

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN:**  
**APLICACIÓN DE ALUMINO-SILICATOS A LA SEPARACIÓN DEL AIRE.**

El proceso de separación de gases del aire es de gran importancia desde el punto de vista industrial. Uno de los procesos más utilizados para la separación de mezclas de gases es el llamado PSA (pressure swing adsorption) basado en la utilización de sólidos adsorbentes capaces de retener selectivamente gases específicos. En estos sistemas, el parámetro más importante es la presión y se trabaja habitualmente cerca o a temperatura ambiente.

La utilización de materiales alumino-silicatos microporosos tipo zeolita que permitan la adsorción selectiva de un componente respecto del otro hace que sean interesantes para su uso a nivel industrial. Los resultados que se han obtenido hasta ahora utilizando materiales microporosos tipo zeolita X sustituida con cationes como el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Li}^+$  permiten obtener una selectividad del orden del 40% en un ciclo de separación, haciéndose necesarios muchos ciclos para obtener la separación con un elevado grado de pureza.

En el proceso de adsorción, los factores más importantes a tener en cuenta para la efectividad de la separación de dos componentes son: las características estructurales de composición y porosidad del alumino-silicato, así como el tipo, cantidad, localización y disponibilidad de los cationes de compensación [1].

Cuando se utiliza un material zeolítico, la separación se produce debido a la diferente intensidad de las interacciones entre las moléculas de gas y el adsorbente. Hay una interacción de tipo Van der Waals de las moléculas de gas con las paredes del material. Esta interacción física es, por ejemplo, aproximadamente del mismo orden para nitrógeno y oxígeno. Por otra parte, también hay una interacción debida al momento cuadrupolar de las moléculas y los cationes: los cationes inducen a la formación de un dipolo en las moléculas de gas. Por tanto, hay una interacción cuadrupolar catión-molécula [2-4]. Esta interacción es cuatro veces más intensa para el nitrógeno que para el oxígeno. Debido a las diferencias de intensidad de esta interacción cuadrupolar, el nitrógeno puede ser adsorbido en el material en una mayor proporción que el oxígeno, y por tanto, los gases pueden ser separados.

Respecto al tipo de poro, se debe optimizar teniendo en cuenta que debe tener un tamaño suficientemente grande de forma que permita la entrada y difusión de las moléculas, pero que al mismo tiempo evite las interacciones de tipo Van der Waals (que limitan la separación de gases en los materiales tipo zeolita). Respecto a este punto, se puede considerar que un tamaño adecuado está alrededor de 12-20 Å de diámetro.

Los materiales mesoporosos M41S, desde su descubrimiento a principios de los años 90 [5-7], han cobrado un gran interés debido a su enorme potencial en diferentes aplicaciones, por ejemplo, en catálisis [8] y creemos que pueden tener también un enorme interés en procesos de separación. Estos materiales presentan altas áreas superficiales, pueden tener elevada estabilidad térmica [9] y sus tamaños de poro se pueden modular entre 20-100 Å [10]. Se han realizado considerables esfuerzos para incorporar aluminio en el esqueleto silícico de los materiales mesoporosos para aumentar la acidez y la capacidad de intercambio catiónico de estos materiales [11-14]. Uno de los principales problemas asociados a la incorporación de aluminio a los M41S es que la plantilla de surfactante catiónico utilizado para prepararlos interacciona más fuerte con el aluminio que con el silicio y esto dificulta la eliminación completa del surfactante dentro de los poros del sólido mesoporoso sin modificar su estructura [15].

Recientemente, se ha desarrollado una nueva vía de síntesis de materiales mesoporosos, llamados HMS (hexagonal mesoporous sieves) utilizando una plantilla de surfactante neutro (aminas primarias) que interacciona con el silicato mediante enlace de hidrógeno y donde el surfactante puede ser eliminado de los poros fácilmente mediante extracción [16]. Posteriormente, siguiendo esta ruta neutra, se han preparado aluminosilicatos conocidos como Al-MMSX (o Al-HMS) donde X indica la relación molar Si/Al empleada en la síntesis del gel [17]. Se ha observado que la plantilla de surfactante neutro interacciona igual con el silicato que con el aluminato. En consecuencia, un mayor contenido en aluminio puede incorporarse en el sólido y por tanto, es posible aumentar la capacidad de intercambio catiónico.

Estos materiales mesoporosos HMS y Al-HMS se pueden sintetizar con tamaños de poro totalmente controlados y homogéneos, ampliando el rango de tamaño de poro que se podía conseguir con las zeolitas y con tamaños algo menores a los habitualmente conseguidos con los MCM-41, lo que les convierte en adsorbentes ideales para ser utilizados en la separación de gases.

Respecto al tipo de cationes, tienen interés los que generen un gradiente de campo eléctrico intenso, ya que permiten una interacción más fuerte del tipo momento cuadrupolar catión-molécula, necesaria para una buena separación. Por ahora, se han utilizado cationes como el  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Otros cationes de elevada carga y pequeño radio ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) pueden producir un campo eléctrico mucho más intenso pero todavía no han sido investigados.

Por último, el otro parámetro importante es el número de cationes en superficie. Se necesitan materiales con una relación Si/Al lo más baja posible para que tenga el mayor número de cationes de compensación posible, manteniendo los cationes  $\text{Al}^{3+}$  en posiciones tetraédricas y en superficie para maximizar el número de cationes de

compensación en la superficie del material y aumentar de esta forma los centros de adsorción selectiva.

Otro tipo de materiales que pueden resultar interesantes son los materiales laminares tipo esmectita y apilarados [18].

Las esmectitas son silicatos laminares en los que, aparte de los  $\text{Si}^{4+}$  que ocupan los huecos tetraédricos del empaquetamiento compacto que forman los aniones  $\text{O}^{2-}$ , existen otros cationes como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  que o bien ocupan huecos octaédricos o algunos de ellos pueden sustituir parcialmente en posiciones tetraédricas al  $\text{Si}^{4+}$  provocando una deficiencia de carga positiva que es neutralizada por cationes situados en posiciones interlaminares. También es posible la sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  en posiciones octaédricas por otros cationes de menor carga, hecho que nuevamente genera defecto de carga positiva que de nuevo es neutralizado por cationes interlaminares. Estos materiales se caracterizan por su microporosidad ( 10-20 Å ) en función del tipo de cationes, de su distribución y de la extensión de su solvatación así como por sus propiedades de expansión interlaminares e intercambio iónico. Estas características hacen de estos materiales potenciales candidatos a su utilización en la separación de gases. El control de su porosidad se puede realizar mediante la introducción de voluminosos complejos catiónicos de hidróxidos polinucleares tales como el  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , distribuidos de forma homogénea en la zona interlaminares formando pilares, los cuales son también responsables de un importante incremento del valor del área que aumenta considerablemente sus propiedades como adsorbente y que dada su elevada carga pueden intervenir en interacciones cuadrupolares con el nitrógeno y el oxígeno.

En definitiva, los materiales tipo Al-HMS y laminares pueden ofrecer todas las posibilidades anteriormente comentadas de forma similar o mejor a las zeolitas y pueden por ello presentar importantes ventajas respecto a los materiales investigados hasta ahora en el proceso de separación de gases del aire.

Nuestro grupo de investigación tiene una amplia experiencia tanto en la preparación de materiales zeolíticos y mesoporosos [8,14] como en la preparación de materiales laminares [19-24]. En este proyecto queremos investigar la capacidad de separación de los componentes del aire (nitrógeno-oxígeno, principalmente) que pueden presentar dichos materiales. Con ello creemos conseguir una mejor separación de los gases del aire nitrógeno-oxígeno que con los materiales investigados hasta ahora, para que con ello se pueda investigar posteriormente su aplicación a nivel industrial.

Es por ello que creemos que este proyecto de investigación presenta un enorme interés desde diversos ámbitos. Desde un punto científico, representaría la síntesis y caracterización de nuevos materiales del tipo Al-HMS y laminares introduciendo nuevos

conceptos en su preparación y composición y estudiar una nueva tecnología de síntesis que permita modular diferentes parámetros de interés en dichos materiales. Otro aspecto muy importante a destacar es la enorme innovación tecnológica que presentaría para procesos industriales de separación de gases del aire si se consiguiera aumentar el poder de separación respecto a los materiales ya existentes. Ello permitiría un menor costo económico y un abaratamiento energético muy considerable respecto a los procesos de separación que se están utilizando actualmente a nivel industrial, obteniéndose con ello una nueva tecnología eficaz, más económica y más respetuosa con el medio ambiente.

Por otra parte, estos nuevos materiales que sintetizaremos pueden tener otras aplicaciones tecnológicas de elevado interés como pueden ser la separación de CO y CO<sub>2</sub> del aire, la separación de olefinas-parafinas, así como su utilización como nuevos soportes catalíticos. Con tal finalidad proponemos los siguientes objetivos de trabajo a realizar por nuestro grupo así como un posible cronograma de ejecución.

#### **OBJETIVOS:**

- Síntesis de materiales microporosos (Al-HMS) en el rango supermicroporoso (12-20 Å) con un alto contenido en aluminio. Para ello, se utilizarán surfactantes neutros de cadena corta (C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub>) como la octilamina, decilamina y dodecilamina en la preparación de estos materiales. Se variarán las fuentes de aluminio utilizadas y diferentes parámetros de síntesis para observar su influencia en la obtención del producto final.
- Síntesis de materiales aluminosilicatos laminares con porosidad controlada en el rango de supermicroporo del tipo esmectitas dioctaédricas apiladas.
- Optimización de la capacidad de catión intercambiable y activación de estos materiales, introduciendo otros cationes (Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) a los tradicionalmente utilizados.
- Caracterización de los materiales sintetizados, calcinados e intercambiados catiónicamente mediante diferencias técnicas:
  - Análisis elemental para conocer la composición relativa de los diferentes elementos.
  - Difracción de Rayos X (XRD) que se realiza a bajos ángulos (0.6-13 °) para caracterizar los materiales micro-, mesoporosos.

- Fisisorción de N<sub>2</sub> y Ar haciendo especial hincapié en la obtención de las isothermas de adsorción-desorción a bajas presiones relativas donde se obtiene una mayor información sobre la microporosidad del material.
  - Determinación del grueso de pared del material, a partir de los datos obtenidos mediante XRD y fisisorción.
  - Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico (MAS NMR). Fundamentalmente, RMN de <sup>27</sup>Al para conocer el entorno del Al en el material preparado.
  - Análisis termogravimétrico (TGA) que permita conocer aproximadamente la eficacia de la extracción de surfactante.
- Aumentar la capacidad de adsorción de nitrógeno y la selectividad N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Para ello se estudiarán las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> de los materiales preparados que nos darán idea sobre la diferente capacidad de adsorción de un componente respecto del otro.
  - Correlaciones entre el tamaño de poro de los materiales, su composición química y los resultados de separación.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. G. Coe, *Access in Nanoporous Materials*, (1995)
- [2] I. Pápai, A. Goursot, F. Fajula, D. Plee and J. Weber, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12925 (1995)
- [3] A. Goursot, I. Pápai, V. Vasilyev and F. Fajula, in *A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, (L. Bonneviot and S. Kaliaguine, Eds.), Elsevier, Amsterdam, p.109 (1995)
- [4] A. Goursot, V. Vasilyev and A. Arbuznikov, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6420 (1997)
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992)
- [6] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
- [7] A. Corma, *Chemical Reviews*, **97**, 2382 (1997)

- [8] Y.Cesteros, P.Salagre, F.Medina and J.E.Sueiras, *Studies in Surface Science and Catalysis*, in press, 2001.
- [9] D. Trong On, S. M. J. Zaidi and S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**, 211 (1998)
- [10] D. Khushalani, A. Kuperman, G. A. Ozin, K. Tanaka, J. Garcés, M. M. Olken and N. Coombs, *Adv. Mater.*, **7**(10), 842 (1995)
- [11] Z. Luan, C. F. Cheng, W. Zhou and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1018 (1995)
- [12] K. M. Reddy and C. Song, *Catal. Lett.*, **36**, 103 (1996)
- [13] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu and G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2075 (1996)
- [14] Y.Cesteros, G.L.Haller, *Micropor.Mesopor.Mater.*, in press, (2000).
- [15] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker and O. H. Ellestad, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 61 (1994)
- [16] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865 (1995)
- [17] R. Mokaya and W. Jones, *J. Catal.*, **172**, 211 (1997)
- [18] L.Interrante, M.J.Hampden-Smith, "Chemistry of Advanced Materials: an overview", Ed. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [19] A.Alejandro, F.Medina, X.Rodriguez, P.Salagre, J.Sueiras, *J.Catal.* **188**, 311 (1999)
- [20] F.Medina, D.Tichit, B.Coq, A.Vaccari, N.T.Dung, *J.Catal.* **167**, 142 (1997).
- [21] J. Estellé. Tesis Doctoral. Universidad Rovira i Virgili, 1998.
- [22] R. Margalef. Tesis de Licenciatura. Universidad Rovira i Virgili, 1998.
- [23] R. Margalef-Català, P. Salagre, E. Fernandez, C. Claver. ; *Catal. Lett.* **60**, 121 (1999).
- [24] C. Claver, E. Fernández, R. Margalef-Català, F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, *J. Catal.* (en prensa).