detector de conductividad térmica, el cual es más adecuado la cuantificación de los gases ácidos, empleando curvas de calibración en lugar de factores de respuesta.
3. Probar los materiales mesoporosos en condiciones en continuo, en columnas empacadas, aplicando varios ciclos de adsorción – regeneración para determinar la vida útil del adsorbente.

A mediano y largo plazo

1. Continuar esta investigación y a partir de los resultados obtenidos a nivel laboratorio llevar a cabo pruebas piloto, donde se incluyan corrientes gaseosas reales e incluso directamente en las centrales termoeléctricas.
2. Verificar si las condiciones de salida de los gases (temperatura, velocidad y composición) alteran el comportamiento de adsorción de CO₂ de los materiales mesoporosos.
3. Evaluar la factibilidad de que los adsorbentes sintetizados puedan tener una aplicación industrial en la lucha por mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero.

ANEXOS

I. Emisiones de SO_2 provenientes de centrales termoeléctricas

De acuerdo con el informe de Operación de la CFE, la producción bruta de electricidad total fue de 492.6 TWh, de los cuales el 44.5 % (219 TWh) provino de plantas que utilizan combustóleo y carbón como se muestra en el gráfico A1. La ubicación de las principales plantas de generación se muestra en el mapa 1, de manera esquemática.

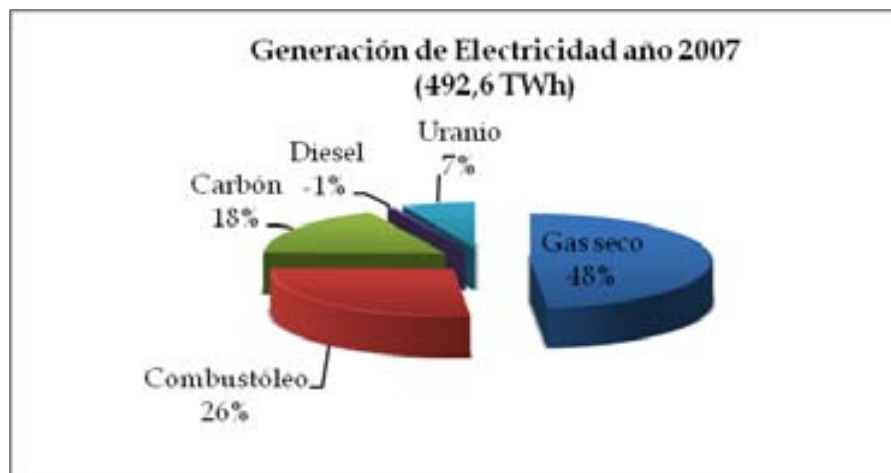


Figura A. 1. Consumo de combustible para generación de electricidad del año 2007. F^{UENTE}: Elaboración propia con datos del Balance Nacional de Energía 2007.



Mapa 1. Ubicación de las plantas de generación de energía.

Las plantas termoeléctricas del país que utilizan carbón o combustóleo como combustible, se ubican en las localidades siguientes: Río Escondido, Tuxpan, Manzanillo, Petacalco, Tula, Salamanca, Altamira, Puerto Libertad, Mazatlán, Rosarito (Tijuana) y Samalayuca (Cd. Juárez). Las zonas de Tula, Salamanca, Altamira, Rosarito y Samalayuca se denominan “Zonas Críticas” en la NOM-085-SEMARNAT-1994, en tanto que las otras zonas se denominan “Resto del País”. Se precisa que en Manzanillo y Río Escondido se registran formalmente dos centrales, por lo que el estudio incluye 13 plantas de generación.

La mayoría de las plantas seleccionadas utiliza combustóleo con un contenido de azufre de entre 3,5% y 4%, a excepción de Río Escondido y Carbón II, que emplean carbón con un contenido de azufre de 1%. En la Tabla A.1 se muestra para todos los casos de estudio: tipo de combustible utilizado, número de unidades en cada instalación, capacidad instalada, generación y emisiones de SO₂ correspondientes al año 2000, calculadas mediante los factores de emisión compilados por la EPA (AP42). Los datos técnicos de las chimeneas que se muestran en el cuadro 2 son: número, altura, diámetro interior, velocidad y temperatura de salida de los gases; fueron tomados de las Cédulas de Operación Anual que la CFE informa a la SEMARNAT.

Tabla A. 1. Características de las centrales de generación.

CENTRAL	TIPO DE COMBUSTIBLE	No. UNIDADES	CAPACIDAD (MW)	GENERACION (GWh) ^a	EMISIONES SO ₂ (T/año)
Río Escondido	Carbon	8	2600	18696	152000
Tuxpan	Combustóleo	6	2100	15189	251000
Petacalco	Combustóleo	6	2100	13569	214000
Manzanillo	Combustóleo	6	1900	12913	203000
Tula	Combustóleo	10	1882	10210	150700
Salamanca	Combustóleo	4	866	5617	91100
Altamira	Combustóleo	4	800	4723	86200
Puerto Libertad	Combustóleo	4	632	3653	65400
Mazatlán	Combustóleo	3	616	3476	65300
Rosarito	Combustóleo	11	1326	2525	19480
Samalayuca	Combustóleo	2	316	1704	24700

Fuente: Prospectiva del sector eléctrico 2002-2011. Secretaria de Energía (SENER). México, 2002. Datos de emisión calculados por la SEMARNAT y SENER.

a: El estudio no considera unidades de ciclo combinado ni turbogas

Tabla A. 2. Características de las chimeneas y parámetros de emisión.

CENTRAL	PUNTOS DE EMISION	CASO	NUMERO DE CHIMENEAS	ALTURA DE CHIMENEA (m)	DIAMETRO (m)	VELOCIDAD DE FLUJO DE GASES (m/s)	TEMPERATURA DE SALIDA (K)
Río Escondido	8	a	4	120.0	5.50	21	393
		b	4	120.0	5.40	23.4	404.6
Tuxpán	6	a	6	120.0	5.50	23.3	425
Petacalco	6	a	6	120.0	6.00	19.1	437.1
Manzanillo	6	a	2	55.0	4.90	24	413
		b	4	124.0	5.70	18	408
Tula	8	a	2	65.0	3.40	27.4	452.8
		b	2	65.0	5.30	27.1	447.2
		c	4	25.9	5.10	13.6	409.5
Salamanca	4	a	2	51.2	3.90	29.1	432.1
		b	1	64.6	4.50	22.8	438.5
		c	1	49.7	3.40	28.5	431
Altamira	4	a	2	52.2	3.30	45.8	429.2
		b	2	49.7	3.40	21.5	429.5
Puerto Libertad	4	a	4	120.0	3.00	26.6	450.8
Mazatlán	1	a	1	51.3	3.40	25.1	453
Rosarito	6	a	3	38.1	2.60	22.8	439.7
		b	1	38.1	3.50	25.3	436
		c	2	100.0	3.80	26.2	415.5
Samalayuca	2	a	2	67.3	3.80	23.3	422.2

Fuente: Elaboración de la SEMARNAT con datos reportados por la CFE en las COA

a: corresponde a puntos de emisión que se reportan en la Cedula de Operación Anual (COA).

Del total de emisiones a la atmósfera por el sector eléctrico, las plantas seleccionadas emitieron 71.6 % de SO₂ [SENER]. En el año 2000, cuatro centrales de generación eléctrica (Tuxpán, Río Escondido, Petacalco y Manzanillo) emitieron más de 200.000 toneladas de contaminantes, siendo el SO₂ el componente mayor.

II. Resumen de las condiciones de síntesis de los materiales tipo IRMOF-3

A continuación se resumen brevemente las condiciones de síntesis de los materiales tipo IRMOF-3 haciendo hincapié en las relaciones molares metal/ligando y el tiempo, que fueron parámetros que se modificaron para obtener algunos de los materiales.

Tabla A. 3. Condiciones de síntesis de los materiales isoreticulares tipo IRMOF-3

Material	Ion metálico	Ligando orgánico	Relación molar Metal/Ligando	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
IRMOF3-N16	Zinc	Tereftálico	2,75	18	100
IRMOF3-N12		2-amino-tereftálico	2,76	18	100
IRMOF3-N8-1		2,5-dihidroxi-tereftálico	2,70	18	100
IRMOF3-N8-2		2,75	120	100	
IRMOF3-N13-1		4,58	18	100	
IRMOF3-N13-2	Cobre	Tereftálico	2,76	18	100
IRMOF3-N13-3		0,98	18	100	
IRMOF3-N9		2-amino-tereftálico	2,77	18	100
IRMOF3-N5		2,5-dihidroxi-tereftálico	2,76	18	100
IRMOF3-N15		Tereftálico	2,76	18 + 96	100
IRMOF3-N11	Níquel	2-amino-tereftálico	2,77	18	100
IRMOF3-N7		2,5-dihidroxi-tereftálico	2,75	144	100
IRMOF3-N14	Cromo	Tereftálico	2,76	18 + 96	100
IRMOF3-N10		2-amino-tereftálico	2,74	18 + 96	100

Tabla A. 4. Condiciones de síntesis de los materiales isoreticulares tipo IRMOF-3 modificados con DABCO como agente pilareante

Material	Tipo de metal	Tipo de ligando	mmoles de metal	mmoles de ligando	mmoles de DABCO	Relación molar Metal/Ligando	Tiempo (h)	T (°C)
IRMOF-3D-N1	Cobre	2-amino-tereftálico	12,77	4,17	0,46	2,76	18	100
IRMOF-3D-N2			13,95	4,20	0,96	2,70	18	100
IRMOF-3D-N3			15,19	4,16	1,37	2,74	18	100
IRMOF-3D-N4			16,42	4,18	1,79	2,75	18	100
IRMOF-3D-N4-Zn	Zinc	2-amino-tereftálico	16,42	4,18	1,81	2,74	18	100
IRMOF-3D-N4-Ni	Níquel	2-amino-tereftálico	16,41	4,16	1,81	2,75	48	100

III. *Certificado de calidad de la mezcla gaseosa*

INFRA AIR PRODUCTS

GARANTIA DE CALIDAD

Razón Social:	UNAM FACULTAD DE QUÍMICA CONJUNTO D-E	Fecha de emisión:	2008-07-10
Dirección:	CD. UNIVERSITARIA S/N Ciudad Universitaria, Delegación Cuayacán, C.P. 04300, México D.F.	Planta de llenado:	Guamotoc
Atención:	DR. ALPHERSO DURAN	No. de lote:	4613

MEZCLA PRIMARIA

Componentes (pasando)	Concentración	Incertidumbre expandida* (1,95)
Óxido de azufre (SO ₂)	1,99 ppm(vol)	± 0,5 %
Óxido de carbono (CO ₂)	5,99 ppm(vol)	± 0,1 %
Metano (CH ₄)	11,22 ppm(vol)	± 0,5 %
Nitrogeno (N ₂)	Balanza	

Datos Generales del Producto	
Tipo de cilindro	33AJ
No. Serie del cilindro	800199707
No. de Lote	1818058
Contenido	4,1 m ³
Válvula CO ₂	669
Caducidad	24 Meses
Presión	2100 psi a 21°C

Trasladado a banco de pesos tipo S del Centro Nacional de Metrología (CENAM, serie 15402546), bajo informe de calibración map-IG 1993/2008

* El valor de incertidumbre se basa en la Norma NMX-CH-103-IMGC-2002, considerando un factor de cobertura K=2 a un nivel de confianza de 95,45 %.

Este certificado no puede ser reproducido en forma total o parcial sin la autorización previa del Laboratorio de Control de Calidad de INFRA, S.A. de C.V. Para más detalles, la garantía de calidad en inglés está en el (s) producto(s) descrito(s) en la misma. Es responsabilidad del usuario el uso adecuado de la información aquí descrita.

AUTORIZO

M. en C. David Ortega Jiménez
Laboratorio de Control de Calidad

ISO 9001:2000

INFRA, S.A. DE C.V. SISTEMAS INTEGRADOS
UNIVERSITARIA S/N 04300 CUAYACÁN DEL VALLE DE LA GUAYACÁN, ESTADO DE MÉXICO, P.O. BOX 4613 CON DOMINIO REG. 3001-0107
PARA CONSULTAS, TENDENCIAS, APLICACIONES Y SUBSECUENCIAS LLAMAR O CONTACTAR AL 01-800-770-26-08

Aunque la mezcla gaseosa también contiene CH₄, para los fines de cuantificación de adsorción de gases ácidos solo se consideraron las concentraciones de CO₂ y de SO₂.

IV. *Determinación del factor de respuesta de CO₂ y de SO₂ mediante CG-MS.*

El cálculo de las concentraciones se efectúa por el método de patrón externo que reporta cantidades absolutas de material por cada componente calibrado. Este cálculo requiere inyección reproducible, es decir cantidad de muestra inyectada constante, siendo el método más recomendable para el análisis de gases.

La concentración de los componentes en la muestra, puede ser determinada por el método de calibración por normalización con factor de respuesta, es el método más sencillo de cuantificación. En este caso el resultado es correcto al no existir picos de interferencia en el cromatograma, permitiendo de esta manera normalizar las áreas de los picos de interés y calcular su concentración por normalización de áreas con factor de respuesta.

En el cromatograma de la figura 3.9 de la sección 3.1.3 se observa que la separación obtenida para la muestra patrón bajo las condiciones de análisis descritos en la metodología, da tiempo de retención bastantes cortos y además existe buena resolución de los componentes. En la tabla A.5 se presentan los factores de respuesta calculados según la ecuación 1 para cada componente, obtenidos de un promedio de cinco corridas absolutas de la muestra patrón

Tabla A. 5. Factores de respuesta de los gases ácidos del patrón usado

Componente	PM	Concentración (% Vol-molar)	Área del pico (mV.s)	Factor de respuesta (% Vol-molar/unidad área)
CO ₂	44	9.9941	35749782	3.58x10 ⁶
SO ₂	64	1.9900	16258635	8.17x10 ⁶

V. Análisis estadístico del diseño experimental

Los resultados de la funcionalización de los soportes mesoporosos siguieron un diseño experimental 3², el cual tiene como objetivo encontrar la relación entre las propiedades texturales (área específica, volumen y diámetro de poros) y las propiedades estructurales (parámetro de celda unitaria y espesor de pared) de los materiales sintetizados como función del tipo y concentración de amina utilizados en la funcionalización. Posteriormente, estos materiales fueron probados en la adsorción de CO₂ y de SO₂. Aplicando el mismo diseño experimental 3³ se busca encontrar la relación entre las condiciones de funcionalización y el material adsorbente con mayor capacidad de adsorción.

Evaluación del diseño factorial en la funcionalización de los soportes.

La selección de los niveles de los diferentes factores se planteó de acuerdo a resultados publicados para materiales similares, en donde utilizaban grupos diferentes de aminas para funcionalizar la superficie del soporte [Xu *et al*, 2003; Zheng *et al*, 2005; Liu *et al*, 2007], tomando como prioridad mantener la estructura de los materiales, el área específica y el diámetro de poros; pero además asegurando la incorporación de los grupos aminos para obtener materiales aptos en la adsorción de gases ácidos.

Los resultados experimentales de la caracterización textural y estructural de los soportes (parámetro de celda unitaria Y_a , área específica Y_s , diámetro de poro Y_D , volumen poroso Y_v y grosor de la pared porosa Y_δ) se resumen en la tabla A.6 y A.7.

Tabla A. 6. Diseño experimental 3^2 : Resultados experimentales soporte MCM-41

Síntesis	X_T	X_C	Y_a (nm) ^a	Y_s (m ² /g) ^b	Y_v (cm ³ /g) ^c	Y_D (nm) ^d	Y_δ (nm) ^e
1	-1	-1	4.15	910	1.326	3.1	1.05
2	-1	+1	3.90	564	1.189	2.7	1.20
3	+1	-1	4.47	508	1.161	3.1	1.37
4	+1	+1	4.27	585	1.346	2.8	1.57
5	0	-1	4.45	838	0.147	3.1	1.35
6	0	+1	4.10	443	0.672	2.8	1.30
7	-1	0	4.06	754	1.136	2.9	1.16
8	+1	0	4.50	522	1.213	3.0	1.50
9	0	0	4.38	652	1.123	3.0	1.38

^a Parámetro de celda (a_0) determinado por DRX de bajo ángulo

^b Área específica BET (A_{BET}),

^c Volumen total de poro (V),

^d Diámetro de poro (D) obtenido del isoterma de desorción por el método BJH y

^e Espesor de pared (δ) estimado de la diferencia entre el diámetro de poro D y el parámetro de red (a_0)

En el soporte SBA-15, se puede observar que el cambio en las condiciones de funcionalización causa una variación de las respuestas en un amplio rango de valores. Así, el área específica BET presenta cambios de entre 154 y 410 m²/g, el volumen total de poro entre 0.18 y 0.94 cm³/g, el diámetro de poro entre 6.5 y 4.0 nm, el parámetro de celda unitaria a_0 entre 8.64 y 10.75 nm y el grosor de pared de poro entre 3.25 y 4.70 nm.

Tabla A. 7. Diseño experimental 3^2 : Resultados experimentales soporte SBA-15

Síntesis	X_T	X_C	Y_a (nm) ^a	Y_s (m ² /g) ^b	Y_v (cm ³ /g) ^c	Y_D (nm) ^d	Y_δ (nm) ^e
1	-1	-1	9,46	389	0.88	6.40	3.06
2	-1	+1	8,69	254	0.44	5.7	2.99
3	+1	-1	9,96	257	0.59	5,5	4,46
4	+1	+1	10,75	410	0.94	6.5	4.25
5	0	-1	8,85	372	0.53	5,6	3,25
6	0	+1	8,49	154	0.36	4.0	4,49
7	-1	0	9,17	378	0.61	6.15	3.02
8	+1	0	10,30	385	0.88	5,6	4,70
9	0	0	8,64	179	0.18	4,1	4,54

^a Parámetro de celda (a_0) determinado por DRX de bajo ángulo

^b Área específica BET (A_{BET}),

^c Volumen total de poro (V),

^d Diámetro de poro (D) obtenido del isoterma de desorción por el método BJH y

^e Espesor de pared (δ) estimado de la diferencia entre el diámetro de poro D y el parámetro de red (a_0)

Con el análisis estadístico, se calcularon los efectos principales e interacciones. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla A.8 y A.9 respectivamente. El efecto de un factor sobre la respuesta es simplemente la diferencia entre el valor medio de la respuesta de la muestra en el nivel alto y el valor medio de la respuesta de las muestras en el nivel bajo.

Tabla A. 8. Diseño experimental 3^2 : Análisis estadístico del soporte MCM-41

Respuesta	Ya (nm) ^a	Ys (m ² /g) ^b	Yv (cm ³ /g) ^c	Y _D (nm) ^d	Y _δ (nm) ^e
No. de experimentos	9	9	9	9	9
Grados de libertad	3	3	3	3	3
Y (media)	4.37	645	0.769	2.99	1.37
Efectos principales					
A: Tipo de amina	0.3777	-204.3	0.023	0.067	0.343
B: Concentración	-0.2667	-221.3	0.191	-0.333	0.100
Interacción A-B	0.025	211.5	0.161	0.050	0.025
Efectos significantes	X _T (+), X _C (-)	X _T (-), X _C (-), X _T *X _C (+)	X _T ² (+),	X _T (+), X _C (-),	X _T (+),

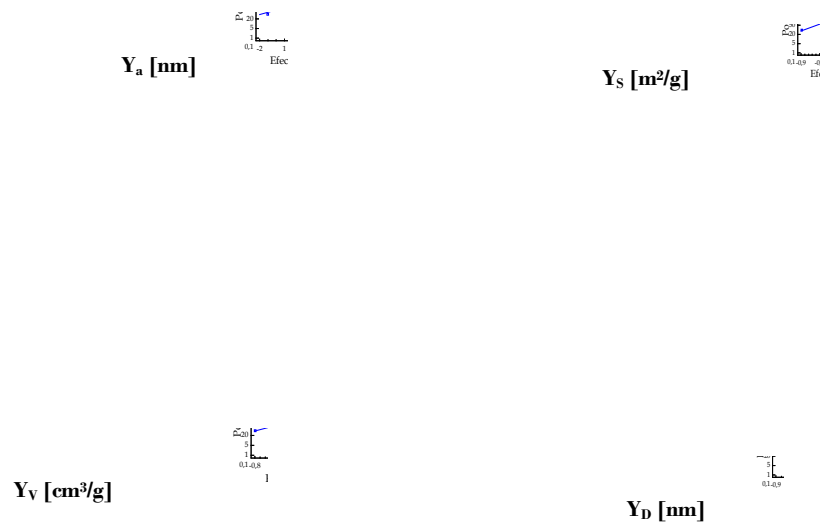
Tabla A. 9. Diseño experimental 3^2 : Análisis estadístico del soporte SBA-15

Respuesta	Ya (nm) ^a	Ys (m ² /g) ^b	Yv (cm ³ /g) ^c	Y _D (nm) ^d	Y _δ (nm) ^e
No. de observaciones	9	9	9	9	9
Grados de libertad	3	3	3	3	3
Y (media)	9.37	308.7	0.60	5.51	3.86
Efectos principales					
A: Tipo de amina	1.23	10.33	0.16	-0.217	1.447
B: Concentración	-0.113	-66.67	-0.087	-0.433	0.320
Interacción A-B	0.780	144.0	0.395	0.850	-0.070
Efectos significantes	X _T (+), X _C (+), X _T *X _C (+)	X _C (-), X _T *X _T (+), X _T *X _C (+)	X _T *X _T (+), X _T *X _C (+)	X _T *X _T (+)	X _T (+)

Algo muy importante que hay que tener en cuenta es que cuando no hay replicas no se tiene un estimador de error. Para esta situación, Daniel [1959] sugiere trazar los estimados de los efectos en una gráfica de probabilidad normal. De esta forma los efectos no significativos estarán normalmente distribuidos, con promedio cero (0) y varianza σ^2 y además van a estar alineados formando una línea recta en la gráfica. Los factores que sean

significativos van a tener una distribución con promedio distinto de cero y se alejaran de la línea formada por los no significativos. Esta línea se le conoce como el Gráfico Normal de los Efectos (Gráfico de Daniel). Este método ayuda a distinguir aquellos efectos que sobresalen para explicar la respuesta. Este método parte de la premisa de que cuando k es lo suficientemente grande, todas las fuentes de variación no serán relevantes; algunas de ellas deben pertenecer al error o ruido.

Los gráficos de probabilidad normal para todas las respuestas probadas para el soporte SBA-15 (área específica, volumen total de poro, diámetro de poro, parámetro de celda unitaria y grosor de pared) se muestran en la Figura A.2.

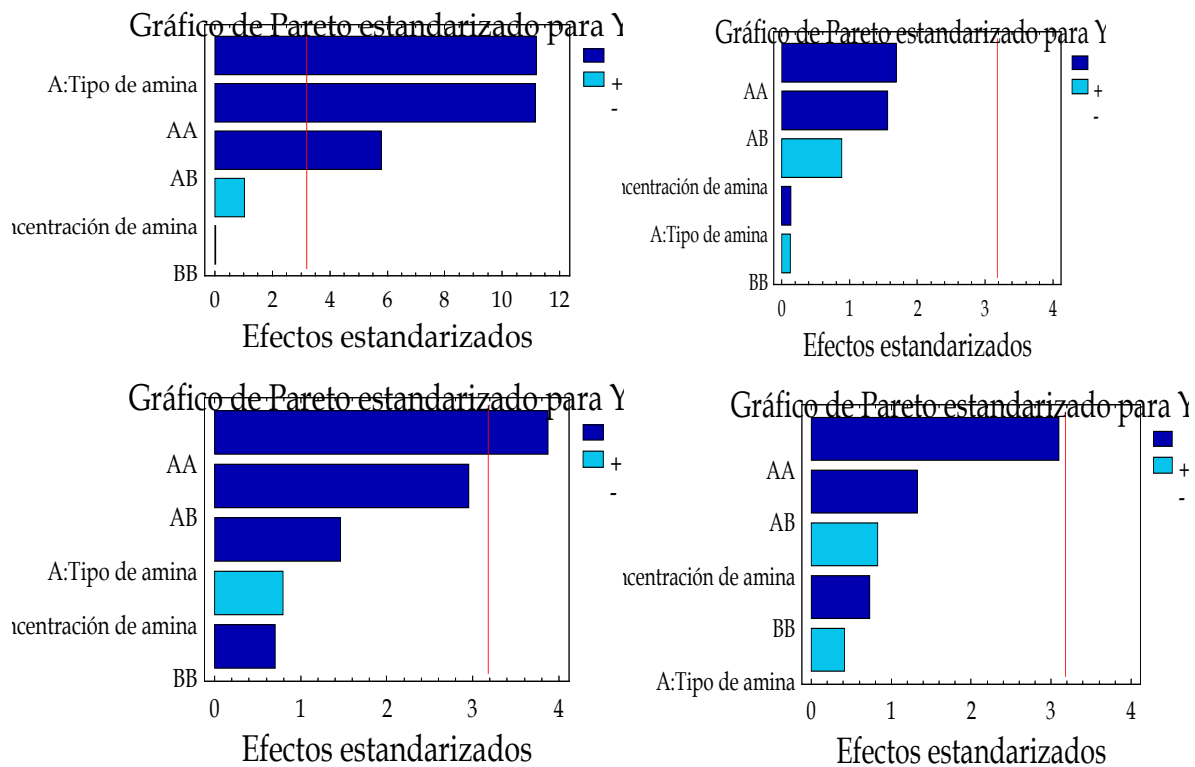


Y_8 [mm]



Figura A. 2. Gráficos de probabilidad normal para las variables de respuesta: Y_a parámetro de celda unitaria, Y_s área específica, Y_v volumen total de poro y Y_D diámetro de poro y Y_8 grosor de pared

Los gráficos de Pareto de la Figura A.3 muestran los efectos significativos para cada variable de respuesta atendiendo el diseño experimental para la funcionalización del soporte SBA-15.



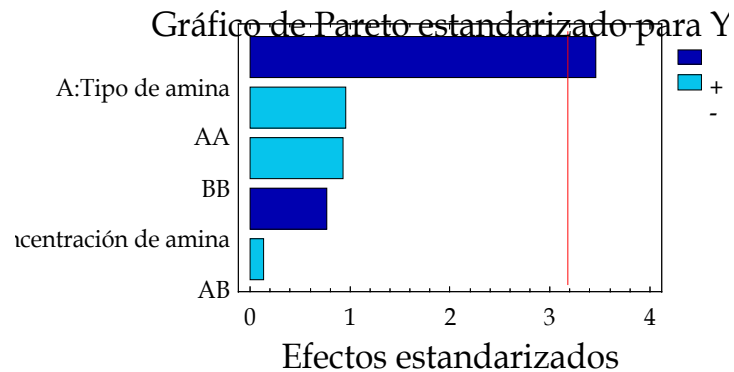


Figura A. 3. Gráficos de Pareto estandarizado para las variables de respuesta: Y_a parámetro de celda unitaria, Y_s área específica, Y_v volumen total de poro, Y_D diámetro de poro y Y_δ grosor de pared

Los efectos considerados como insignificantes son eliminados de la ecuación de respuesta, en tanto que los efectos identificados como significativos se incluyen en las ecuaciones para las variables de respuesta de superficie representándose de la siguiente manera:

$$Y_a = a_0 + a_1 X_T + a_2 X_C - a_3 X_T^2 + a_4 X_T * X_C$$

$$Y_s = a_0 + a_1 X_T + a_2 X_T^2 + a_3 X_T * X_C$$

$$Y_v = a_0 + a_1 X_T^2 + a_2 X_T * X_C$$

$$Y_D = a_0 + a_1 X_T^2$$

$$Y_\delta = a_0 + a_1 X_T$$

Los valores para las ecuaciones se obtuvieron mediante el análisis estadístico y son los siguientes:

$$Y_a = 9.37 + 0.50 X_T - 0.046 X_C + 0.50 X_T^2 + 0.26 X_T * X_C$$

$$Y_s = 308.67 + 4.22 X_T + 52.09 X_T^2 + 48 X_T * X_C$$

$$Y_v = 0.60 + 0.17 X_T^2 + 0.13 X_T * X_C$$

$$Y_D = 5.51 + 0.66 X_T^2$$

$$Y_\delta = 3.86 + 0.59 X_T$$

A pesar de la complejidad del proceso de funcionalización del SBA-15, los valores numéricos y el signo de los coeficientes de los factores en el modelo estadístico están de acuerdo con el comportamiento experimental de las respuestas, concluyendo que pasar de una amina secundaria a una terciaria (X_T) tiene una influencia positiva sobre la respuesta en el parámetro de celda unitaria, el área específica y espesor de pared que aumentan sus valores. Sin embargo, su influencia sobre el volumen y diámetro de poro es insignificante, siendo relevante sólo a un orden secundario.

La concentración de impregnación de las aminas (X_C) sólo tiene influencia negativa sobre la respuesta del parámetro de celda unitaria. Sin embargo, se observa claramente que el efecto del tipo de amina (X_T) es mucho más fuerte que el de X_C sobre el resto de variable de respuesta. Este resultado puede ser racionalizado teniendo en cuenta que durante la funcionalización con las aminas secundarias se presenta un proceso de silanización mientras que con la amina terciaria sólo se busca anclar a la superficie.

Además mediante las ecuaciones de algunas respuestas (área específica, volumen de poro, y parámetro de celda unitaria) se tiene que dichas variables de respuesta están bajo la influencia de la interacción de los dos factores. La presencia de tal clase de interacción indica que las dos variables (X_T y X_C) no se comportan aditivamente y el efecto de X_C depende del valor de X_T .

La funcionalización de los soportes mesoporosos de sílice con grupos amino permite obtener materiales con diversas aplicaciones, los materiales sufren una ligera disminución del tamaño de poro debido a la presencia de las nuevas especies en la superficie de la pared. En este paso se pueden producir problemas difusionales de las especies que se pretenden anclar dentro de la estructura, siendo este proceso más evidente cuando el tamaño de poro medio es relativamente reducido. Si estos problemas difusionales se producen puede que se obtenga un material con la superficie interna no homogéneamente funcionalizada. Además, el grado de funcionalización superficial depende de la concentración de grupos silanol presentes en el material después de realizar el tratamiento de eliminación del agente director de la estructura. Si la eliminación del promotor de la estructura es mediante calcinación se produce una condensación de grupos silanol y por tanto se reduce el número de puntos de anclaje, siendo dicha pérdida menor cuando el surfactante se elimina mediante extracción con disolventes.

Las condiciones de síntesis de los dos soporte elegidos trae consigo diferencias estructurales del material SBA-15 con respecto al MCM-41; a diferencia del MCM-41, la estructura SBA-15 se sintetiza en medio ácido en presencia de surfactantes no iónicos tipo Pluronic P123 (mecanismo de síntesis $N^0H^+XT^+$) logrando tener la presencia de microporosidad que conecta de manera aleatoria los canales mesoporos entre sí de forma aleatoria

en el material SBA-15 [Kruk *et al*, 2000; Jun *et al*, 2000; van Grieten *et al*, 2003]. La presencia de estos microporos puede tener interesantes implicaciones en la difusión de reactivos y productos en procesos catalíticos.

El gráfico de la figura A.4 de residuos frente a los valores ajustados (o predicciones) puede ayudarnos a detectar desviaciones de las hipótesis de linealidad y homocedasticidad (o igualdad de varianzas). En este gráfico no se observa ningún patrón obvio, por lo que se puede considerar que los datos satisfacen las hipótesis de linealidad y homocedasticidad.

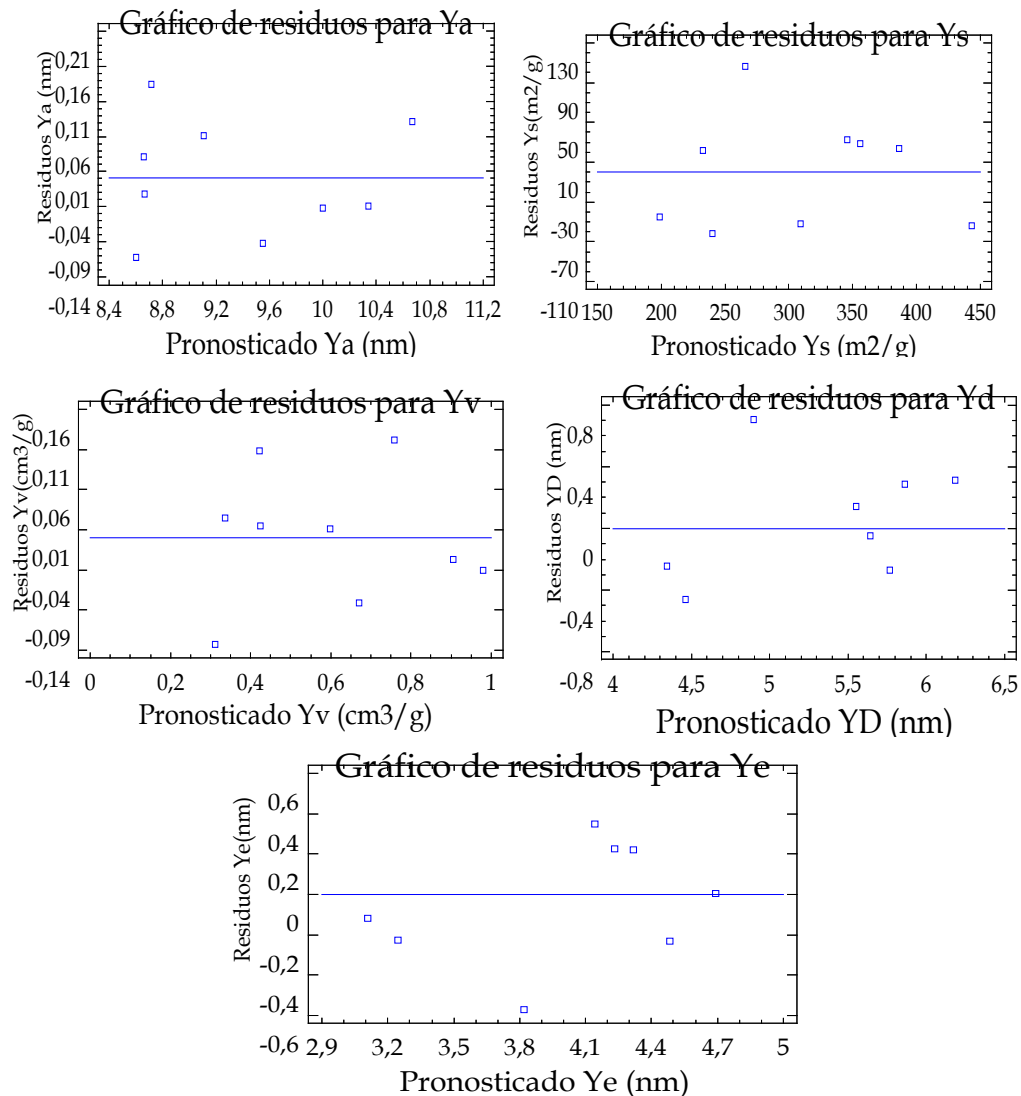


Figura A. 4. Gráficos del análisis de residuos frente a los valores pronosticados para las variables de respuesta: Y_a parámetro de celda unitaria, Y_s área específica, Y_v volumen total de poro, Y_D diámetro de poro y Y_e grosor de pared

La funcionalización con grupos amino tiene repercusiones en las propiedades texturales de los soportes MCM-41 y SBA-15, pero a pesar de ello se logran obtener materiales con estructuras ordenadas con sitios activos para la adsorción de CO₂ y de SO₂, y mediante un nuevo diseño de experimentos se evaluará aquel que cuente con las características adecuadas para dicha aplicación.

Evaluación del diseño factorial en las pruebas preliminares de adsorción.

Las pruebas preliminares de adsorción de CO₂ y de SO₂ de los materiales mesoporosos sintetizados se evaluaron aplicando un diseño factorial 3³, con la finalidad de encontrar la relación entre las condiciones de operación y las características de los materiales con la mayor capacidad de adsorción.

Para determinar la reproducibilidad de los resultados en la respuesta de concentración de CO₂ y de SO₂ obtenidos por CG-MS, se realizaron inyecciones repetidas de la mezcla de gases ([CO₂] = 9.99 %; [SO₂] = 1.99 %) en las mismas condiciones experimentales, determinando y comparando la respuesta de área de pico para cada componente.

Los resultados se presentan en la Tabla A.10, en ellos se muestra que, en general, las desviaciones estándar de la muestra están dentro del 0.03-0.05 % sobre los valores promedio que indican que la reproducibilidad de cuantificación de la muestra está bastante bien, y que gracias a ello se puede utilizar estas mediciones para determinar el factor de respuesta con el cual es posible calcular la concentración de cada componente en la muestra después de las pruebas de adsorción, confiando en que las tendencias encontradas en las funciones de respuesta serán debidas a los efectos de los parámetros de adsorción escogidos, y no a errores de medición.

Tabla A. 10. Reproducibilidad de los resultados en la respuesta del CG-MS a la concentración de la mezcla de gases.

Número	Muestra	Y _c (% CO ₂) ^a	Y _s (% SO ₂) ^b
1	Mezcla gases	9.9093	1.9979
2	Mezcla gases	10.0488	1.9496
3	Mezcla gases	10.0063	2.0043
4	Mezcla gases	9.9955	2.0360
5	Mezcla gases	10.0107	1.9623
Promedio muestral (\bar{Y})		9.9941	1.9900
Varianza muestral (s^2)		0.0027	0.0012
Desviación estándar de la muestra (s)		0.0515	0.0346

^a Concentración de CO₂ en el efluente en %vol.

^b Concentración de SO₂ en el efluente en %vol.

Los resultados experimentales de las concentraciones de los efluentes gaseosos y el % de remoción de CO_2 y SO_2 de cada uno de los materiales probados se presentan en la Tabla A.11 y A.12. En ellos se puede observar que el tipo de amina (X_T), el cambio de concentración del grupo amino (X_C) y el flujo (X_F) utilizado durante la adsorción causan una variación de las respuestas en un amplio rango de valores.

Tabla A. 11. Diseño experimental 3³: Resultados experimentales de las pruebas de adsorción: soporte MCM41

Prueba	X_T	X_C	X_F	Y_C (% CO_2) ^a	Y_S (% SO_2) ^b	Y_R (% remoción CO_2) ^c	Y_Q (% remoción SO_2) ^d
1	+1	+1	-1	0,2723	0,0660	97,3	96,7
2	0	0	-1	0,2314	0,0305	97,7	98,5
3	-1	+1	-1	0,0976	0,0377	99,0	98,1
4	-1	-1	+1	2,8054	0,0799	71,9	96,0
5	0	+1	+1	0,3291	0,7703	96,7	61,3
6	0	-1	+1	0,5351	0,0000	94,6	100,0
7	-1	+1	+1	1,8863	0,0031	81,1	99,8
8	+1	+1	0	0,3789	0,1066	96,2	94,6
9	+1	-1	-1	0,3591	0,0000	96,4	100,0
10	-1	+1	0	0,8431	0,0305	91,6	98,5
11	+1	0	0	2,4597	0,0166	75,4	99,2
12	-1	0	+1	1,8813	0,2501	81,2	87,4
13	-1	0	0	1,8304	0,3214	81,7	83,9
14	0	-1	-1	0,3591	0,0000	96,4	100,0
15	+1	0	-1	1,0711	0,0097	89,3	99,5
16	-1	0	-1	0,9253	0,1318	90,7	93,4
17	0	+1	0	2,2648	0,3732	77,3	81,2
18	-1	-1	-1	1,7054	0,0033	82,9	99,8
19	0	0	+1	1,242	0,0362	87,6	98,2
20	+1	-1	+1	4,9469	0,2187	50,5	89,0
21	+1	-1	0	1,6052	0,5131	83,9	74,2
22	0	-1	0	0,4570	0,0000	95,4	100,0
23	-1	-1	0	1,9569	0,0280	80,4	98,6
24	0	0	0	0,4966	0,0336	95,0	98,3
25	+1	+1	+1	2,1271	0,1154	78,7	94,2
26	+1	0	+1	4,8955	0,1695	51,0	91,5
27	0	+1	-1	2,238	0,1993	77,6	90,0

^a Concentración de CO_2 en el efluente en %vol.

^b Concentración de SO_2 en el efluente en %vol.

^c % remoción de CO_2 en el efluente.

^d % remoción de SO_2 en el efluente.

Tabla A. 12. Diseño experimental 3³: Resultados experimentales de las pruebas de adsorción: soporte SBA-15

Prueba	X _T	X _C	X _F	Y _C (% CO ₂) ^a	Y _S (% SO ₂) ^b	Y _R (% remoción CO ₂) ^c	Y _Q (% remoción SO ₂) ^d
1	0	0	1	0,8471	0,0779	45,5	51,8
2	0	0	-1	3,6463	0,3062	63,5	84,6
3	1	1	0	3,7618	0,0976	62,4	95,1
4	-1	-1	0	3,2308	0,3326	67,7	83,3
5	-1	1	0	1,67	0,2074	83,3	89,6
6	0	1	0	5,01	0,9183	49,9	53,9
7	1	0	-1	2,3904	0,0097	76,1	99,5
8	0	1	1	4,9518	0,9238	50,5	53,6
9	-1	1	1	5,8278	0,9659	41,7	51,5
10	-1	1	-1	2,4722	0,1403	75,3	92,9
11	0	-1	0	0,6376	0,2335	93,6	88,3
12	1	0	1	5,219	0,2601	47,8	86,9
13	-1	0	-1	1,8438	0,1176	81,6	94,1
14	1	0	0	5,3733	0,0127	46,2	99,4
15	0	0	0	5,0701	0,6736	49,3	66,1
16	0	-1	1	5,219	0,2601	47,8	86,9
17	1	-1	-1	0,3134	0,0208	96,9	99
18	1	-1	1	4,7581	0,5894	52,4	70,4
19	0	-1	-1	0,6809	0,3627	93,2	81,8
20	-1	-1	1	1,7576	0,1522	82,4	92,4
21	-1	0	1	0,5067	0,0621	94,9	96,9
22	1	-1	0	6,9105	0,1226	30,9	93,8
23	-1	0	0	0,8381	0,2088	91,6	89,5
24	-1	-1	-1	2,7585	0,2059	72,4	89,7
25	0	1	-1	5,4928	0,9601	45	51,8
26	1	1	-1	4,4551	0,2715	55,4	86,4
27	1	1	1	5,6173	0,3311	43,8	83,4

^a Concentración de CO₂ en el efluente en %vol.

^b Concentración de SO₂ en el efluente en %vol.

^c % remoción de CO₂ en el efluente.

^d % remoción de SO₂ en el efluente.

De los resultados experimentales, se obtuvieron los efectos principales e interacciones de tercer orden al realizar el análisis matemático correspondiente. La tabla A.13 muestra los resultados de este cálculo para los materiales de la serie MCM-41.

Tabla A. 13. Diseño experimental 3³: Análisis estadístico de las pruebas de adsorción: soporte MCM-41.

Respuesta	Y _C (% CO ₂) ^a	Y _S (% SO ₂) ^b	Y _R (% remoción CO ₂) ^c	Y _Q (% remoción SO ₂) ^d
No. de observaciones	27	27	27	27
Tratamientos	26	26	26	26
Grados de libertad	10	10	10	10
Y (media)	0.9643	0.1669	90.35	91.63
Efectos principales				
A: Tipo de amina	0.7360	-0.1203	-7.3889	6.0111
B: Concentración	1.4598	0.3419	-14.5889	-17.2000
C: Flujo	0.2019	0.1574	-2.0111	-7.9222
Interacciones				
A-B	-0.0820	-0.0673	0.8167	3.3833
A-C	1.0704	0.0446	-10.7333	-2.2333
B-C	-0.6882	0.0484	6.8833	-2.4500
A-B-C	-0.8554	-0.0145	8.55	0.7500
Efectos significativos	B(+), AAC(+), AAB(-), AA(+)	AAB(-), B(+)	AAC(-), AAB(+), AA(-), AC(-), B(-)	AAB(+), B(-)

^a Concentración de CO₂ en el efluente en %vol.

^b Concentración de SO₂ en el efluente en %vol.

^c % remoción de CO₂ en el efluente.

^d % remoción de SO₂ en el efluente.

El análisis de diseños experimentales con ausencia de replicaciones imposibilita la estimación de la varianza residual contra la cual contrastar qué factores e interacciones son activos. Pero desde el punto de vista del principio de Pareto “sólo un reducido número de efectos son significativos”, por ello es posible identificar estos efectos en diseños factoriales no replicados, mediante los gráficos de Pareto, en la figura A.5 se muestran los efectos significativos en cada variable de respuesta para el diseño factorial de las pruebas de adsorción en el soporte MCM-41.

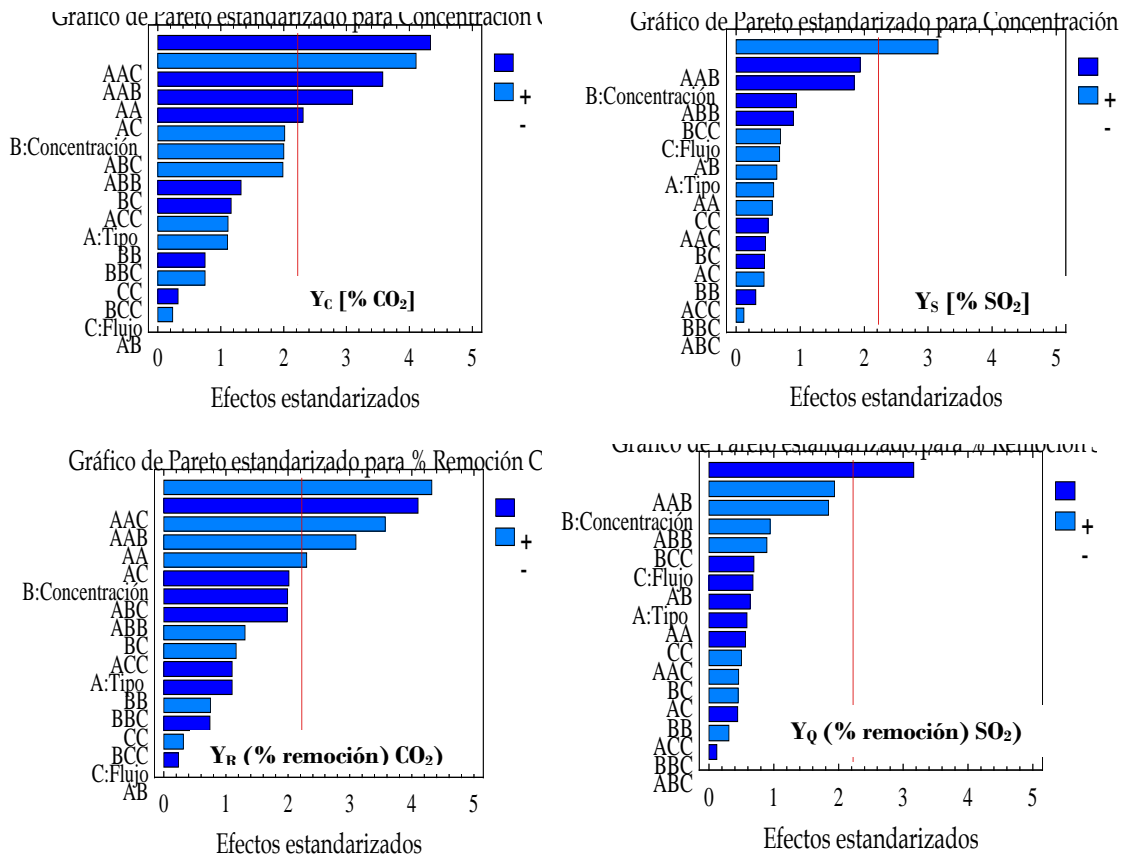


Figura A. 5. Gráficos de Pareto estandarizado para las variables de respuesta: concentración final de CO₂, concentración final de SO₂, % remoción de CO₂ y % remoción de SO₂ del diseño factorial 3³.

Adicionalmente los gráficos de probabilidad normal para todas las respuestas probadas (concentración final de CO₂, concentración final de SO₂, % remoción de CO₂ y % remoción de SO₂) se muestran en la Figura A.6. En estos gráficos fue posible identificar los efectos que tienen una influencia significativa sobre la respuesta (puntos fuera de la línea recta) encontrando las ecuaciones en términos de las variables significativas o factores.

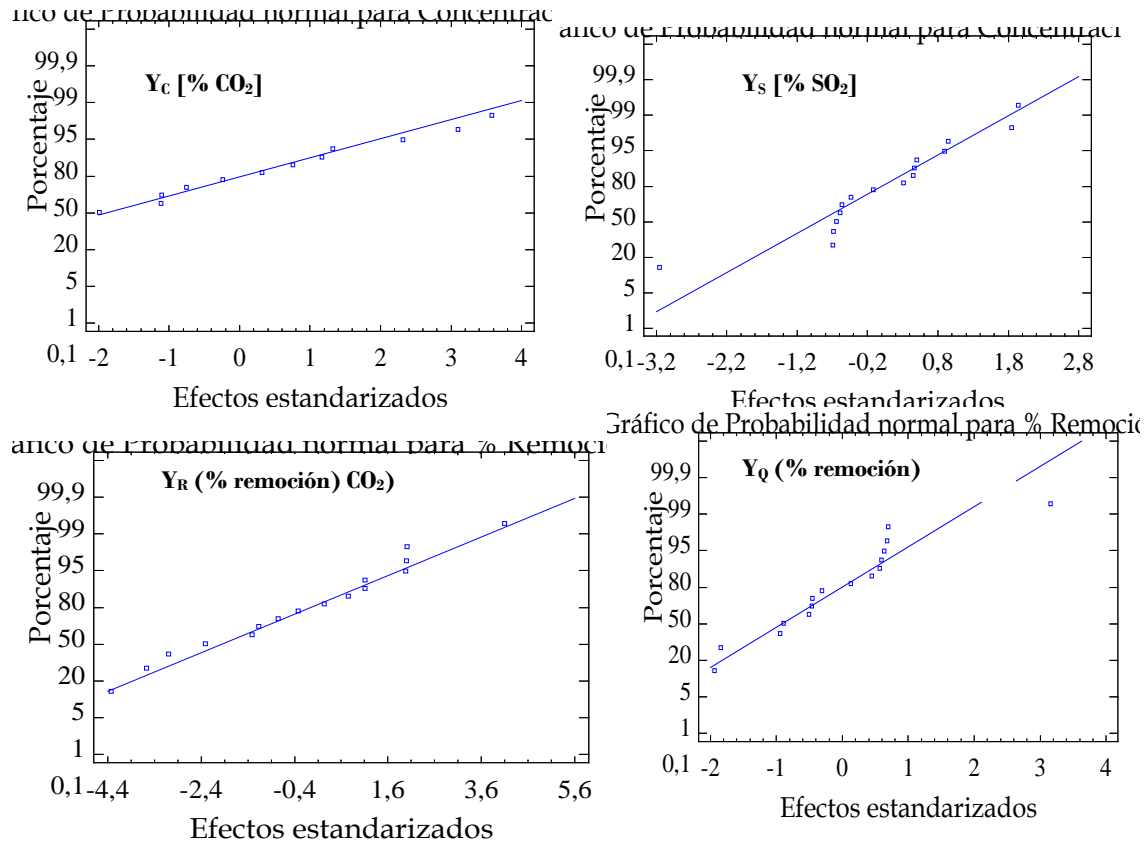


Figura A. 6. Gráficos de probabilidad normal para las variables de respuesta: concentración final de CO₂, concentración final de SO₂, % remoción de CO₂ y % remoción de SO₂.

De acuerdo al método de Daniel y con los resultados del gráfico normal de efectos, las ecuaciones para las variables de respuesta se escriben de la siguiente manera:

$$Y_C = a_0 + a_1 X_T + a_2 X_C + a_3 X_F - a_4 X_T^2 * X_C + a_5 X_T^2 * X_F + a_6 X_T^2 + a_7 X_T * X_F$$

$$Y_S = a_0 - a_1 X_T + a_2 X_C + a_3 X_F - a_4 X_T^2 * X_C$$

$$Y_R = a_0 - a_1 X_T - a_2 X_C - a_3 X_F + a_4 X_T^2 * X_C - a_6 X_C^2 * X_F - a_7 X_T^2 - a_8 X_T * X_F$$

$$Y_Q = a_0 + a_1 X_T - a_2 X_C - a_3 X_F + a_4 X_T^2 * X_C$$

Una vez identificados los efectos significativos se obtienen los valores para las ecuaciones de las variables de respuesta mediante el análisis estadístico.

$$Y_C = 0.9643 + 0.368X_T + 0.7298X_C + 0.1009X_F + 0.8745X_T^2 + 0.5352X_T * X_F$$

$$Y_S = 0.1669 - 0.0602X_T + 0.1709X_C + 0.0787X_F$$

$$Y_R = 90.35 - 3.6944X_T - 7.2944X_C - 1.0056X_F - 8.7444X_T^2 - 5.3666X_T * X_F$$

$$Y_Q = 91.63 + 3.0056X_T - 8.6X_C - 3.9611X_F$$

Las diferencias entre los valores de las respuestas del CG-MS a la concentración de la mezcla de gases indican que las desviaciones en las concentraciones observadas tienen un efecto claro de los factores considerados sobre el proceso de adsorción. Una comparación de las respuestas experimentales y las respuestas calculadas (Figura A.7), muestra un acuerdo claro entre los valores observados y los pronosticados por el modelo estadístico (Ecuaciones de las variables de respuesta).

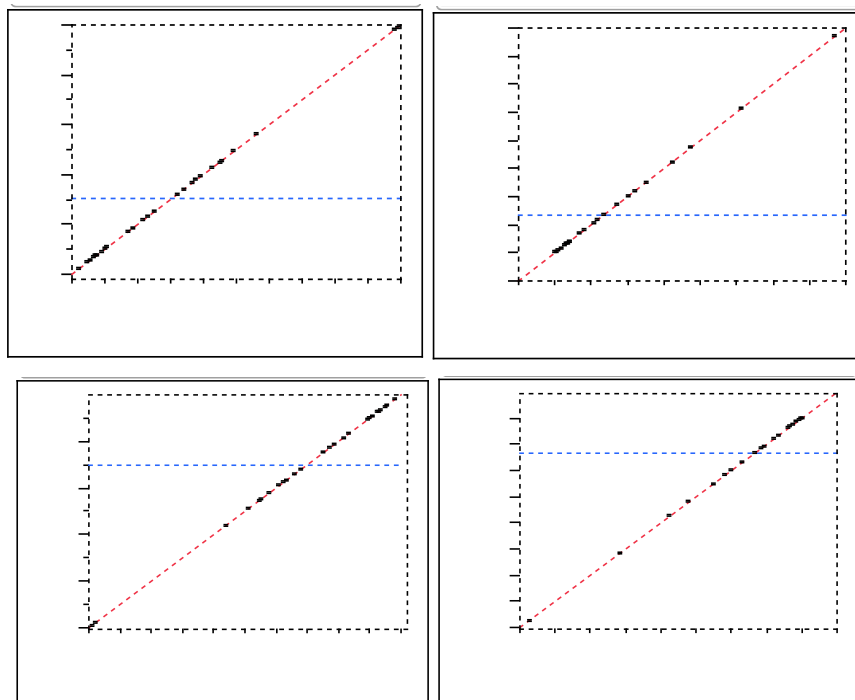


Figura A. 7. Comparación de las respuestas experimentales y las respuestas calculadas: concentración final de CO_2 , concentración final de SO_2 , % remoción de CO_2 y % remoción de SO_2

De esta figura es posible observar que el modelo matemático usado para la predicción de las respuestas da una buena correlación de los datos experimentales. A pesar de la complejidad del proceso de adsorción sobre los materiales sintetizados, donde los efectos de la estructura mesoporosa (la geometría de poro, el espaciado de poro, el volumen de poro, el área específica y la concentración superficial de silanoles) debido al grado de funcionalización, tienen un rol fundamental con las capacidades de adsorción de CO_2 y de SO_2 , los valores

numéricos y el signo de los coeficientes de los factores en el modelo estadístico son un acercamiento para poder entender las relación entre los sustratos/los materiales funcionalizados y los fenómenos de adsorción resultantes.

Los resultados del análisis estadístico muestran que la funcionalización con la amina terciaria (tipo de amina X_T) tiene una influencia positiva sobre la concentración de SO_2 en el efluente y sobre el porcentaje de remoción de SO_2 ya que en el primer caso se desea minimizar su valor y en el segundo maximizar la cantidad removida. Sin embargo, su influencia sobre las respuestas de la concentración de CO_2 en el efluente y sobre el porcentaje de remoción de CO_2 es negativa.

El aumento de la concentración de amina funcionalizada (X_C) tiene una influencia negativa sobre la concentración de CO_2 y de SO_2 en el efluente para el propósito de minimizar sus valores y un efecto negativo en la remoción de ambos gases a fin de maximizar el porcentaje eliminado.

Parece que las propiedades adsorbentes de los materiales MCM-41 funcionalizados se ven más fuertemente influenciadas por la concentración más que por el tipo de amina. Este resultado puede ser racionalizado teniendo en cuenta que la adsorción se efectúa en el límite de la interfase, siendo la superficie específica del adsorbente una consideración importante. Por lo general, cuanto más grande es el área superficial, mayor será la capacidad de adsorción. Sin embargo, el área específica debe estar “disponible” en un diámetro específico del poro, dentro del adsorbente. En general el aumento en la concentración de amina reduce dicha área, además de bloquear el acceso de algunos poros. A presiones (o concentraciones) parciales bajas es más eficiente el área superficial en los poros más pequeños a los que el compuesto por adsorber puede entrar. A presiones mayores, los poros más grandes adquieren más importancia, en tanto que a concentraciones muy elevadas, se da la condensación capilar dentro de los poros y el volumen total del microporo se convierte en el factor limitante.

En general, el efecto del flujo (X_F) es menos importante que el del tipo y concentración de amina sobre la capacidad de adsorción de los materiales del bloque MCM-41. Sin embargo, la influencia más importante de este factor está sobre el porcentaje de remoción de SO_2 que disminuye con el aumento de flujo.

Por otro lado, mediante las ecuaciones de las variables de respuesta se establece la influencia de las interacciones de dos factores, como $X_T * X_F$ y $X_T * X_C$. La presencia de tal clase de interacción indica que estas dos variables (X_T y X_F) no se comportan aditivamente y el efecto de X_F depende del valor de X_T .

Este punto se ilustra en la tabla A.14 donde se calcula el efecto de cambiar X_F a 30, 65 y 100 cm^3/min sobre las respuestas Y_C y Y_R para cada una de las de las 9 combinaciones de las condiciones de las otras variables (X_C y X_F). Estos cálculos utilizaron los valores de las repuestas de la tabla A.11. El promedio de las 9 mediciones es el

efecto principal de X_T , que representa el efecto del tipo de amina sobre todas las condiciones de las otras variables (X_C y X_F). El efecto principal del tipo de amina para la respuesta Y_C es igual a 0.4645, sin embargo, el efecto del tipo de amina es mucho mayor con el flujo más alto ($X_F=100$ cm^3/min) que con el medio ($X_F=65$ cm^3/min). Por lo tanto, la interdependencia de las variables X_T y X_F existe, “actuando recíprocamente”. El valor de esta interacción es determinado por la diferencia entre el promedio del efecto de X_T con $X_F=100$ y con $X_F=65$ cm^3/min . Según la convención, la mitad de esta diferencia es la interacción $X_T * X_F$.

Tabla A. 14. Interacción de los factores experimentales en el proceso de adsorción: soporte MCM-41.

	<i>Determinación individual del efecto de cambiar X_T por:</i>		<i>Condiciones a las cuales se hace la</i>	
	<i>EDA y TEA</i>		<i>comparación</i>	
	<i>Y_C (%volumen -molar)</i>	<i>Y_R (%remoción CO_2)</i>	<i>X_C, $\text{cm}^3/\text{g SiO}_2$</i>	<i>X_F, cm^3/min.</i>
	0.3591-1.7054= -1.3495	96.4-82.9= 13.5	0.14	30
	1.0711-0.9253= 0.1458	89.3-90.7= -1.4	1.16	30
	0.2723-0.0976= 0.1747	97.3-99.0= -1.7	3.0	30
	1.6052-1.9569= -0.3517	83.9-80.4= 3.5	0.14	65
	2.4597-1.8304= 0.6293	75.4-81.7= -6.3	1.16	65
	0.3789-0.8431= -0.4642	96.2-91.6= 4.6	3.0	65
	4.9469-2.8054= 2.1415	50.5-71.9= -21.4	0.14	100
	4.8955-1.8813= 3.0142	51.0-81.2= -30.2	1.16	100
	2.1271-1.8863= 0.2408	78.7-81.1= -2.4	3.0	100
<i>Efecto de X_T</i>	0.4645	-4.6444		
<i>Efecto a $X_F=30$</i>	-0.3430	3.4667		
<i>Efecto a X_T $X_F=65$</i>	-0.0622	0.6000		
<i>Efecto a $X_F=100$</i>	1.7988	-18.0000		
<i>Diferencia</i>	2.0796	13.9333		
$X_F * X_T$	1.0398	6.9667		

La influencia del flujo sobre el efecto que el tipo de amina tiene sobre la capacidad de adsorción de CO_2 puede ser racionalizada considerando que una de las etapas que puede influir en la velocidad de adsorción global de este sistema es la difusión de la mezcla gaseosa de CO_2 y de SO_2 desde el seno de la fase gaseosa hasta la superficie de los materiales. Cuando el flujo es alto el CO_2 que es un gas más ligero es desplazado por la corriente de SO_2 que es adsorbido en mayor porcentaje, y por consiguiente el efecto del tipo amina y los sitios activos que puede generar sobre la superficie se hace menos intenso.

Al aumentar el tamaño molecular del adsorbato aumenta la capacidad de adsorción, disminuyendo su velocidad. Entre las moléculas de CO_2 y de SO_2 , de diámetro cinético similar, el SO_2 presenta mayor momento dipolar y por tanto, mayor interacción sobre la superficie de un tamiz con propiedades básicas como los materiales funcionalizados con aminas.

Tabla A. 15. Propiedades químicas de las moléculas de CO_2 y SO_2

	P.M g/mol	$\sigma(\text{Å})$	$\mu (10^{-30} \text{ cm}^3)$	$\alpha(10^{-30} \text{ m}^3)$	Longitud de enlace (Å)
CO_2	44	3.30	0.0	33.3	1.163
SO_2	64	4.29	5.42	54.6	1.432

σ : Diámetro cinético, α : Polarizabilidad y μ : Momento dipolar.

El orden de adsorción de los diferentes compuestos, se puede explicar si se consideran las fuerzas que intervienen en el fenómeno de adsorción. Así, se pueden considerar tres tipos de fuerzas: Fuerzas de atracción entre las moléculas del gas, que aumentan con la polarizabilidad de las mismas y que tiene un efecto negativo sobre la capacidad de adsorción; fuerzas de interacción entre el sólido y el gas, que aumentan con la polarizabilidad del gas y la carga del sólido; y las fuerzas entre las moléculas del gas y las adsorbidas, que aumentan con la polarizabilidad de gas. También hay que tener en cuenta el peso molecular del adsorbato, que influye en la capacidad de adsorción de una forma importante.

Debido al mayor peso molecular, el SO_2 se adsorbe más que el CO_2 , y teniendo en cuenta la geometría lineal de la molécula del CO_2 (hibridación sp^2) y la rigidez que le confieren los enlaces π carbono-oxígeno, se puede deducir la dificultad que tendrán las moléculas de CO_2 para alojarse en los canales que presentan estos materiales.

En virtud de la complejidad del proceso de adsorción en los materiales mesoporosos, es evidente que existen muchos factores que están involucrados en el proceso difusión-adsorción de las moléculas.

El gráfico de la figura A.8 de residuos frente a los valores ajustados (o predicciones) puede ayudar a detectar desviaciones de las hipótesis de linealidad y homocedasticidad (o igualdad de varianzas). En este gráfico no se observa ningún patrón obvio, por lo que se puede considerar que los datos satisfacen las hipótesis de linealidad y homocedasticidad.

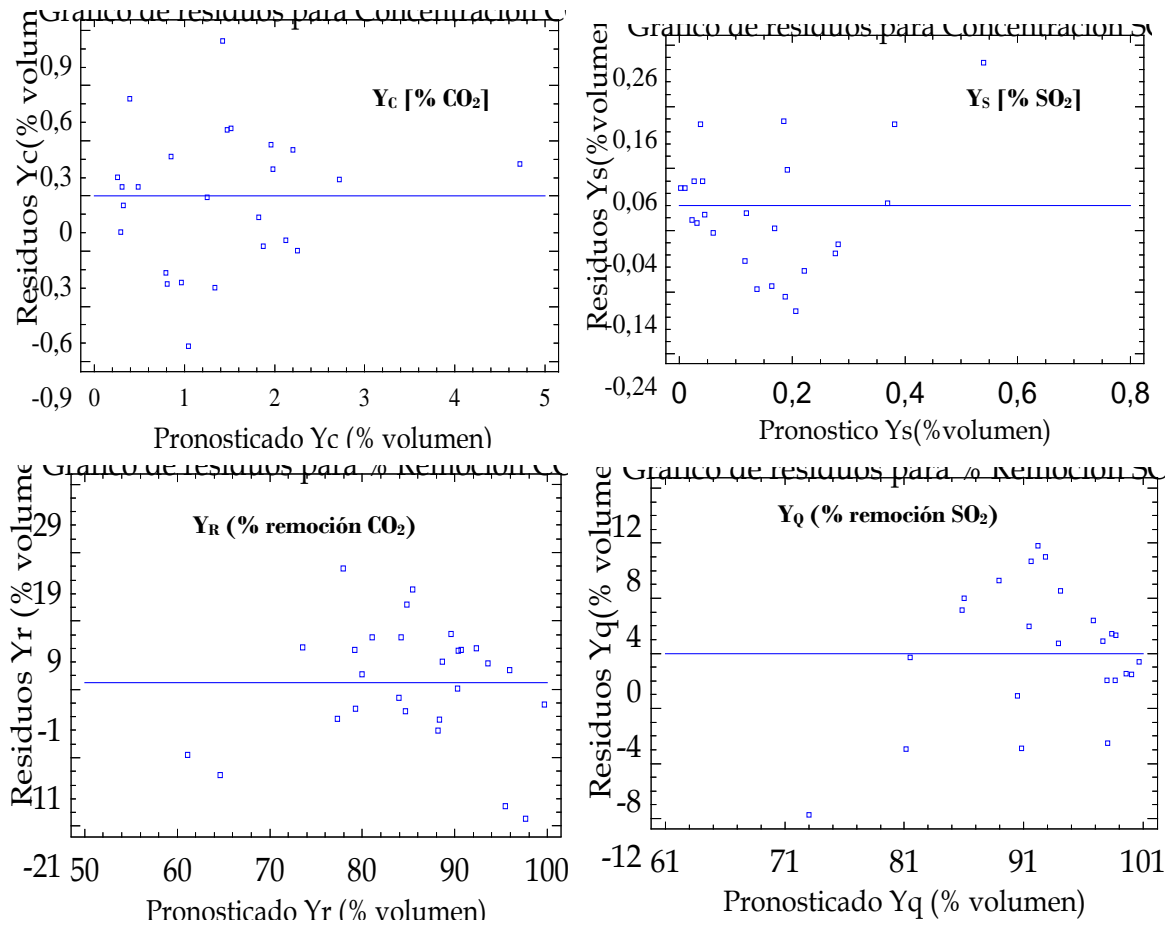


Figura A. 8. Gráficos del análisis de residuos frente a los valores pronosticados para Y_C , Y_S , Y_R y Y_Q .

Estos resultados indican que el modelo matemático es adecuado y que no hay ninguna inconsistencia entre los valores experimentales y los valores calculados de las respuestas.

Siguiendo el mismo procedimiento estadístico, se obtuvieron los efectos principales e interacciones de tercer orden para los materiales del bloque SBA-15, presentando los valores obtenidos en la tabla A.16.

Tabla A. 16. Diseño experimental 3³: Análisis estadístico de las pruebas de adsorción: soporte SBA-15.

Respuesta	Y _C (% CO ₂) ^a	Y _S (% SO ₂) ^b	Y _R (% remoción CO ₂) ^c	Y _Q (% remoción SO ₂) ^d
No. de observaciones	27	27	27	27
Tratamientos	26	26	26	26
Grados de libertad	10	10	10	10
Y (media)	3.2169	0.3743	67.8	81.2
Efectos principales				
A: Tipo de amina	4.7121	-0.1320	-47.1444	6.6222
B: Concentración	1.4164	0.5450	-14.1556	-27.3444
C: Flujo	-1.2200	-0.2699	12.2111	13.5556
Interacciones				
A-B	-0.0618	-0.1093	0.6000	5.5167
A-C	1.2363	0.0270	-12.3500	-1.3833
B-C	-0.6675	0.0728	6.7000	-3.6333
A-B-C	-1.9098	-0.3470	19.1250	17.4250
Efectos significativos	A(+), ABC(-), AAB(-), ACC(-), BBC(+), BCC(+)	B(+), AA(-), AAB(-), ABC(-), BB(+)	A(-), ABC(+), BBC(-), BCC(-)	AA(+), AAB(+), B(-), BB(-), ABC(+)

^a Concentración de CO₂ en el efluente en %vol.

^b Concentración de SO₂ en el efluente en %vol.

^c % remoción de CO₂ en el efluente.

^d % remoción de SO₂ en el efluente.

De acuerdo al método de Daniel y con los resultados del gráfico normal de efectos, las ecuaciones para las variables de respuesta se escriben de la siguiente manera:

$$Y_C = a_0 + a_1X_T + a_2X_C - a_3X_F - a_4X_T * X_C * X_F - a_5X_T^2 * X_C + a_6X_C * X_F^2$$

$$Y_S = a_0 - a_1X_T + a_2X_C - a_3X_F - a_4X_T * X_C * X_F - a_5X_T^2 + a_6X_C^2$$

$$Y_R = a_0 - a_1X_T - a_2X_C + a_3X_F + a_4X_T * X_C * X_F - a_6X_C * X_F^2$$

$$Y_Q = a_0 + a_1X_T - a_2X_C + a_3X_F + a_4X_T * X_C * X_F + a_5X_T^2 - a_6X_C^2$$

Una vez identificados los efectos significativos tanto de los gráficos de Pareto como de los de probabilidad normal, se obtienen los valores para las ecuaciones de las variables de respuesta mediante el análisis estadístico:

$$\begin{aligned}
 Y_C &= 3.2169 + 2.356X_T + 0.7082X_C - 0.6100X_F - 0.2988X_T * X_C * X_F - 1.0856X_T^2 * X_C + 1.1669X_C * X_F^2 \\
 Y_S &= 0.3743 - 0.066X_T + 0.2725X_C - 0.1349X_F - 0.1439X_T * X_C * X_F - 0.2958X_T^2 + 0.2021X_C^2 \\
 Y_R &= 67.81 - 23.5722X_T - 7.0778X_C + 6.10556X_F + 2.9875X_T * X_C * X_F - 11.6833X_C * X_F^2 \\
 Y_Q &= 81.18 + 3.311X_T - 13.6722X_C + 6.7778X_F + 7.2125X_T * X_C * X_F + 14.8667X_T^2 - 10.1333X_C^2
 \end{aligned}$$

Estos resultados muestran que la funcionalización con la amina terciaria (TEA) influye positivamente para la reducción de la concentración de SO₂ en el efluente y por lo tanto para incrementar el porcentaje de remoción. Pero la aplicación de este tipo de amina afecta negativamente las otras dos variables de respuesta, por lo cual en la mezcla gaseosa convendrá utilizar aminas secundarias para evitar este efecto.

El aumento de la concentración de amina impregnada (X_C) tiene un efecto negativo para los valores de remoción de ambos gases de la mezcla, de manera similar que en el MCM-41, el porcentaje de remoción de CO₂ disminuye en la misma proporción en los materiales SBA-15, pero en el porcentaje de remoción de SO₂ se nota un aumento considerable lo cual estaría relacionado con el tipo de soporte.

En este caso las propiedades adsorbentes de los materiales SBA-15 se ven más fuertemente influenciadas por el tipo de amina más que por la concentración, sobre todo en el caso de la remoción de CO₂. Este resultado se puede explicar considerando que al tener un diámetro poroso mayor, aumentar la concentración de impregnación con los grupos amino disminuye el espacio disponible, pero no se alcanza a bloquear el acceso permitiendo la difusión de la mezcla gaseosa a través del sistema poroso. Por ello en este tipo de materiales el tipo de amina tiene mayor relevancia por suponer aumentar la actividad o la selectividad al cambiar de una amina secundaria a una terciaria.

El efecto del flujo (X_F) adquiere importancia en la difusión de los gases, desde el seno de la fase gaseosa hasta la superficie de los sitios activos de las aminas, el tamaño de los poros unido al efecto del tipo de amina hace menos activa la superficie de adsorción para el CO₂ y por ello la difusión hacia el interior de la estructura recobra importancia dentro de la fisisorción.

El estudio de los diferentes factores que afectan las respuestas de la capacidad de adsorción de la mezcla gaseosa de CO₂ y de SO₂ en las dos series de materiales mesoporosos funcionalizados, mostró que el tipo de amina tiene una influencia significativa sobre la generación de sitios activos para la adsorción de ambos gases ácidos. Si bien utilizar una amina terciaria implica ganar selectividad, la funcionalización con la amina secundaria EDA garantiza maximizar la capacidad de adsorción global de la mezcla gaseosa durante las pruebas preliminares. El

efecto de la concentración de grupos aminos impregnados indica que debido a la pérdida de superficie específica y por lo tanto reducción del área de contacto con sitios disponibles para la adsorción, es mejor mantener una baja concentración de amina facilitando la interacción fisisorción-quimisorción que en términos globales ayudan a remover mayor cantidad de gases y facilitan el proceso de regeneración. Finalmente el factor flujo es una variable que puede modularse a favor de la selectividad de adsorción, ya que su interacción con los otros dos factores puede actuar recíprocamente.

En la Figura A.9 se muestra la optimización del modelo matemático para las respuestas de la capacidad de adsorción de los materiales SBA-15, la amina secundaria (EDA) a la concentración más baja ($0.14 \text{ cm}^3/\text{g SiO}_2$) y con el menor de los flujos empleados ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) resulta ser la mejor combinación de factores para minimizar la concentración de CO_2 y de SO_2 en el efluente y por lo tanto obtener el mayor % de remoción de ambos gases.

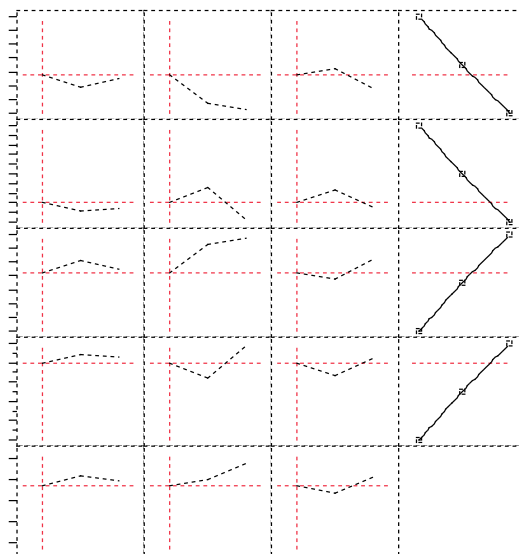


Figura A. 9. Gráficos de la optimización de los factores experimentales en el proceso de adsorción de CO_2 y de SO_2 en los materiales SBA-15

Debido a que el MCM-41 tiene un radio poroso menor, retrasa el proceso de condensación capilar lo cual explica que las cantidades de adsorción CO_2 sobre muestras de MCM-41 sucesivas antes y después de la modificación superficial sean más altas que en las muestras de SBA-15.

Aunque la velocidad de adsorción de CO_2 sea mucho más rápida que para el SO_2 sobre los adsorbentes con grupos amino, los carbonatos adsorbidos y los bicarbonatos pueden ser descompuestos mientras se adsorben los sulfatos/sulfitos, formando compuestos más estables.

Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial.

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas).

Este análisis preliminar mostró que es posible delimitar las condiciones de operación que favorezcan en mayor medida la capacidad de adsorción y que los efectos de la estructura mesoporosa (la geometría de poro, el espaciado de poro, el volumen de poro, el área específica y la concentración superficial de silanoles) utilizado como soporte influirá de manera directa en dicho proceso. Por lo cual se tendrán que valorar además las ventajas adicionales (como estabilidad térmica y facilidad de regeneración) que pueda representar un soporte sobre otro a las condiciones de la salida de los gases de chimenea para su particular aplicación.

VI. *Determinación del coeficiente de extinción molar de CO_2*

Antes de la realización de los experimentos de adsorción en IR, era necesario conocer el coeficiente de extinción molar del CO_2 . Para ello se realizaron las siguientes operaciones:

- *Preparación de la pastilla* del soporte MCM-41 con un radio (R) de 0.9 cm y un peso (W) de 11 mg.
- *Desgasificación del adsorbente*, haciendo vacío en el interior de la celda de IR por 1 h a 450°C .
- *Enfriamiento de la muestra* a temperatura ambiente y se colecta el espectro background de IR.
- *Fisorción de pulsos de CO_2* , se agregan cantidades conocidas de CO_2 mediante las válvulas del sistema de alto vacío y posteriormente se colecta el espectro de IR; se resta el background para obtener el valor de la absorbancia integrada (AI) en una región de integración aproximada de $2360\text{-}2314\text{ cm}^{-1}$.
- *Evacuación del CO_2* , se realiza a temperatura ambiente por 5 minutos y posteriormente se colecta el espectro de IR, para verificar la regeneración del adsorbente.

Para el cálculo de la cantidad de moles de CO_2 que hay en la celda de IR se utiliza la ecuación de los gases ideales:

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} \quad (1)$$

de tal manera que se sustituye el valor de P_{CO_2} , de los pulsos introducidos, y el volumen de la celda de IR. Los datos experimentales de partida son los siguientes:

Presión atmosférica; P_a	585 mmHg
Temperatura ambiente; T_a	297 °C
Volumen real de la celda	304.4 cm^3
Peso de adsorbente; W	11 mg
Radio de la pastilla; R	0.9 cm

En la región de $2360\text{-}2314\text{ cm}^{-1}$ se observa el pico correspondiente al CO_2 fisisorbido lo que se muestra claramente en la figura A.10, esta región es monitoreada para determinar los valores del área integrada a diferentes cantidades de gas como se observa en la figura A.11.

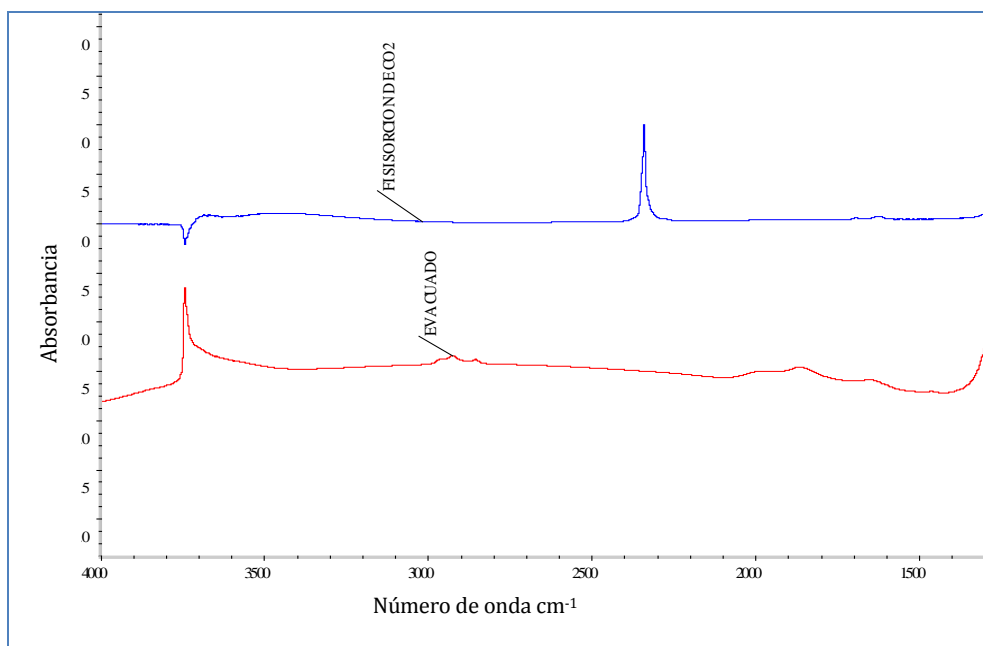


Figura A. 10. Espectros de IR del material MCM-41. Abajo: después de la deshidratación y arriba: la diferencia obtenida durante la adición de CO_2 , después de que ocurre la saturación.

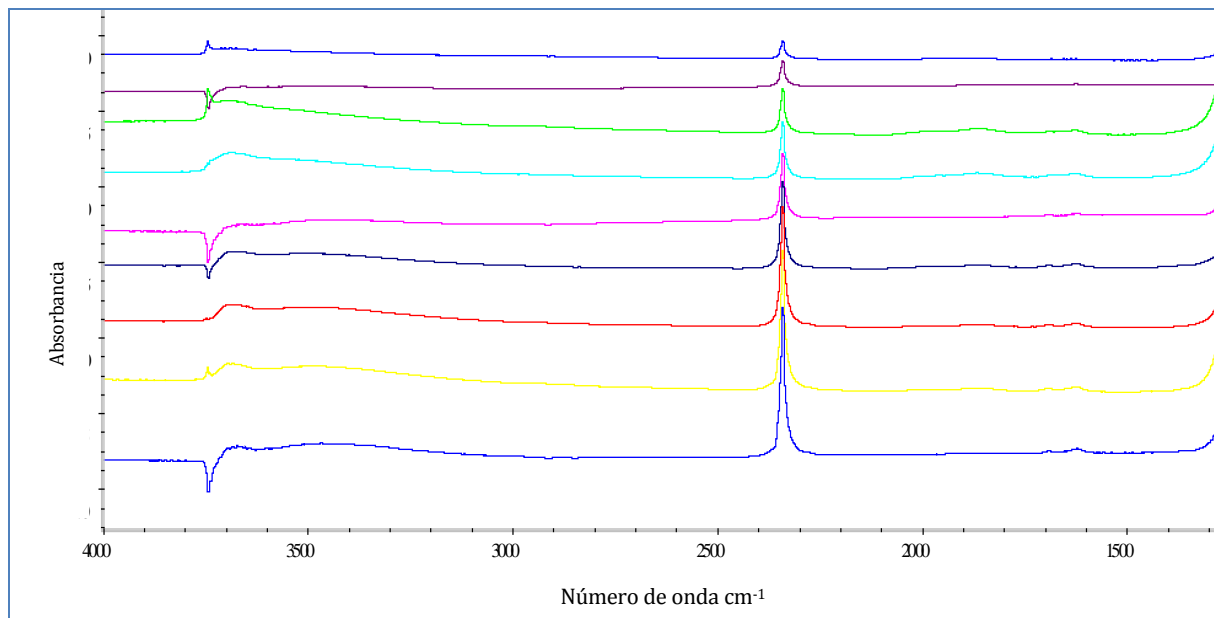


Figura A. 11. Espectros obtenidos durante la adición de CO_2 , después de que ocurre la saturación.

La intensidad de la banda de CO_2 incrementa linealmente hasta que aproximadamente $362 \mu\text{mol}$ han sido agregados. Por ello mediante la ley de Beer-Lambert es posible determinar el coeficiente de extinción molar ϵ :

$$A = \epsilon c D \quad (2)$$

donde:

A= Absorbancia
 ϵ = coeficiente de extinción molar ($\text{dm}^3/\text{mol cm}$)
 c= concentración (mol/dm^3)
 D= longitud del paso óptico (cm)

La integración de la ecuación 2 para la banda X de adsorción de la especie Y da:

$$AI(X) = CEMI(X) \cdot c(Y) D \quad (3)$$

donde:

AI = Absorbancia integrada
 CEMI= coeficiente de extinción molar integrado
 c (Y)= concentración de Y en la pastilla de catalizador (mol/dm^3)
 D= longitud del paso a través de la pastilla (cm)

La cantidad de Y por cm^2 de catalizador (φ) es:

$$\varphi(Y) = c(Y) D, \quad \frac{\text{mmol}}{\text{cm}^2} \quad (4)$$

Combinando la ecuación 3 y 4 se obtiene que:

$$\varphi(X) = \frac{AI(X)}{CEMI(X)} \quad (5)$$

La recta de calibrado para la determinación gráfica de ϵ se obtiene representando en una gráfica los valores de absorbancia integrada obtenidos en ordenadas frente a los correspondientes de concentración de CO_2 (abscisas) y se muestra en la figura A.12. El valor del coeficiente de extinción molar, es la pendiente de la recta, la cual fue determinada con un coeficiente de correlación r^2 de 0.997 lo cual indica que las adiciones de CO_2 son adsorbidas cuantitativamente, con lo cual se obtiene la siguiente relación:

$$\text{Pendiente}(X) = \frac{\Delta AI(X)}{\Delta(\text{cantidad adsorbida de } \text{CO}_2)}, \text{ cm}^{-1} / \mu\text{mol}$$

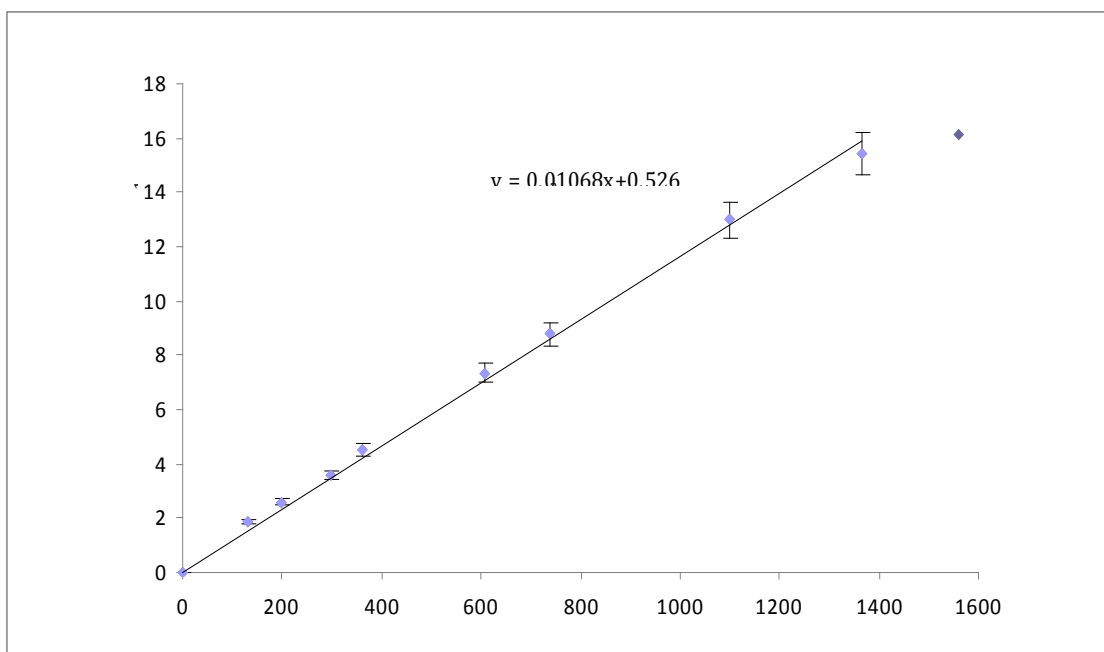


Figura A. 12. Absorbancia integrada para diferentes pulsos de CO_2 del material MCM-41.

Los valores del área integrada correspondientes a diferentes cantidades de CO_2 se presentan en la Tabla A.17.

Tabla A. 17. Datos de la adsorción de CO_2 a $24^\circ C$ en una pastilla de catalizador de 11 mg y un radio de 0.9 cm.

PULSO	PCO_2 torr	n (μmol)	ÁREA INTEGRADA (cm^{-1})
1	0	0	0.000
2	8	132	1.877
3	12	197	2.584
4	18	296	3.573
5	22	362	4.496
6	37	608	7.348
7	45	740	8.776
8	67	1101	12.991
9	83	1364	15.405
10	95	1562	16.160

Con el valor obtenido en la pendiente es posible determinar el valor del CEMI de acuerdo a la siguiente relación:

$$\varphi(CO_2) = \frac{\text{Cantidad adsorbida de } CO_2}{3.1416R^2} \quad (6)$$

Sustituyendo en la ecuación 5:

$$\frac{AI}{CEMI} = \frac{\text{Cantidad adsorbida de } CO_2}{3.1416R^2} \quad (7)$$

Diferenciando la ecuación 7 respecto a la cantidad de CO_2 adsorbido y sustituyendo el valor de la pendiente se obtiene:

$$3.1416 R^2 \left[\frac{\text{pendiente}}{CEMI} \right] = 1$$

$$CEMI = \text{Pendiente} * 3.1416 * R^2 = (0.01068 \text{ cm}^{-1} / \mu\text{mol})(3.1416)(0.9 \text{ cm})^2 = \underline{\underline{0.02717 \text{ cm} / \mu\text{mol}}}$$

VII. Cálculo de la concentración de CO₂

La cantidad de CO₂ por gramo de catalizador (c) es obtenida de dividir ϕ por el peso por cm² de la pastilla.

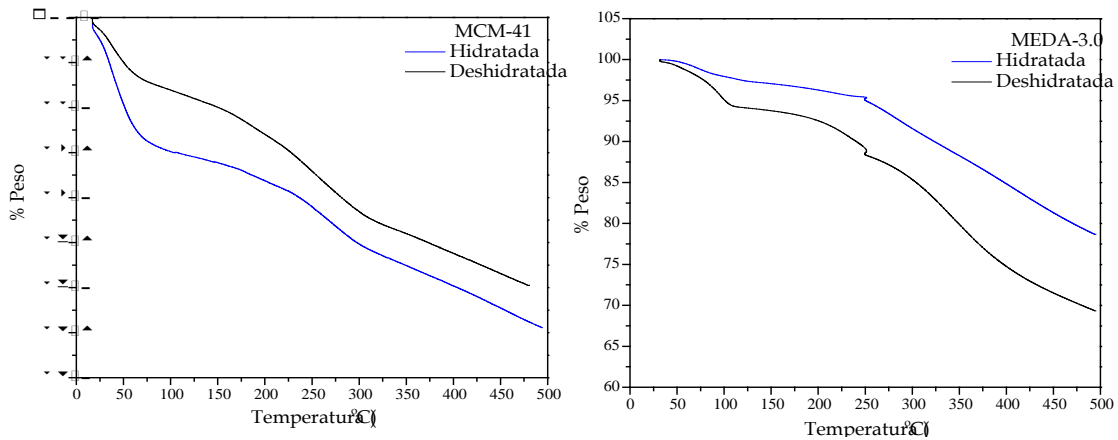
Utilizando la ecuación 7 y el valor de CEMI, con lo cual se tiene:

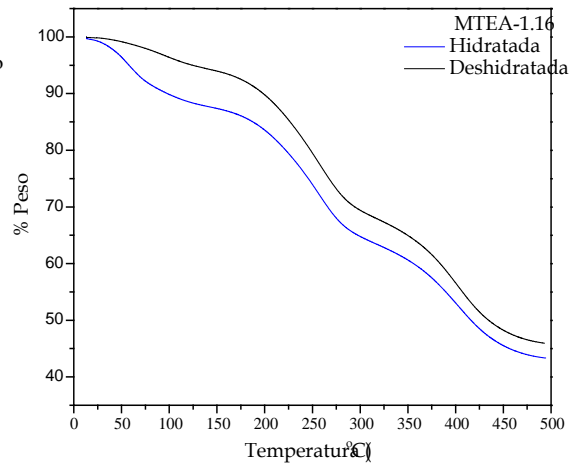
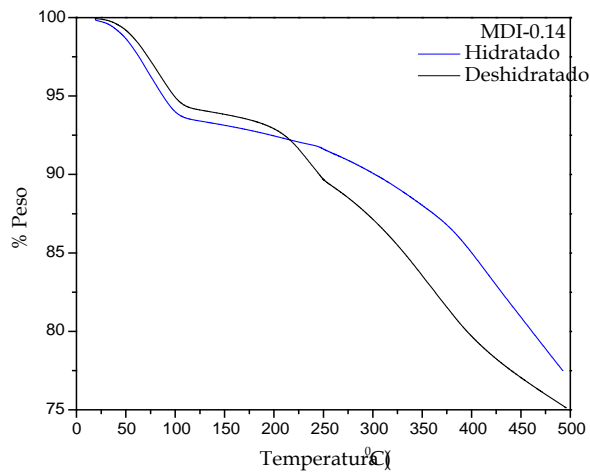
$$C_{CO_2} = \frac{115.59 * AI * R^2}{W}$$

donde:

- C= concentración (mmol/g de catalizador)
- AI = Absorbancia integrada (cm⁻¹)
- R = radio de la pastilla (cm)
- W= peso de la pastilla (mg)

VIII. Comparación de las pruebas de TGA en condiciones ambientales y con tratamiento de evacuación.





REFERENCIAS

- Allmann, R; Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}$. *Chimia* (1970), 24, 99.
- Aresta, E. Quaranta, *Tetrahedron*. (1992), 48, 1515.
- Arstad, B., Blom, R., Swang, O.: CO₂ absorption in aqueous solutions of alkanolamines: mechanistic insight from quantum chemical calculations. *J. Phys. Chem. A* **111**, 1222–1228 (2007)
- Arstad Helmer Fjellvag, Kjell Ove Kongshaug, Ole Swang y Richard Blom.: “Amine functionalized metal organic framework as adsorbents for carbon dioxide” *Adsorption*, **2008**. 14, 755-762.
- Baird. C. Environmental Chemistry. W.H. Freeman and Co. New York **1995**.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* (1992), 114, 10834
- Birbara, P. J.; Filburn, T. P.; Michels, H.; Nalette, T. A. *Sorbent System and Method for Absorbing Carbon Dioxide (CO₂) from the Atmosphere of a Closed Habitable Environment*. U.S. Patent 6,364,938, 2002.
- Bredesen, R.; Jordal, K.; Bolland, O. High-Temperature Membranes in Power Generation with CO₂ capture. *Chem. Eng. Proc.* **2004**, 43, 1129-1158.
- Brunauer, S; Emmet C; E. J. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60, 309.
- G. Calleja, J. Pan, J.A. Calles, *J. Chem. Eng. Data* (1998) 43, 994–1003.
- Constantino, V. R; L. Pinnavaia, T. Basic Properties of $\text{Mg}_2^{+1-x}\text{Al}^{3+x}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions *J. Inorg. Chem.* (1995), 34, 883.
- Comisión Federal de Electricidad (CFE). Informe de operaciones 2000. México, D.F.: Comisión Federal de Electricidad; 2001
- Chakma, A., CO₂ Capture Processes - Opportunities for Improved **Energy**. *Efficiencies Energy Conversion and Management* (1997). 38, S51-S56.
- Chakma, A.; Meisen, A., Methyl-diethanolamine degradation: Mechanism and kinetics. *Canadian Journal of Chemical Engineering* (1997). 75, 861-871
- Chang, A.C.C. S.S.C. Chuang, M. Gray, Y. Soong, In-situ infrared study of CO₂ adsorption on SBA-15 grafted with gamma-(aminopropyl)triethoxysilane. *Energy & Fuels* (2003) 17, 468-473
- Chen, J. H.; Wong, D. S. H.; Tan, C. S.; Subramanian, R.; Lira, C. T.; Orth, M. Adsorption and desorption of carbon dioxide onto and from activated carbon at high pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 2808-2815
- Chiyoda Chem. Eng. Const. Co. JP 07241441, **1995**.

- M. Cohen Tanabe K. Zhequiang Wang.: "Systematic Functionalization of a MOF via a Postsynthetic Modification Approach" *J. Am. Chem. Soc.*, (2008), 130, 8508-8517.
- Y. Ding, E. Alpay, *Chem. Eng. Sci.* (2000) 50, 3461–3474.
- F. Dong, H.M. Lou, A. Kodama, M. Goto, T. Hirose, *Sep. Purif. Technol.* (1999) 16, 159–166.
- Dybtsev D.N. "Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with unusual guest-dependent dynamic behavior" *Angewandte Chemie*, 2004.43, 5033-5036.
- Echt, W., *Chemical Engineering* (2002). 109, 46-50.
- Fenelonov, V. B; V. N. Romannikov, A. Yu. Derevyankin. *Microporous and Mesoporous Materials*. (1999), 28,57.
- Feng, Zheng; Diana N. Tran, Brad J. Busche. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 3099-3105.
- Férey G., "Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future". *Chem. Soc. Rev.*, 2007. 37, 191.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (Eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Franchi, R.; Harlick, P. J. E.; Sayari, A. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 2. Development of a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 8007.
- Gallis, K. W; C. C. Landry. *Chem. Mater* (1997), 9, 2035
- Golub, A. I Zubenko. B. V. Zhmud. *J. Coll. Interf. Sci.* (1996) 179, 482.
- Gutierrez, H. y de La Vara R. "Análisis y Diseño de Experimentos" Mc Graw-Hill, México, D. F. 2004.
- Gray, M. L.; Soong, Y.; Champagne, K. J.; Baltrus, J.; Stevens, R. W.; Toochinda, P.; Chuang, S. S. C., *Separation and Purification Technology* (2004). 35, 31-36.
- Gregg, S. J; K. S. W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press, London, (1991), 269-306 pp.
- Hair, M. L., *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. Dekker: New York, USA, 1967.
- Hammond, G. P. (2000). Energy, Environment and Sustainable Development: A UK Perspective. *Trans IChemE*, 78: 304-323.
- Harlick, P.J.E., Tezel, F.H., 2004. An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂. *Micropor. Mesopor. Mater.* 76, 71–79.
- Harlick, P. J. E.; Sayari, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006). 45, 3248

- Harlick, P.; Sayari, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007), 46, 446-458.
- Hiyoshi, N.; Yogo, K.; Yashima, T. Adsorption of Carbon Dioxide on Amine Modified SBA-15 in the Presence of Water Vapor. *Chem. Lett.* 2004, 33, 510.
- Hodgkins; A.E. García-Bennett, Paul A. Wright (2005): Structure and morphology of propylthiol-functionalised mesoporous silicas templated by nonionic triblock copolymers. *Microporous Mesoporous Mater.*, 79, 241-252.
- Hodgson, E. W. *Regenerative Carbon Dioxide (CO₂) Removal System. U.S. Patent* 6,709,483, 2004.
- Hook, R. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1997), 36, 1779-1790.
- H.P. Huang, Y. Shi, W. Li, S.G. Chang, *Energy Fuels* (2001) 15, 263–268.
- Huang, H. Y.; Yang, R. T.; Chinn, D.; Munson, D. L. Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 2427.
- Impeor-Clerc, P. Davidson, a. Davidson. *J. Am. Chem. Soc.* (2000), 122, 11925.
- Inoue, N. Yamazaki (Eds.), *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha Ltd., A Halsted Press Book, John Wiley & Sons, Tokyo, Japan, New York, 1982.
- IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- IPCC, 2007a. Hegerl, G.C., F. W. Zwiers, P. Braconnot, N.P. Gillett, Y. Luo, J.A. Marengo Orsini, N. Nicholls, J.E. Penner and P.A. Stott, 2007: Understanding and Attributing Climate Change. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen,
- IPCC, 2007b: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Islas, J., Manzini, F., Grande, G., Pérez, M., 2005. SO₂, NO_x, and particle control technologies and abatement costs for the Mexican electricity sector. Final Report. World Resources Institute and Secretaría de Energía; México.
- Jacobs, G.; Williams, L.; Graham, U.; Thomas, G. A.; Sparks, D. E.; Davis, B. H., *Applied Catalysis, A: General* 2003, 252, 107-118.
- K.T. Jung, A.T. Bell, J. Catal. (2001) 204, 339.
- Kang, X.; Chuang, S. S. C. *Surfactant Sci. Ser.* 2003, 108 (Interfacial Applications in Environmental Engineering), 25-38.
- Khanmamedov, T. K., *Hydrocarbon Engineering* (2003), 8, 20, 22-24.
- Khatri, R.A., Chuang, S.S.C., Soong, Y.: Gray, M.C.M.: Carbon dioxide capture by diamine-grafted SBA-15: A combined Fourier transform infrared and mass spectrometry study. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2005), 44, 3702

- Keeling, C.D., and T.P. Whorf, 2005: Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In: *Trends: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN, <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/sio-keel-flask/sio-keel-flask.html>. (consultada en mayo de 2008)
- Kim, S.; Ida, J.; Gulians, V. V.; Lin, J. Y. S. "Tailoring Pore Properties of MCM-48 Silica for Selective Adsorption of CO₂". *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6287.
- Kleitz, W. Schmidt, F. *Microporous Mesoporous Mater.* (2003), *65*, 1-29.
- Knowles a, G. P.; Delaney, S. W.; Chaffee, A. L. "Amine-Functionalised Mesoporous Silicas as CO₂ Adsorbents". *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 887.
- Knowles b, G. P.; Graham, J. V.; Delaney, S. W.; Chaffee, A. L. "Aminopropyl-Functionalized Mesoporous Silicas as CO₂ Adsorbents". *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1435.
- Knowles c, G. P.; Delaney, S. W.; Chaffee, A. L. "Diethylenetriamine-[propyl(silyl)]-Functionalized (DT) Mesoporous Silicas as CO₂ Adsorbents". *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2626.
- Konya, K; E. Molnar, G. Tasi, K. Niesz, G. A. Somorjai, I. Kiricsi. *Catalysis Letter* (2007), *113*, 19.
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J. Vartuli, J. C; Beck, J. S. *Nature*, (1992), *359*, 710
- Liu, J.; Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Gong, M.. *Adv. Mater.* (1998). *10*, 161.
- Liu, Xiuwu, Li Zhou, Xin Fu, Yan Sun, Wei Su and Yaping Zhou. *Chem. Eng. Science.* (2007). *62*, 1101-1110
Liu, Y.Q. *Atmos. Environ.* (2004). *38*, 3489-3499.
- López, M., Zuk, M., Garibay, V., Tzintzun, G., Iniestra, R., Fernández, A., 2005. Health impacts from power plant emissions in Mexico. *Atmospheric Environment* *39*, 1199-1209.
- Manheimer, W.; Mankins, J. C.; Manuel, M. E.; Perkins, L. J.; Schlesinger, M. E.; Volk, T.; Wigley, T. M. L., *Science (Washington, DC, United States)* (2002). *298*, 981-987.
- Manning, M.R., A. Gomez, and G.W. Brailsford, 1997: Annex B11: The New Zealand CO₂ measurement programme. In: *Report of the Ninth WMO Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Tracer Measurement Techniques*. WMO Global Atmosphere Watch No. 132; WMO TD No. 952, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Melbourne, pp. 120-123.
- Marquis M., K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Martin, C., Perrard, A., Joly, J.P., Gaillard, F. and Delecroix, V., 2002, Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air. I. Adsorption capacities, *Carbon*, *40*(12): 2235-2246.
- Masters, S.G. *J. of Catal.* (1997). *166*, 16-24
- Miller, G. Tyler. Jr. *Ecología y medio ambiente*. Iberoamérica S. A. de C. V. DF. 1992. 107-113.

- Milliken, G.A. & Johnson D.E. (1992). Analysis of Messy Data. Volume I: Designed Experiments. Chapman & Hall
- Montgomery, Douglas C. "Diseño y Análisis de Experimentos". 2 ed. Limusa Wiley, México, D. F. 2004.
- Niswander, R. H.; Edwards, D. J.; DuPart, M. S.; Tse, J. P., *Separation Science and Technology* (1993), 28, 565-78.
- Osborne, B. G; T. Fean y P. H. Hindle. Practical NIR spectroscopy and aplycations. Longman Scientific & Technical. 2ed. Harlow, England, 1992, 569-575.
- Okabayashi, I. Shimizu, E. Nishio, C. J. O'Connor, *Coll. Polym. Sci.* 275 (1997), 744.
- Palmer, Karen.; D. Burtraw, Jhieh-Shyan Shih. *J. of Environ. Management.* 2007. 83, 115-130
- E.R. Pérez, M. Odnicki da Silva, V.C. Costa, U.P. Rodrigues-Filho, D.W. Franco, *Tetrahedron Lett.* (2002) 43, 4091.
- Rajest , A. Khatri, Steven S. C. Chuang, Yee Soong and McMahan Gray. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2005). 44, 3702-3708.
- Rao, A.B., Rubin, E.S., 2002. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental Science and Technology* 36, 4467–4475.
- Roberts, L. E. J., Liss, P. S., y Saunders, P. A. HPower Generation and the Environment. (1990). Oxford University Press.
- Riahi, K., Rubin, E.S., Schratzenholzer, L., (2003). Prospects for carbon capture and sequestration technologies assuming their technological learning. In: Gale, J., Kaya, Y. (Eds.), Proceedings of 6th International Greenhouse Gas Control Technologies, Kyoto, Japan, Elsevier Science, Oxford, UK, 1–4 October 2002, pp. 1095–1100.
- Ryoo, R.; C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec. *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 11465.
- Ryoo, R; Park, I. S; Jun, S; Lee, C. W; Kruk, M. Jaroniec, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* (2001), 123, 1650.
- Rubin, E.S., Yeh, S., Antes, M., Berkenpas, M., Davison, J., 2006. Estimating future costs of CO₂ capture systems, using historical experience curves. In: Proceedings of 8th International Conference on Greenhouse Gas ControlTechnologies, Trondheim, Norway. Elsevier, UK.
- Sargent, Laundry, 2003. Wet Flue Gas Desulphurization Technology Evaluation. National Lime Association, Chicago, USA.
- Satyapal, S; Filburn, T.; Trela, J.; Strange, J. Performance and Properties of a solid Amine Sorbent for Carbon Dioxide removal in space life support applications. *Energy Fuels.* 2001, 15, 250.
- Sayari, A.; Yang, Y. Highly Ordered MCM-41 Silica Prepared in the Presence of Decyltrimethylammonium Bromide. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 4835.
- Sayari, A. B. H., Hang, Y. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 14348.
- Schnelle, K.B. and Brown, C.A., 2002, *Air Pollution Control Technology Handbook*. Florida: CRC Press (Chapter 18).
- Setzer, G. (Ed.) Handbook of Porous Solids, vol 3. Weily-VCH, Germany, 2002.
- E.F. da Silva, H.F. Svendsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) 43, 3413.

- Silverstein, R. M.; F. X. Webster. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6 ed. Jhon Wiley & Sons, New York, **1998**, 265-268.
- Simbeck, D.R., **2002**. New Power Plant CO₂ Mitigation Costs. SFA Pacific, Inc., Mountain View, CA.
- Siriwardane, R.V., Shen, M.-S., Fisher, E.P., Poston, J.P.: Adsorption of CO₂ on molecular sieve and activated carbon. *Energy Fuels* (2001) **15**, 279
- Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed. ; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.
- Solymosi, F.; H. Knozinger. *J Catal.* (**1990**), 122, 166.
- Song, C. *Chem. Innovation* (**2001**), 31, 21-26.
- Stein; B.J. Melde, R.C. Schroden (**2000**): Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanosopic reactors coming of age. *Advanced Materials*, 12, 1403-1419.
- Stringer, J. C. opportunity of Carbon Control in the Electrical Power industry, In *Carbon Management: Implication for R&D in the Chemical Sciences and Technology*, National Research Council, (**2001**), p. 60.
- K. Tanabe. New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis-Science and Technology*, Vol. 2, Springer, New York, 1981, p. 231.
- Y. Takamura, S. Narita, J. Aoki, S. Hironaka, S. Uchida, *Sep. Purif. Technol.* (**2001**) 24, 519–528.
- K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Fujimoto, *J. Catal.* (**2000**) 192 , 355.
- US Environmental Protection Agency (EPA), **2004b**. Final Regulatory Analysis: Control of Emissions from Nonroad Diesel Engines, Office of Transportation and Air Quality, EPA420-R-04-007, Mayo.
- Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A., *Industrial & Engineering Chemistry Research* (**1999**). 38, 3917-3924.
- Venon. J.L. *Pollution control for industrial coal-fired boilers*. (**1990**).IEA Coal Research. Londres
- de Vries, B., Bollen, J. Bouwman, L., den Elzen, M., Janssen, M., and Kreileman, E.: Greenhouse Gas Emissions in an Equity-, Environment- and Service-oriented World: (**2000**). 137–174.
- Vranchen. P. van der Voort. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (**1992**), 88, 3197.
- W. W. Wendlant; *Thermal Analysis*; Wiley, New York, (**1984**), 451.
- White, C. M.; Strazisar, B. R.; Granite, E. J.; Hoffman, J. S.; Pennline, H. W. *J. Air Waste Manage. Assoc.* (**2003**). 53, 645.
- Xu, X. C.; Song, C. S , Miller, B.G. Scaroni, A. W., “Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous molecular basket adsorbent”. *Fuel processing Terchnology*, **2005**. 86, 1457.
- Yaghi O. y Milward A.; “Metal Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature” *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**.127, 17998-17999.
- Z. Yong, V.G. Mata, A.E. Rodrigues, *Adsorption* (**2001**) 7, 41–50.

Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, “ Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores”. *Science* (1998), 279, 548.

Zheng, F.; Tran, D. N.; Busche, B. J.; Fryxell, G. E.; Addleman, R. S.; Zemanian, T. S.; Aardahl, C. L. “Ethylenediamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 3099.

Zheng, Wu. Yi Meng Wang, Hong Ji Wang. *Chem Mater.* (2006), 18, 4600.

INE-SEMARNAT (Instituto Nacional de Ecología-Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2006. Informes del Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990–2002. México, D.F. Available in: <http://www.ine.gob.mx/dgicurg/cclimatico/inventario3.html>.

INE, 2004. Cambio climático, una visión desde México. Instituto Nacional de Ecología. Mexico. 2004. www.ine.gob.mx