



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

---

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS A BASE DE ZEOLITA  
SAPO-34 PARA LA PURIFICACIÓN DE BIOGÁS

# Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología*

*con la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Ing. Arnold Hernández Palomares



Santiago de Querétaro, Qro., México, 29 julio del 2019.



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade  
Coordinador de Posgrado  
PICYT – CIDETEQ  
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de Grado, del alumno **ARNOLD HERNÁNDEZ PALOMARES**, una vez leída y revisada la Tesis **“PREPARACIÓN DE MEMBRANAS A BASE DE ZEOLITA SAPO-34 PARA LA PURIFICACIÓN DE BIOGÁS”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestría en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de **INGENIERIA AMBIENTAL** durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 26 del mes de julio del año dos mil diecinueve.

Dra. Irma Robles Gutiérrez  
Presidente

Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González  
Secretario

M. en C. Jesús Cárdenas Mijangos  
Vocal

REALIZADO POR  
Ing. ARNOLD HERNÁNDEZ PALOMARES

DIRIGIDA POR  
Dr. FABRICIO ESPEJEL AYALA

## SINODALES

Dra. Irma Robles Gutiérrez  
Presidente

---

Firma

Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González  
Secretario

---

Firma

M. en C. Jesús Cárdenas Mijangos  
Vocal

---

Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno  
Suplente

---

Firma



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección**

**Dr. Fabricio Espejel Ayala**

## RESUMEN

---

Se ha demostrado que el carbón, gas natural y petróleo son agotables, además de la gran cantidad de contaminantes que se generan por su quema. Es por esto que se ha mostrado mayor atención a fuentes las energías alternativas. El biogás, generado a partir de residuos orgánicos es considerado una fuente de energía renovable. Se encuentra compuesto principalmente por metano ( $\text{CH}_4$ ) y otros gases como impurezas, donde, de estas, en mayor proporción se encuentra el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) el cual disminuye la capacidad energética del gas además de ser corrosivo en presencia de agua. Es por esto que se deben realizar tratamientos de purificación para poder utilizar este gas como combustible.

Existen diferentes técnicas para lograr obtener un biogás con composición comparable a la del gas natural. Se ha reportado que los tamices moleculares de silicoaluminofosfatos-34 (SAPO-34) son ideales para la separación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . Además, presentan capacidades sobresalientes, ya que cuentan con estabilidad térmica, mecánica y química, buena resistencia a la erosión y estabilidad a alta presiones.

En este trabajo se llevó a cabo la metodología experimental para preparar la zeolita SAPO-34 a partir de fuentes no convencionales. Para esto, se realizó un tratamiento a residuos de latas de aluminio y arena para la obtención de los precursores de aluminio y silicio respectivamente. Estos fueron utilizados en la síntesis hidrotermal a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  por 24 horas y, finalmente se obtuvo la zeolita SAPO-34. La formación del material se comprobó a partir de las técnicas de caracterización de SEM, EDS y DRX.

Una vez establecidos los parámetros para la síntesis de SAPO-34, se realizó la experimentación para la obtención de membranas sobre el interior de tubos de alúmina porosa. La caracterización de estas se llevó a cabo por SEM y EDS, por medio de los cuales se observó membranas con la morfología y composición típica.

Finalmente, se montaron las membranas en un dispositivo para realizar la prueba de separación de gases. Estas pruebas se llevaron a cabo por medio de corrientes de biogás proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales. La composición de las muestras, se analizaron por medio de cromatografía de gases. Los resultados mostraron un potencial para utilizar estas membranas en la purificación de biogás.

Por lo anterior, se obtuvo un indicio de que estos materiales sintetizados a partir de fuentes no convencionales, pueden ser competentes contra los sintetizados convencionalmente debido a la significativa disminución de costos en el método de síntesis.

## ABSTRACT

---

The carbon, natural gas and petroleum, are energy reserves today, but they are not infinite, in this way, it is necessary to find alternative energy sources. Biogas is mainly composed of methane ( $\text{CH}_4$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) is an impurity in greater proportion.  $\text{CO}_2$  must be removed because it reduces the energy capacity of the gas and is corrosive in the presence of water.

It has been reported that the molecular sieves of silicoaluminophosphate-34 (SAPO-34) are ideal for separating  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_4$  due to its superior thermal, mechanical and chemical stability, good resistance to erosion and stability at high pressures.

To obtain SAPO-34 zeolite, two stages were applied in the synthesis process: in the first, aluminum cans and sand were treated to obtain the aluminum and silicon precursors, respectively. In the second stage, the hydrothermal synthesis was carried out using the precursors obtained from the treatment of aluminum and sand cans. The conditions of the hydrothermal synthesis was at a temperature of  $200^\circ\text{C}$  for 24h.

The material obtained was analyzed by the techniques of SEM, EDS and XRD. With respect to the SEM analysis, the formation of SAPO-34 crystals with typical morphology and a diameter of around  $10\ \mu\text{m}$  was observed. These results show that from waste and economic materials, useful precursors can be obtained for the synthesis of functional materials such as SAPO-34 zeolite and, in the same way, reduce the cost in the production of the same.

Additionally, SAPO-34 membranes were prepared and evaluated in a gas separation device. The capacity of the membranes were analyzed in gas chromatography. A potential was observed to use these membranes in the purification of biogas.

## AGRADECIMIENTOS

A través de estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que con su aporte académico, científico y humano han colaborado en la realización de este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada y por el financiamiento a través del proyecto 247006 para la realización de este trabajo

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por las instalaciones y recursos necesarios que me permitieron cursar mis estudios de posgrado.

A mi tutor y director de tesis, el Dr. Fabricio Espejel Ayala, por su enseñanza, soporte y discusión crítica, además, por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo.

A mi amada esposa, Mayra Leticia Figueroa Magallón, por su apoyo incondicional, por brindarme la oportunidad de crecer a juntos, porque ahora todos mis logros tienen su nombre, por creer siempre en mí, por su amor que ha hecho mi vida diferente.

A mis padres Juan Hernández Martínez e Ignacia Adela Palomares Hernández, porque sus consejos siempre serán mis cimientos, y sus enseñanzas que siempre me impulsan hacia adelante.

A mis hermanos Juan Antonio, Jesús Roque, Selena Iveth y Bryan Hernández Palomares, por ser los mejores amigos, por enseñarme el valor del compañerismo, por su apoyo en todo momento.

A todos los que contribuyeron en mi formación académica, por haberme impartido sus conocimientos, por su paciencia y apoyo, que han hecho fácil lo difícil siendo mi guía en este trayecto tan importante.

A todas esas personas que de alguna forma u otra contribuyeron a que este sueño se hiciera realidad.

# Índice

<b>RESUMEN</b> .....	5
Índice de Figuras .....	10
Índice de Tablas .....	12
INTRODUCCIÓN .....	13
HIPÓTESIS .....	14
OBJETIVO GENERAL .....	14
OBJETIVOS PARTICULARES .....	14
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO .....	15
1.1. Contaminación atmosférica.....	15
1.1.1. Inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos en México.....	16
1.1.2. Energías renovables.....	17
1.1.2.1. Biogás.....	18
1.1.2.2. Métodos de purificación de biogás.....	20
1.1.2.3. Membranas poliméricas para la purificación de biogás .....	21
1.2. Zeolitas.....	22
1.2.1. Propiedades de las zeolitas .....	23
1.2.1.1. Zeolitas naturales.....	23
1.2.1.2. Zeolitas sintéticas .....	24
1.2.1.3. Rutas de Síntesis para la obtención de zeolitas .....	25
1.2.1.4. Proceso de síntesis utilizando materiales no convencionales .....	26
1.2.2. Proceso de síntesis de membranas zeolíticas .....	28
1.2.3. Zeolita SAPO-34.....	29
1.2.3.1. Rutas de síntesis alterativas para la zeolita SAPO-34.....	29
1.2.3.2. Aplicación de la zeolita SAPO-34.....	30
1.2.3.3. Aplicación de la zeolita SAPO-34 para separación de gases .....	30
CAPÍTULO 2: Metodología Experimental .....	32
2.1. Reactivos .....	32
2.2. Obtención de precursores .....	32
2.2.1. Obtención de precursor de Si .....	32
2.2.2. Obtención de precursor de Al.....	33

2.3.	Síntesis de SAPO-34 .....	33
2.3.1.	Síntesis de hidrotermal .....	34
2.3.2.	Secuencia de mezclado de precursores .....	34
2.3.3.	Secuencia Experimental para SAPO-34.....	35
2.4.	Síntesis de Membranas a base de SAPO-34.....	36
2.4.1.	Secuencia de síntesis de membranas a base de SAPO-34.....	38
2.5.	Caracterización fisicoquímica de materiales.....	38
2.5.1.	Determinación de fase cristalina .....	38
2.5.2.	Determinación de morfología y tamaño de partícula .....	38
2.5.3.	Análisis elemental .....	38
2.6.	Pruebas para la separación de gases CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	39
2.6.1.	Método cromatográfico.....	39
2.6.2.	Determinación de la separación de gases .....	40
2.6.3.	Evaluación de la Factibilidad Económica .....	40
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....		41
3.1.	Caracterización de precursores no convencionales .....	41
3.1.1.	Caracterización del precursor de Silicio.....	41
3.1.2.	Caracterización del precursor de Al .....	45
3.2.	Pruebas de síntesis de zeolita SAPO-34.....	47
3.2.1.	Caracterización por Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Elemental EDS.....	48
3.2.2.	Caracterización de la zeolita SAPO-34 .....	62
3.2.3.	Caracterización de membranas de zeolita SAPO-34.....	67
3.3.	Pruebas de separación de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	72
3.4.	Evaluación de la Factibilidad Económica en la síntesis de la zeolita SAPO-34 .....	75
CONCLUSIONES .....		80
PERSPECTIVAS .....		81
Referencias.....		82

## Índice de Figuras

Figura 1. Tendencia de las emisión de gases de efecto invernadero por contaminante, 1990-2015 (Ramírez Hernández , 2016). .....	16
Figura 2. Estructura de la producción de energía primaria (Rodríguez, 2015). .....	19
Figura 3. Síntesis de Zeolitas (Cundy C. S., 2003). .....	25
Figura 4. Estructura de SAPO-34 (Huang, 2015). .....	29
Figura 5. Obtención de Silicato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y $\text{SiO}_2$ como fuente de Si. ....	32
Figura 6. Obtención de $\text{Al}(\text{OH})_3$ como precursor de Al.....	33
Figura 7. Metodología experimental (SDA: agente director de estructura). .....	33
Figura 8. Etapas del método hidrotermal para la síntesis de zeolita SAPO-34. ....	34
Figura 9. Secuencia de mezclado de precursores para síntesis de SAPO-34. ....	34
Figura 10. Síntesis de membranas SAPO-34 por el método de sembrado. ....	37
Figura 11. Síntesis de membranas SAPO-34 por el método de crecimiento secundario. ....	37
Figura 12. Sistema experimental usado para la separación de gases. ....	39
Figura 13. Difractograma de Silicato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), obtenido a partir del tratamiento por Reactivo Fusión (1.5NaOH:1Arena, 550°C/4h).....	42
Figura 14. Difractograma de $\text{SiO}_2$ amorfo ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).....	43
Figura 15. Morfología de $\text{SiO}_2$ amorfo ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).....	44
Figura 16. Difractograma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ .....	45
Figura 17. Morfología de $\text{Al}(\text{OH})_3$ preparado en este trabajo.....	46
Figura 18. Caracterización por DRX de los experimentos 1C ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{NaAlO}_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Morfolina), 1B ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{NaAlO}_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 3M Morfolina), y 8B ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ... ..	49
Figura 19. Morfología de los Experimentos a) 1b y b) 1c. ....	50
Figura 20. Morfología de los Experimentos a) 5 y b) 7. ....	51
Figura 21. Mapeo elemental de Muestra del experimento. 7 a) Micrografía original, b) Fósforo, c) Silicio y d) Aluminio.....	52
Figura 22. Caracterización por DRX de los experimentos 2, 3A y 3B ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{NaAlO}_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M morfolina).....	53
Figura 23. Morfología de las muestras obtenidas de los experimentos: a) Experimento 2 y b) Experimento 3. ....	54
Figura 24. Difractogramas de los experimentos 5 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Morfolina), 9B ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Morfolina) y 14 (Réplica experimento 12).....	55
Figura 25. Morfología del experimento a)9A, b)9B, c)9C, d)9D.....	56
Figura 26. Difractograma del experimento 7 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 3M morfolina).....	57
Figura 27. Difractograma del experimento 9A (TEOS, $\text{AlCl}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Morfolina).....	58
Figura 28. Difractograma experimento 10A (TEOS, $\text{AlCl}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Dipropilamina) y 10B ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Dipropilamina) .....	59
Figura 29. Difractograma de los Experimentos 9D ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{NaAlO}_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Morfolina), 10C (TEOS, $\text{NaAlO}_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Dipropilamina) y 10D ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , $\text{NaAlO}_2$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2M Dipropilamina). .....	60
Figura 30. Morfología del experimento a)10b , b)10b, c)10c, d)10d.....	61

Figura 31. Difractogramas del experimento 12 y su réplica. ....	63
Figura 32. Morfología de los experimentos a) y b) Experimento 12 y c) y d) Experimento 13. ....	64
Figura 33. Mapeo de las muestras del experimento 15. a) Aluminio, b) Fósforo, c)Silicio.....	64
Figura 34.Mecanismo de sustitución de Silicio. a) Mecanismo 1, b) Mecanismo 2 (Martens, 1994). .....	66
Figura 35. Difractogramas de los Experimentos 15 (SiO <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Morfolina) y 16 (SiO <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Dipropilamina) y SAPO-34 comercial.....	67
Figura 36. Morfología de las muestras obtenidas en los experimentos a)15 (Morfolina) y b)16 (Dipropilamina).....	67
Figura 37. Membranas SAPO-34 en un tubo de alúmina sólido.....	68
Figura 38. Membrana de zeolita SAPO-34 en el material cerámico celular.....	68
Figura 39. Tamaño de cristal de a) Experimento 15 y b) Polvo de Membrana en cerámico celular. 69	
Figura 40. Crecimiento de membrana SAPO-34 en tubo de alúmina macroporoso. ....	70
Figura 41. Mapeo en sección transversal del tubo cubierto con SAPO-34. a) Distribución de Ca y b) Distribución de P.....	70
Figura 42. Mapeo elemental de la superficie de la membrana de SAPO-34 sobre alúmina. a) Distribución de Al, b) Distribución de Si, c) Distribución de P y d) Micrografía SEM. ....	71
Figura 43. Mapeo elemental del polvo resultante de la síntesis de SAPO-34 sobre alúmina. a) Distribución de Al, b) Distribución de Si, c) Distribución de P y d) Micrografía SEM. ....	71
Figura 44. Curva de calibración CO <sub>2</sub> . ....	72
Figura 45. Dispositivo para la separación de gases.....	73
Figura 46. Tubo de alúmina dentro del dispositivo utilizado para las pruebas de separación de gases. .....	73
Figura 47. Cromatograma de muestra de biogás de la PTAR del CIDETEQ. ....	74

## Índice de Tablas

Tabla 1. Descripción de los principales contaminantes atmosféricos (Morales, 2004). .....	15
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los tipos de energías renovables (Velilla, 2015). .....	17
Tabla 3. Composición del biogás de diferentes fuentes y del gas natural (Moreno, 2011). .....	19
Tabla 4. Técnicas para la purificación de biogás. ....	20
Tabla 5. Tipos de zeolitas naturales más populares y sus yacimientos en México (Ersin Polat, 2004). .....	24
Tabla 6. Tipos de zeolitas sintéticas y sus aplicaciones (Fajula, 2005). .....	24
Tabla 7. Zeolitas sintetizadas con materiales alternativos.....	27
Tabla 8. Secuencia Experimental (TEOS: tetraetil ortosilicato). .....	35
Tabla 9. Secuencia experimental para síntesis de membranas. ....	38
Tabla 10. Condiciones de análisis del CO <sub>2</sub> y CH <sub>4</sub> .....	40
Tabla 11. Análisis elemental de la arena (n: número de análisis). .....	41
Tabla 12. Composición elemental de SiO <sub>2</sub> amorfa.....	44
Tabla 13. Análisis elemental de Al(OH) <sub>3</sub> .....	46
Tabla 14. Estructura cristalina de los experimentos realizados (TEOS: tetraetil ortosilicato). .....	48
Tabla 16. Análisis Elemental EDS de las muestras obtenidas del experimento 5 y 7. (n=número de análisis) .....	51
Tabla 17. Materiales obtenidos y sus aplicaciones.....	62
Tabla 18. Análisis elemental realizado por la técnica de EDS de la zeolita SAPO-34 obtenida en el experimento 13.....	65
Tabla 19. Relación elemental de SAPO-34 obtenida a partir del experimento 13.....	65
Tabla 20. Composición elemental de la muestra de SAPO-34 sobre el material cerámico celular. .	69
Tabla 21. Composición del Biogás de la PTAR del CIDETEQ.....	72
Tabla 22. Experimentos para separación de gases. ....	74
Tabla 23. Precio de materia prima para obtener SiO <sub>2</sub> . ....	75
Tabla 24. Precio de materia prima para la obtención de 1 kg de SiO <sub>2</sub> . ....	76
Tabla 25. Costos operativos para 1Ton de sílice precipitada SILEX®.....	76
Tabla 26. Reactivos convencionales para Síntesis de SAPO-34.....	77
Tabla 27. Precio de materia prima para obtener Al(OH) <sub>3</sub> . ....	77
Tabla 28. Precio de materia prima para la obtención de 1 kg de Al(OH) <sub>3</sub> . ....	77
Tabla 29. Costos operativos para 1Ton de Al(OH) <sub>3</sub> referenciados con el proceso SILEX®.....	78
Tabla 30. Reactivos convencionales para Síntesis de SAPO-34.....	79

## INTRODUCCIÓN

El biogás producido a partir de residuos es considerado una fuente de energía renovable que puede utilizarse para generar energía y calor, así como combustible de vehículos. Además, puede utilizarse como materia prima para producir productos químicos y materiales (Congreso de la Unión, 2018). El biogás es una mezcla gaseosa formada principalmente de metano y dióxido de carbono, pero también contiene diversas impurezas como ácido sulfhídrico y siloxanos, entre otros (Petersson & Wellinger, 2009). La composición del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso.

La presencia de tales contaminantes constituye un problema debido a que son perjudiciales para los equipos de procesamiento de biogás provocando corrosión y emisiones de contaminantes. Es por esto que se requiere incluir métodos de purificación antes de utilizar el biogás. Debido a que el  $\text{CO}_2$  es un contaminante en mayor concentración, existen diferentes técnicas para el tratamiento de este. Un proceso físico que ha tomado gran importancia en este campo es la implementación de membranas ya que son fáciles de utilizar y poseen una gran selectividad (Morero & Gropelli, 2010). Se han fabricado membranas a base de zeolitas ya que estas cuentan con poros bien definidos los cuales les permiten funcionar como tamices moleculares.

Las zeolitas son materiales aluminosilicatos hidratados cristalinos microporosos de cationes alcalinos y alcalinotérreos, constituidos por tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  y  $\text{AlO}_4^{5-}$  unidos por oxígeno compartido (Gerrard, 2004).

Para el área de separación de gases, se han utilizado tanto zeolitas naturales, como sintéticas, pero estas últimas son las que han presentado un gran potencial para esta aplicación (Kosinov, 2016). La síntesis de zeolitas es un proceso donde es necesario el uso de diferentes reactivos que en su mayoría son de costo elevado, dependiendo de la zeolita de interés, estos costos se varían. Es por esto que se han reportado diferentes metodologías en las que se utilizan materiales no convencionales como residuos. Entre los materiales más utilizados son las cenizas volantes debido a su contenido de Si y Al. Para incluir las cenizas en la síntesis, se sustituyen las fuentes convencionales de Si y Al por las cenizas. Estas se ponen en contacto con soluciones alcalinas (principalmente soluciones de NaOH y KOH) para después, de un proceso hidrotermal, obtener un material zeolítico (Querol, 2002). Para este tipo de síntesis, también se han utilizado lodos residuales como los provenientes de la industria papelera (Wajima, 2006), escoria de cúpula y lodos de aluminio, obtenidos de procesos de fundición (Anuwattana, 227-232), desechos de porcelana (Wajima, Takaaki, 2007).

Cabe señalar que se ha reportado la síntesis de diferentes tipos de zeolitas con el mismo tipo de material alternativo. La zeolita SAPO-34, del grupo de los silicoaluminofosfatos, cuenta con propiedades como tamiz molecular por su tamaño de poro de 0.38nm, por lo que se ha presentado un gran potencial para la separación de mezclas de gases como  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (Carreon, 2008). Es por esto que en este trabajo se toma como buen candidato para la purificación de biogás. Del mismo modo, se plantea la metodología de la obtención de la misma a partir de fuentes no convencionales, utilizando residuos para la obtención de los precursores de aluminio y silicio, como se ha reportado para otro tipo de zeolitas.

## **HIPÓTESIS**

La membrana de zeolita SAPO-34, sintetizada con materiales alternativos a los convencionales, tendrá una permeabilidad y selectividad adecuadas que permitirán la separación de dióxido de carbono del metano, para al menos obtener una selectividad de 2, con la finalidad de purificar biogás con una composición típica.

## **OBJETIVO GENERAL**

Determinar las condiciones de síntesis para la preparación de membranas a base de la zeolita SAPO-34 con materiales alternativos a los convencionales para su utilización en la separación de mezclas CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> en biogás.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- ❖ Determinar las condiciones para el tratamiento de las materias primas alternativas para su utilización en la síntesis de SAPO-34 con base a la revisión bibliográfica y características fisicoquímicas.
- ❖ Seleccionar las materias primas alternativas para la síntesis de la zeolita SAPO-34 con base en una revisión bibliográfica y caracterización fisicoquímica.
- ❖ Conocer las condiciones óptimas de síntesis de la zeolita SAPO-34 utilizando materias primas alternativas seleccionadas con base en la caracterización fisicoquímica.
- ❖ Establecer las condiciones de preparación de una membrana a base de zeolita SAPO-34 que permita una permeabilidad y selectividad adecuadas para la separación de mezclas de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.
- ❖ Determinar las condiciones de operación de la membrana con corrientes simuladas de biogás compuestas con CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

## CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

### 1.1. Contaminación atmosférica

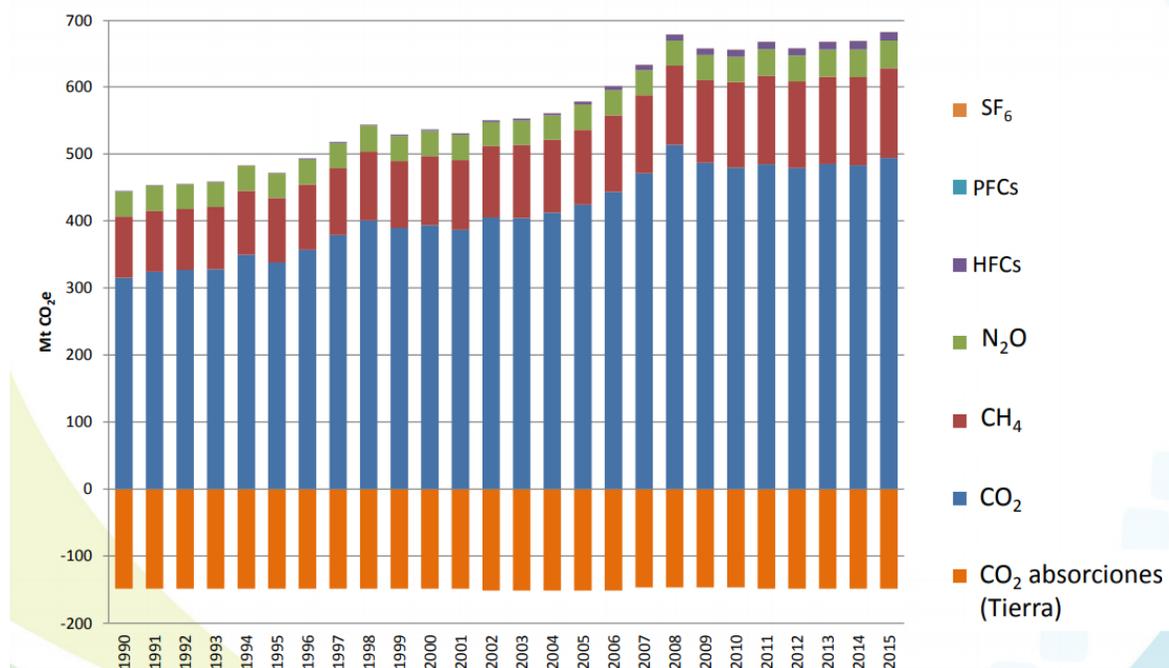
Los contaminantes atmosféricos detectados en ambientes urbanos provienen de diferentes fuentes como lo son: fuentes móviles, fuentes fijas, así como las fuentes de área y fuentes naturales. Estos a su vez se distinguen entre contaminantes primarios y secundarios. Los contaminantes atmosféricos se encuentran de diferentes tipos. Además, existen diferentes fuentes que producen estos compuestos químicos pero la principal fuente artificial es la quema de combustibles fósiles como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1. Descripción de los principales contaminantes atmosféricos (Morales, 2004).**

Contaminante	Fuente	Problemática
<b><math>CO_2</math>, <math>CO</math></b>	Combustión de gas natural, gas propano, gasolina, petróleo, queroseno, madera o carbón. Generadores de CO: automóviles, lanchas, motores a gasolina, cocinas, entre otros.	Son gases de efecto invernadero (GEI), que absorben y emiten radiación infrarroja en sus dos frecuencias de vibración activas en infrarrojos.
<b>Óxidos de nitrógeno (<math>NO_x</math>)</b>	Se producen por la quema de combustibles fósiles en el transporte y la industria.	Forman contaminantes secundarios generando el smog fotoquímico o niebla común en las grandes ciudades.
<b>Óxidos de azufre (<math>SO_x</math>)</b>	La principal fuente de emisión es la combustión del carbón que contiene azufre.	El $SO_2$ resultante de la combustión del azufre que se oxida a $H_2SO_4$ .
<b>Compuestos orgánicos volátiles (COV's)</b>	Se liberan por la quema de combustibles, como gasolina, madera, carbón o gas natural. También son liberados por disolventes, pinturas y otros productos de uso común.	A corto plazo pueden causar reacciones alérgicas o mareos; en exposiciones prolongadas se relacionan con lesiones neurológicas y otros efectos psiquiátricos como irritabilidad, falta de memoria, dificultad de concentración.
<b>Metano (<math>CH_4</math>)</b>	Se forma cuando la materia orgánica se descompone en condiciones de escasez de $O_2$ .	Es un GEI que aumenta la capacidad de retención del calor por la atmósfera.

### 1.1.1. Inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos en México

En México se realizan inventarios de emisiones de manera periódica con la finalidad de identificar los contaminantes y regular las principales fuentes emisoras mediante la aplicación de políticas de reducción de emisiones. Se considera que, en México, una de las principales fuentes de contaminación atmosférica, son los vehículos automotores. Estos emiten el 90% del CO, 45% de los NOx, el 20% del carbono negro y en CO<sub>2</sub>. También, contribuyen con 26.2% de las emisiones totales a nivel nacional (SEMARNAT, 2014). En la Figura 1 se presentan la tendencia de las emisiones de contaminantes de origen antropogénico durante el año los años 1990-2015.



**Figura 1. Tendencia de las emisión de gases de efecto invernadero por contaminante, 1990-2015 (Ramirez Hernández , 2016).**

Las emisiones que se muestran en la Figura 1 son los principales GEI los cuales absorben y emiten radiación dentro del rango infrarrojo. Otra de las fuentes que es importante considerar, es la generación de CH<sub>4</sub> a partir de desechos, producción de energía y agricultura. Los sectores con mayor contribución porcentual de emisiones de CH<sub>4</sub> en 2010 fueron las emisiones fugitivas por petróleo y gas natural con 45.9%; fermentación entérica con 22.8%; eliminación de desechos sólidos con 13.3%; tratamiento y eliminación de aguas residuales con 11.1%, y emisiones fugitivas por combustibles fósiles con 3.9% (Álvarez, 2010).

La elevada emisión de contaminantes ha impulsado la investigación sobre las energías alternativas que minimicen el empleo de combustibles fósiles, como fuentes energéticas como es el aprovechamiento de ciertos efluentes y residuos mencionados en el párrafo anterior.

### 1.1.2. Energías renovables

Se ha demostrado que el carbón, gas natural y petróleo son agotables, además de la gran cantidad de contaminantes que se generan por su quema. También se ha mostrado interés en fuentes de energía alternativa como las denominadas energías renovables o energías limpias. Estos tipos de energías se producen de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales (Casas, 2007). Entre las energías renovables se encuentran la eólica, geotérmica, hidroeléctrica, solar, la biomasa y los biocarburantes. Estos tipos de energías presentan diferentes características, ventajas y desventajas (Tabla 2).

**Tabla 2. Ventajas y desventajas de los tipos de energías renovables (Velilla, 2015).**

<b>Energía</b>	<b>Ventaja</b>	<b>Desventaja</b>
<b>Solar</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-No contamina.</li> <li>-Fuente inagotable de energía.</li> <li>-Variedad en uso de la fuente solar.</li> <li>-Facilidad de montaje de los paneles solares.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Alto costo de instalación.</li> <li>-Baja eficiencia de paneles.</li> <li>-Incapacidad en acumulación de energía.</li> </ul>
<b>Geotérmica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Su costo es bajo y no implica riesgos.</li> <li>-Los residuos que produce son mínimos.</li> <li>- Es totalmente funcional.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Emisión de ácido sulfhídrico y de CO<sub>2</sub>.</li> <li>-Posible contaminación de aguas próximas con sustancias como arsénico, amoníaco.</li> <li>- Contaminación térmica.</li> <li>- Deterioro del paisaje.</li> <li>- No se puede transportar</li> </ul>
<b>Hidroeléctrica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Energía limpia</li> <li>-De producción estable.</li> <li>-Flexible</li> <li>-Segura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La construcción de centrales hidráulicas afecta a la naturaleza.</li> <li>-Su puesta en marcha es cara y no es sencilla.</li> <li>- Reservas finitas.</li> </ul>
<b>Biogás</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Energía limpia</li> <li>-Instalada en propiedades rurales</li> <li>- La producción de residuos orgánicos se puede revertir</li> <li>- Permite la generación de fertilizantes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Sistema de almacenamiento es complejo y de alto valor.</li> <li>- Sistema de producción plantea altos costos.</li> <li>- Emisión de CO<sub>2</sub>.</li> </ul>
<b>Eólica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Energía limpia.</li> <li>- Generación de más puestos de trabajo que la convencional.</li> <li>- No es necesario importarla.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requiere espacios de mucha extensión.</li> <li>-Interferencias electromagnéticas producidas por las antenas.</li> </ul>

México cuenta con un gran potencial para la generación de energía a través de fuentes renovables. Por, por ejemplo, cuenta con altos niveles de insolación para la producción de energía solar, recursos hídricos para hidroelectricidad, zonas con intensos y constantes

vientos para la producción de energía eólica. Además, cuenta de grandes volúmenes de desperdicios orgánicos para la producción de biogás o biomasa.

De las energías renovables existentes, en México, la energía hidroeléctrica es la más explotada con un 75.41%, pero esto tan solo representa el 1.3% de la energía que se utiliza en el país (Rodríguez, 2015). En comparación con otros países, la generación de energía renovable en México es baja. Es por esto que se buscan nuevas propuestas tecnológicas para aumentar el aprovechamiento de estas.

#### **1.1.2.1. Biogás**

El biogás producido a partir de residuos es considerado una fuente de energía renovable que puede utilizarse para disminuir el uso de los combustibles fósiles en la producción de energía y calor. Además, también se puede utilizar como combustible de vehículos (Parra, 2013). El biogás rico en CH<sub>4</sub> puede reemplazar también al gas natural como materia prima para producir productos químicos y materiales. Uno de los principales métodos de producción de biogás es a través de la digestión anaerobia la cual ofrece ventajas significativas sobre otras formas de producción de bioenergía (Venandy, 2012).

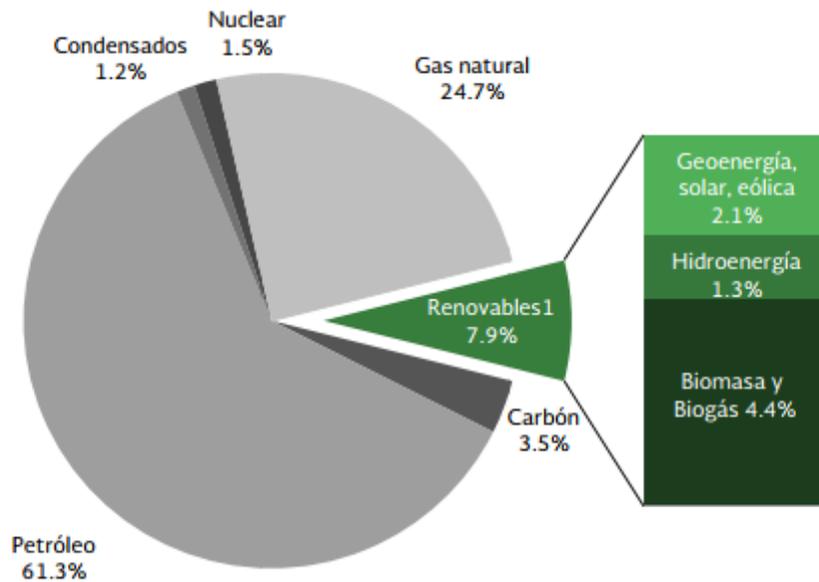
Existen diversas opciones para la utilización del biogás. Dentro de éstas destacan la producción de calor o vapor la cual es el uso más simple del biogás. Esto se puede lograr con los sistemas pequeños que pueden proporcionar la energía calórica para actividades básicas como cocinar y calentar agua (Moreno, 2011). Otro uso importante es para generar electricidad. Para esto existen sistemas combinados que producen electricidad y calor al mismo tiempo. Por ejemplo, las turbinas de gas se pueden utilizar para la producción de calor y energía, con una eficiencia comparable a los motores de encendido por chispa y con un bajo mantenimiento (Morero, 2010).

El biogás es una mezcla gaseosa formada principalmente de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, pero también contiene diversas impurezas. La composición del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso (Tabla 3). Cuando el biogás tiene un contenido de CH<sub>4</sub> superior al 45% es inflamable (Moreno, 2011).

**Tabla 3. Composición del biogás de diferentes fuentes y del gas natural (Moreno, 2011).**

Parámetro	Unidad	Gas de relleno sanitario	Biogás (biorreactor)	Gas natural del mar del norte	Gas natural de Alemania
Poder calorífico	MJ/Nm <sup>3</sup>	16	23	40	31.6
Densidad	Kg/Nm <sup>3</sup>	1.3	1.2	0.84	0.8
CH <sub>4</sub>	% vol	45(30-65)	63 (53-70)	87	81
Hidrocarburos	% vol	0	0	12	3.5
H <sub>2</sub>	% vol	0-3	0	0	-
CO	% vol	0	0	0	0
CO <sub>2</sub>	% vol	40 (15-50)	47 (30-50)	1.2	1
N <sub>2</sub>	% vol	15 (5-40)	0.2	0.3	14
O <sub>2</sub>	% vol	1 (0-5)	0	0	0
H <sub>2</sub> S	ppm	<100(0-500)	<100 (0-10 <sup>4</sup> )	1.5 (1-2)	-
NH <sub>3</sub>	ppm	5	<100	0	-
Cl <sub>2</sub> total	Mg/Nm <sup>3</sup>	20-200	0-5	0	-

El biogás y la biomasa hacen una aportación del 4.4% en la demanda energética, como se muestra en la Figura 2. Aunque este porcentaje es relativamente bajo, el biogás se considera como una fuente de energía renovable de gran importancia que contribuye a la sustitución de los combustibles provenientes del petróleo.



**Figura 2. Estructura de la producción de energía primaria (Rodríguez, 2015).**

Para aumentar la aportación a la demanda energética se considera de gran importancia la purificación del biogás con la finalidad de obtener un gas con ciertas características que sean similares a las del gas natural.

### 1.1.2.2. Métodos de purificación de biogás

Los principales componentes del biogás son el metano, aunque también contiene otros gases tales como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, entre otros. La presencia de tales gases ácidos constituye un problema ya que son perjudiciales para los equipos de procesamiento de biogás provocando corrosión y emisiones de contaminantes. Es por esto que se requiere incluir métodos de purificación antes de utilizar el biogás.

Las técnicas de purificación del biogás se implementan con la finalidad de remover la mayor cantidad de contaminantes. En la primera etapa se emplean procesos físicos simples con la finalidad de remover o reducir el condensado y las partículas. En la segunda etapa se pretende proporcionar un nivel de limpieza mayor. Es por esto que se emplean diferentes métodos que además incluyen a los tratamientos químicos (Morero, 2010).

Los métodos de purificación se implementan dependiendo del tipo de contaminante. En la Tabla 4 se muestran algunos métodos para la remoción de CO<sub>2</sub> ya que es de mayor proporción.

**Tabla 4. Técnicas para la purificación de biogás.**

<b>Método</b>	<b>Descripción del método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Limpieza con agua (Varnero, 2012).</b>	Remueve una significativa porción de los contaminantes del gas incluyendo el CO <sub>2</sub> .	Remueve gran parte de partículas.	Requiere gran potencia asociada con el bombeo y manejo de flujos.
<b>Lecho seco (Llaneza, 2010).</b>	El CO <sub>2</sub> es adsorbido y pasa una corriente de biogás a través de un material sólido.	Con materiales cerámicos se puede obtener una vida útil prolongada del material.	Afectado por la humedad, temperatura, presión y presencia de partículas.
<b>Absorción química (A., 1996).</b>	Formación de enlaces químicos reversibles. La regeneración del solvente comprende la ruptura de esos enlaces.	Selectividad y eficiencia.	Se requieren grandes volúmenes de solvente
<b>Separación criogénica (Viera., 2015).</b>	El CO <sub>2</sub> se condensa a bajas temperaturas y se produce CO <sub>2</sub> líquido.	Permite obtener CO <sub>2</sub> líquido de fácil transporte.	Alto consumo energético y muy costoso.
<b>Adsorción por oscilación de presión (PSA) (Siriwardane, 2003)</b>	El CO <sub>2</sub> se separa del biogás por adsorción a presión elevada. El material adsorbente se regenera disminuyendo la presión.	Capacidad: de 5000 a 200 000 m <sup>3</sup> Nm <sup>3</sup> /h. Tasa de recuperación de H <sub>2</sub> : 60 al 90 %	Requiere presiones elevadas.

**Tabla 4. Técnicas para la purificación de biogás. (Continuación).**

<b>Método</b>	<b>Descripción del método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Membranas (Lie, 2007).</b>	Tienen la forma de fibras huecas; están hechas de materiales que son permeables al CO <sub>2</sub> , agua y NH <sub>3</sub> .	Las membranas cerámicas tienen una vida prolongada y bajo consumo de energía.	La síntesis del material poroso es prolongada.
<b>Adsorción Física (Abatzoglou, 2008).</b>	El gas es comprimido y alimentado desde el fondo de una columna de lecho empacada y el agua presurizada es rociada desde la cima de la columna.	Se pueden separar eficientemente gases como CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S.	Alto consumo energético y generación de residuos.

De los métodos mencionados, el más utilizado es la adsorción física en donde el biogás es comprimido y alimentado desde el fondo de una columna de lecho empacada y el agua presurizada es rociada desde la cima de la columna. De esta forma se disuelve el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en agua y salen por el fondo de la torre. Aunque este proceso es el más común, se deben buscar alternativas más rentables y con menor producción de residuos.

### **1.1.2.3. Membranas poliméricas para la purificación de biogás**

Las membranas utilizadas se sintetizan con materiales formulados especialmente para separar selectivamente los diferentes contaminantes. Todas las membranas que se utilizan comúnmente presentan fragilidad y poros muy pequeños por lo que se requiere que el gas de entrada esté limpio de partículas (Fernandez, 2004).

Existen membranas poliméricas que se utilizan para esta misma aplicación, pero tienen la desventaja de que las altas presiones de CO<sub>2</sub> las plastifica y disminuyen su capacidad de separación. Es por esto que se ve la necesidad de implementar materiales con mayor resistencia mecánica (Hongqun Y. , 2008).

Existen diferentes factores que influyen en la implementación de membranas para el proceso de filtración de biogás. El criterio general para la evaluación en la separación por membrana es la permeabilidad, selectividad, presión de flujo, pérdida de CH<sub>4</sub> y la vida útil de la membrana (Yang, 2014).

La permeabilidad es la capacidad que tiene la membrana de permitirle a un flujo que lo atraviese sin alterar su estructura interna. En esta influyen los siguientes factores: velocidad de flujo del permeado a través de la membrana; área de la membrana; espesor de la capa selectiva de la membrana y, la fuerza motriz para la separación, es decir, la diferencia de presión a través de la membrana.

La selectividad de la membrana, es la que permitirá el paso de solo ciertas partículas o moléculas a través de ella. Para que esto suceda, la membrana debe tener un tamaño de poro

igual o menor a las moléculas que se quieren retener; además, la molécula debe tener carga opuesta a la carga de la membrana o carga neutra (Siriwardane, 2003).

La vida útil de la membrana dependerá del material con el que se sintetiza. Entre los materiales empleados se encuentran los polímeros, cerámicos y las estructuras de carbono. Las membranas poliméricas han sido las principales empleadas para las separaciones de gas debido a sus ventajas ya que son mucho más baratas que las membranas inorgánicas. Pueden fabricarse fácilmente en fibras huecas comercialmente viables o láminas planas que pueden procesarse en módulos de fibra hueca o enrollados en espiral y son fácilmente escalables.

Aunque las membranas poliméricas presentan ciertas ventajas, la investigación se encuentra en etapa de desarrollo ya que una de sus desventajas es que la presión afecta la estabilidad mecánica (Henis JM, 1983). En la Tabla 5 se muestran los diferentes materiales que se utilizan para la síntesis de membranas para la purificación de biogás.

**Tabla 5. Materiales usados para la purificación de biogás (Basu, 2009).**

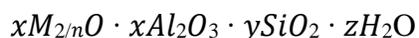
<b>Polímeros orgánicos</b>	<b>Materiales no poliméricos</b>
Polisufona (PSf), polietersulfona (PES)	Tamices moleculares de carbono (CMS)
Acetato de celulosa (CA) y triacetato de celulosa (CTA)	Carbón no poroso
Polimida (PI), Polietirimida (PEI)	Tamices moleculares
Poliaramida (PA)	Sílice ultramicroporoso amorfo
Policarbonato (PC)	Aleación de paladio
Óxido de polifenileno (PPO)	Perovskitas de conducción mixta
Polimetilpenteno (PMP)	
Polidimetilsiloxano (PDMS)	
Poliviniltrimetilsilano (PVTS)	

En la implementación de membranas para la purificación de biogás se busca que los materiales con los que se fabrican las mismas sean resistentes a la presión. Es por esto que las membranas poliméricas han sido remplazadas por otro tipo de materiales con mayor resistencia mecánica. Uno de los materiales que se muestran como candidatos prometedores son las zeolitas ya que estas poseen una gran resistencia mecánica y un tamaño de poro específico por lo que también son utilizadas como tamices moleculares.

## 1.2. Zeolitas

Las zeolitas son materiales aluminosilicatos hidratados cristalinos microporosos de cationes alcalinos y alcalinotérreos, constituidos por tetraedros de  $SiO_4^{4-}$  y  $AlO_4^{5-}$  unidos por oxígeno compartido (Gerrard, 2004). La estructura de las zeolitas está basada en una red tridimensional constituida por tetraedros con  $O^{2-}$ ;  $Si^{4+}$  y  $Al^{3+}$  en las posiciones centradas. La relación  $Si^{4+}/Al^{3+}$  de la estructura de cada zeolita determina la carga de la red. Cuantas más sustituciones de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  se produzcan, mayor será el exceso de carga negativa y más alta será la capacidad de intercambio iónico.

La fórmula empírica de las zeolitas es:



Donde  $M$  representa al ion intercambiable y  $n$  su estado de oxidación (Bacuñan, 2006). Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, además de la relación  $Si^{4+}/Al^{3+}$  originan los diferentes tipos de zeolitas las cuales poseen cavidades de diferentes tamaños que están conectadas entre sí por medio de canales y poros de alta área superficial específica (Ramírez, 2014). Cada átomo de Al que sustituye isomórficamente a uno de Si proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

Muchos tipos de estos materiales son minerales naturales, pero también existen las zeolitas sintéticas que, debido a la gran variedad, pueden utilizarse como adsorbentes, catalizadores y materiales de intercambio de iones que son más ampliamente utilizados en todo el mundo.

### **1.2.1. Propiedades de las zeolitas**

Además, las zeolitas cuentan con diferentes características físico-químicas como lo son su capacidad de intercambio iónico, adsorción, microporosidad, actividad, así como su capacidad para hidratarse y deshidratarse con facilidad (McBain, 1933). Estas propiedades pueden ser modificadas para proporcionar aplicaciones específicas en base a su ruta de síntesis. Las zeolitas cuentan con una estructura nanoporosa interconectada a través de canales y jaulas con alta área superficial específica, disponibilidad para ser modificada después de la síntesis y selectividad para tamaño y forma (P. B. Weisz, 1960). Para estas propiedades son excelentes candidatos para ser aplicados en la remediación del medio ambiente.

#### **1.2.1.1. Zeolitas naturales**

Las zeolitas naturales se producen naturalmente como minerales y se extraen ampliamente en muchas partes del mundo. Estas son formadas en su mayoría por actividad volcánicas en donde se lleva a cabo un proceso que involucra temperatura y presión asociando diferentes minerales. Cuando los volcanes entran en erupción, el magma fluye en forma de lava acompañada de gases, polvo y ceniza espesa. Cuando los volcanes se encuentran situados en zonas costeras, la lava y la ceniza expulsadas a menudo desembocan en el mar. Esto provoca que al llegar la lava al mar, entre en contacto con el agua y la sal reaccionando para formar sólidos cristalinos conocidos como zeolitas (M. de'Gennaro, 2000).

Los yacimientos de zeolitas se encuentran en diferentes partes del mundo principalmente entre zonas cercanas a volcanes activos o extintos. La mayor parte del suministro mundial se obtiene en Asia, Australia y Europa. Los Estados Unidos contribuyen en alrededor del uno por ciento (Moshoeshoe, 2017). En México se ha encontrado yacimientos de zeolitas de diferentes tipos como se muestra en la Tabla 6.

**Tabla 5. Tipos de zeolitas naturales más populares y sus yacimientos en México (Ersin Polat, 2004).**

<b>Zeolita natural</b>	<b>Tamaño de poro (Å)</b>	<b>Yacimiento en México</b>	<b>Grupo</b>
Clinoptilolita	3.9	Chihuahua, Hidalgo, Jalisco, Guerrero, Puebla.	Heulanditas
Chabazita	3.7	Baja California, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco.	Chabazitas
Erionita	3.6	Sonora, Guanajuato	Erionita
Heulandita	4	Baja California, Jalisco, Oaxaca, Sonora.	Heulanditas
Mordenita	2.9	Chihuahua, Guanajuato, Michoacán, Puebla.	Heulanditas
Analcima	2.6	Baja California, Jalisco.	Analcimas

### 1.2.1.2. Zeolitas sintéticas

Las zeolitas naturales raramente se encuentran en estado puro, aunque pueden sintetizarse de acuerdo a las características deseadas lo que genera un material con poros de tamaño regular. Dependiendo del tipo de zeolita, esta será capaz de retener diferentes compuestos o contaminantes (Cejka, 2005). Hasta octubre de 2012 se habían identificado 206 tipos de zeolitas según su estructura (IZA-SC, 2017). De estos, más de 40 son naturales y los restantes son sintéticos; sin embargo, solo unos cuantos tipos tienen valor práctico (Sherman, 1999). Los tipos de zeolitas sintéticas con mayor aplicación se muestran en la Tabla 7.

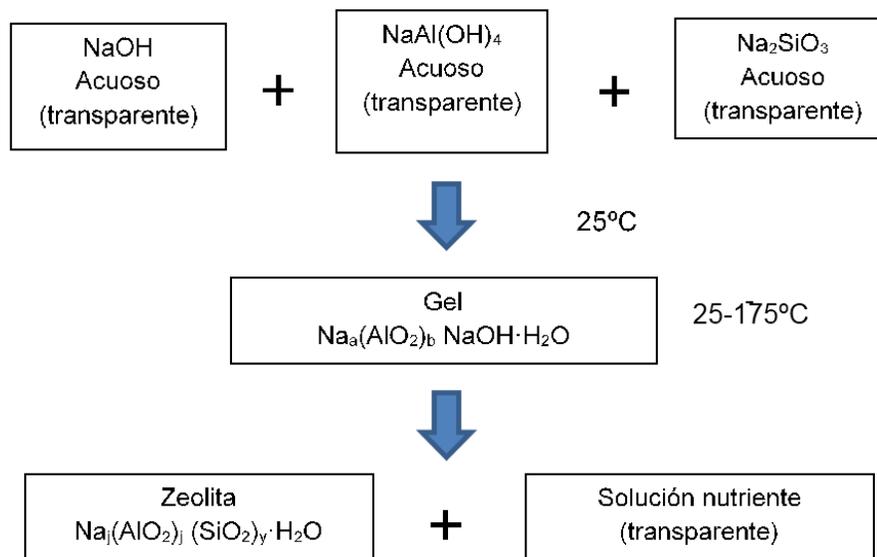
**Tabla 6. Tipos de zeolitas sintéticas y sus aplicaciones (Fajula, 2005).**

<b>Tipo de zeolita</b>	<b>Aplicación</b>
FAU (Y)	Reducción de NOx, acetilación.
Mordenita, ZSM-5	Hidroisomerización de alcanos ligeros, desparafinado, reducción de NOx, alquilación aromática y transalquilación, oligomerización de olefinas.
MFI (ZSM-5, TS-1)	Desparafinado, metanol a gasolina, metanol a olefinas y productos, desproporción de tolueno, aromatización, reducción de NOx, oxidaciones, hidratación, aminación, reordenamiento de Beckmann, ciclodimerización,
BEA (Beta)	Alquilación de benceno, alquilación alifática, acetilación, reacción Baeyer-Villiger, aditivo FCC, eterificación.
LTL (KL)	Aromatización de alcano.
MWW (MCM-22)	Alquilación de benceno
CHA (SAPO-34)	Metanol a olefina.
AEL (SAPO-11)	Hidroisomerización de alcanos de cadena larga, reordenamiento de Beckmann
TON (Theta-1, ZSM-22)	Hidroisomerización de alcanos de cadena larga.

El proceso de preparación de zeolitas es casi invariable mediante síntesis hidrotérmal la cual implica la acción del calor sobre una mezcla de reacción acuosa que se encuentra bajo una presión determinada. También se ha reportado la síntesis por método solvotérmal (Johnson, 2014).

Los primeros trabajos de síntesis se basaron en lo observado en la naturaleza. Estos trabajos obtuvieron resultados difíciles de fundamentar ya que no existían métodos de caracterización confiables. Los primeros estudios con base científica sólida fueron los de Richard Barrer y Robert Milton a finales de la década de 1940. Ellos utilizaron altas temperaturas en soluciones salinas con lo que descubrieron la primera zeolita sintética con una estructura KFI (Milton, 1989).

Para el proceso de síntesis, primero se seleccionan los componentes principales de la solución que comúnmente son NaOH, NaAl(OH)<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, como se muestra en la Figura 3. Estos reactivos son usualmente suministrados en forma de óxidos y son amorfos. La mezcla de reacción se calienta con temperaturas mayores a los 100 ° C en una autoclave sellada. Después de un periodo determinado el material amorfo se reemplaza por material cristalino que se recupera por filtración, lavado y secado (Cundy C. S., 2003).



**Figura 3. Síntesis de Zeolitas (Cundy C. S., 2003).**

### 1.2.1.3. Rutas de Síntesis para la obtención de zeolitas

Existen diferentes rutas de síntesis, pero la zeolitas sintéticas se han elaborado principalmente por métodos solvotérmicos y más generalmente hidrotérmicos que es donde el agua actúa como disolvente (Cundy C. , 2005). Este proceso consiste básicamente en la preparación de una disolución homogénea de los diferentes componentes del gel de síntesis, se realiza un proceso de envejecimiento que consiste en agitar la disolución un determinado tiempo que generalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente. Este proceso puede ayudar a orientar la cristalización hacia la estructura deseada, disminuir el tiempo de cristalización o favorecer la formación de partículas más pequeñas (USA Patente n° 5,340,562 , 1994). Una vez

trascendido el tiempo de envejecimiento, se coloca el gel en un reactor de acero inoxidable con una chaqueta de teflón, se cierra y se lleva a una estufa a la temperatura seleccionada y a la presión que se genere en el reactor por sí solo, este último paso es para propiciar la cristalización de la zeolita. Finalmente, trascurrido el tiempo de cristalización, se recupera el material por medio de filtración, lavado y secado (O'Hare, 2001).

Una variante de este método es el solvotermal, el cual se realiza con los mismo pasos, a diferencia que en este proceso no se utiliza agua como disolvente (Waltona, 2002).

Otro tipo de síntesis aplicado para zeolitas, es la síntesis asistida por microondas en donde la única variante a comparación del método hidrotermal, es que en este, la cristalización se lleva a cabo a partir del calentamiento inducido por microondas, este método presenta la ventaja de que reduce los tiempo de cristalización (Li Y., 2008).

#### **1.2.1.4. Proceso de síntesis utilizando materiales no convencionales**

Para la síntesis de zeolitas son necesarios precursores de silicio y aluminio, los precursores del catión de intercambio y la molécula orgánica como agente director de estructura (SDA, por sus siglas en inglés), difieren respecto a la zeolita a sintetizar. La síntesis de zeolitas es un proceso donde es necesario el uso de diferentes reactivos que en su mayoría son de costo elevado ya que se suelen utilizar precursores grado reactivo.

Se consideran materiales no convencionales, a las materias primas diferentes a los reportados, como lo son, los precursores grado reactivo. Las zeolitas se pueden sintetizar a partir del tratamiento de varios desechos industriales, estos son considerados como materiales no convencionales, ya que a partir de ellos se obtiene el aluminio o silicio necesario para formar parte de la estructura de la zeolita.

Entre los materiales más utilizados son las cenizas volantes debido a su contenido de Si y Al. Para incluir las cenizas en la síntesis, se sustituyen las fuentes convencionales de Si y Al por las cenizas. Estas se ponen en contacto con soluciones alcalinas (principalmente soluciones de NaOH y KOH) para después, de un proceso hidrotermal, obtener un material zeolítico (Querol, 2002).

Para este tipo de síntesis, también se han utilizado lodos residuales como los provenientes de la industria papelera (Wajima, 2006), escoria de cúpula y lodos de aluminio, obtenidos de procesos de fundición (Anuwattana, 227-232), desechos de porcelana (Wajima, Takaaki, 2007).

Cabe señalar que se ha reportado la síntesis de diferentes tipos de zeolitas con el mismo tipo de material alternativo. En la Tabla 8 se muestran estudios de síntesis con diferentes materiales no convencionales.

**Tabla 7. Zeolitas sintetizadas con materiales alternativos.**

<b>Zeolita sintética</b>	<b>Tipo de residuo y composición</b>	<b>Tamaño de poro (Å)</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Referencia</b>
<b>Zeolita W</b>	Ceniza volante, contenido de alúmina del 75%	195.1	Remoción de arsénico	(Medina, 2010)
<b>Zeolita K</b>	Ceniza volante. SiO <sub>2</sub> 60.2 % y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24.2 % en peso	8.5	Producción de biodiesel	(Y.T. Algoufi, 2014)
<b>Zeolita X</b>	Cenizas volantes, presencia de sodalita, mullita, cuarzo	-	Remoción de Mn.	(Belviso, 2014)
<b>Zeolita P</b>	Residuo de diatomita, SiO <sub>2</sub> : 35.9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 22.8% en peso, presencia de anorthita y gehlenit	-	Remoción de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> y PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	(Mioko Haga, 2006)
<b>Hidroxi-Sodalita</b>	Ceniza volante, SiO <sub>2</sub> (40-65%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25-40%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5-10%).	-	Remoción de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	(Henmi, 1987)
<b>Zeolita X, P y Hidroxi-Sodalita</b>	Caolín, SiO <sub>2</sub> (49.3%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.7%)	7.4-8.1	Soporte para catalizador	(Mondragon et al., 1990)
<b>Zeolita Na-X</b>	Ceniza volante, SiO <sub>2</sub> (55.4%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25.2%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4%)			(Shigemoto, Hayashi, & Miyaura, 1993)
<b>Phillipsita</b>	Ceniza volante, SiO <sub>2</sub> (26.76%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (52.39%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.45%)			(Park & Choi, 1995)
<b>Zeolita Na-X, P-X y sodalita</b>	Ceniza volante, SiO <sub>2</sub> (53.25%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (26.76%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.98%)	8, 12 y 13	Solventes de metales pesados	(Franus, Wdowin, & Franus, 2014)

La implementación de residuos para la síntesis de zeolitas sigue un patrón en donde siempre debe ser un residuo rico en silicio y aluminio. Como se observa, los principales residuos utilizados son las cenizas volantes de las cuales han obtenido diferentes tipos de zeolitas para diferentes aplicaciones. No obstante, se debe considerar que existen una gran variedad de residuos con contenido de silicio y aluminio. Con base en esto, existen diferentes tipos de zeolitas que se pueden sintetizar, además de las ya reportadas.

### 1.2.2. Proceso de síntesis de membranas zeolíticas

La investigación enfocada hacia las membranas zeolíticas ha demostrado que éstas tienen la capacidad de separar las moléculas de forma continua. Además, son consideradas como las únicas capaces de realizar separaciones en dimensiones de Å y que son estables tanto térmica como químicamente (Julbe, 2005).

Entre los diferentes tipos de membranas zeolíticas, uno de los casos más estudiados es el uso de membranas soportadas. Se han utilizado diversos soportes para su síntesis cuya forma, composición química, estructura porosa, microestructura, macroestructura y pretratamiento pueden influir considerablemente en las características de la membrana (Hongqun Y. , 2008).

El  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es por mucho el soporte más ampliamente estudiado, aunque también se encuentran otros materiales cerámicos como  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , SiC o mullita (Kondo, 1997). Los metales (esencialmente acero inoxidable, SS) también se consideran en gran parte debido a su precio más bajo y sellado más fácil (Bernal, 2001).

Los parámetros importantes que deben considerarse para la selección del soporte son: las resistencias térmicas y químicas a los medios de síntesis, al tratamiento térmico o a las condiciones de aplicación, así como la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el soporte y la capa de la zeolita. La rugosidad de la superficie también es un parámetro importante que influye en la calidad de la capa. Con el fin de promover una buena adhesión de la capa de membrana, los soportes se someten a diversos tratamientos de limpieza como lavados con agua, acetona, ácidos, bases que en algunos casos son asistidos con tratamiento ultrasónico. De esta manera se obtiene la eliminación de partículas sueltas, sales adsorbidas y compuestos orgánicos. Después de la limpieza, los soportes se pueden almacenar en agua para evitar la adsorción de compuestos orgánicos de la atmósfera (J.D.F.Ramsay, 2000).

Entre las diferentes rutas de síntesis para las membranas zeolíticas, se encuentran como las principales las siguientes:

*La cristalización directa in situ:* se ha reportado como la primera técnica utilizada en el desarrollo de membranas zeolíticas. Esta técnica se basa en la síntesis hidrotermal en donde la reacción se lleva a cabo por contacto directo del soporte con una solución precursora para dar paso al crecimiento de los cristales de la zeolita y así obtener una capa de ésta relativamente delgada en la superficie y/o en los poros del soporte poroso (Bruijn, 2003). Uno de los problemas más importantes con este método es el largo periodo de inducción y la nucleación homogénea que a menudo altera la calidad de la membrana; además, las composiciones de las soluciones precursoras para las membranas suelen ser diferentes a las que se utilizan para la síntesis de polvos (Bruijn, 2003).

*La siembra y el crecimiento secundario:* este método implica el crecimiento de una capa de cristales de siembra previamente nucleados y depositados en el soporte. Por lo tanto, esta síntesis se lleva a cabo en dos pasos: la síntesis de la semilla (suspensión de cristales coloidales) y el recubrimiento del soporte con las semillas para su posterior cristalización. La síntesis en dos pasos permite controlar los pasos de crecimiento y, en consecuencia, el tamaño, la homogeneidad y el rendimiento de la semilla (Motuzas, 2005).

### 1.2.3. Zeolita SAPO-34

La zeolita SAPO-34  $\{mR[Al_{17}P_{12}Si_7O_{12}](R = \text{morfolina})\}$  (silicoaluminofosfato) con una estructura tipo chabazita (CHA) tiene canales interconectados de 3 dimensiones con aberturas circulares de 8 anillos y un diámetro de poro de 0.38 nm como se observa en la Figura 4.

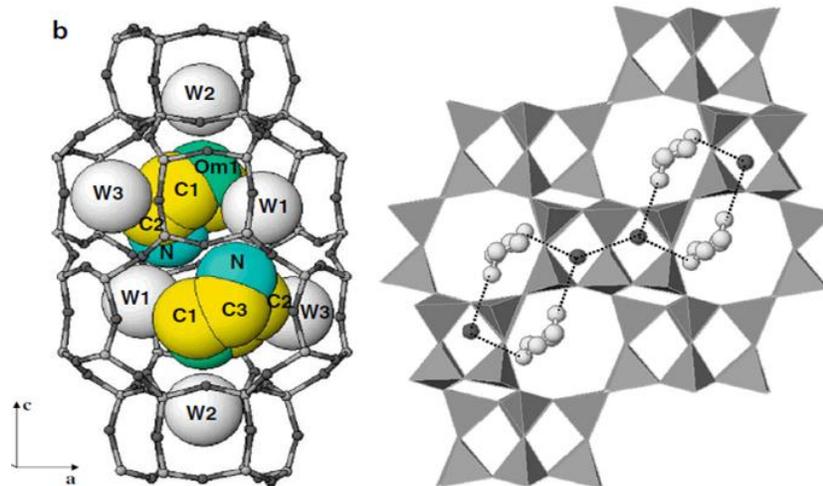


Figura 4. Estructura de SAPO-34 (Huang, 2015).

Esta zeolita pertenece a un grupo nuevo de zeolitas que son los metalofosfatos ( $AlPO_4$ , SAPO, MeAPO) (Chen, 2012). SAPO-34 puede catalizar muchas reacciones importantes de aplicación industrial. Por ejemplo, SAPO-34 tiene una alta selectividad para el etileno y el propano en el proceso MTO (Vora, 2009).

#### 1.2.3.1. Rutas de síntesis alternativas para la zeolita SAPO-34

La síntesis convencional de la zeolita SAPO-34 requiere de ciertas condiciones de síntesis, por ejemplo, temperaturas que van desde 170 - 200 °C por un determinado tiempo que va desde 24 hasta 120 hr, esto se lleva a cabo en una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón, además, requieren de una plantilla orgánica la cual dirige la ruta de ensamblaje y define el tamaño de poro, al término de la síntesis esta plantilla es eliminada por medio de combustión, lo cual libera gases peligrosos (Xu, 2007). Aunado a esto, los precursores convencionales y las plantillas orgánicas a utilizar son de costo elevado lo cual encarece el proceso de síntesis.

Con la intención de superar las desventajas de los procesos de preparación de zeolitas convencionales, se ha buscado rutas alternativas para sintetizar, esto implica el uso de vías y condiciones de reacción alternativas, mayor selectividad y reducción de desechos y emisiones y diseño de productos químicos eco compatibles con menor toxicidad y menor costo que las alternativas actuales (Trost, 1991).

Se ha realizado diferentes investigaciones sobre alternativas de síntesis para la zeolita SAPO-34. Se reportó el desarrollo de una ruta de síntesis en la que se recicla el licor madre que es el residuo obtenido después de la síntesis en el cual aún se encuentra cierta cantidad

de plantilla orgánica disuelta, después de dos reciclados del licor madre, se reportó una alta cristalinidad de SAPO-34 con alto rendimiento en la conversión de metanol a olefinas, en el tercer reciclado se observó una co-cristalización de SAPO-34 y SAPO-5, esto se atribuyó a que la zeolita SAPO-5 se obtuvo con menor concentración de plantilla orgánica (Xi & Sun, 2015).

Dado que este tipo de materiales siempre se han sintetizado en presencia de solvente, también se ha reportado la síntesis de SAPO-34 en completa ausencia de solvente (Jin & Sun, 2013). Los autores reportaron la síntesis de diferentes materiales pertenecientes a la familia de los silicoalunofosfatos (SAPO-34, SAPO-11, SAPO-20 y SAPO-43), aluminofosfatos (AIPO-11) y aluminofosfatos que contienen heteroátomos (M-APO-11 y M-SAPO-46; M= Co o Mg). Esta ruta de síntesis se llevó a cabo mediante la mezcla de los reactivos, seguida de la molienda mecánica y finalmente el calentamiento la mezcla en recipiente cerrado. Este proceso representa diferentes ventajas. Por ejemplo, la reducción significativa en la contaminación del agua y reducción de los residuos generados (Jin & Sun, 2013). En relación con la reducción de residuos a partir de la síntesis, también se han realizado estudios para la reducción en la cantidad de plantilla orgánica utilizada para la síntesis (Li & Wang, 2017).

Como se observa, las alternativas en la ruta de síntesis solo se han reportado la disminución de residuos y la disminución en el uso de plantillas orgánicas, pero no se han reportado estudios en los que se plantee la implementación de precursores de aluminio y silicio, alternativos a los convencionales.

### **1.3.3.2. Aplicación de la zeolita SAPO-34**

La zeolita SAPO-34 es uno de los materiales zeolíticos más investigados debido a sus diversas aplicaciones en áreas de la química y petroquímica, así como la separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Carreon, 2008), el almacenamiento termoquímico de calor (J.Jänchen, 2005) y la purificación de hidrógeno (Huang, 2015), entre otros. Estos materiales desempeñan un papel importante en la industria química debido a sus amplias aplicaciones en catálisis, separación química, intercambio de iones y en membranas (Davis, 2002). Además, es un catalizador excelente en el proceso de metanol a olefina (MTO) (Vora, 2009). En comparación con la zeolita ZSM-5, la zeolita SAPO-34 muestra la ventaja de una mayor selectividad hacia olefinas ligeras.

### **1.3.3.3. Aplicación de la zeolita SAPO-34 para separación de gases**

La zeolita SAPO-34 podría tener un gran potencial para la purificación de biogás debido a que muestra una gran capacidad en la separación de gases, específicamente en la separación de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Esto se atribuye a sus propiedades fisicoquímicas como el tamaño de poro (0.38 nm), el cual es similar al radio cinético de CH<sub>4</sub>. Esto permite el permeado del CO<sub>2</sub> que tiene un radio menor (Carreon, 2008).

Teniendo en cuenta una mayor permeabilidad de CO<sub>2</sub> y un tamaño favorable de poros cristalinos, las membranas de SAPO-34 son un buen candidato para la separación de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. La mayoría de las membranas de SAPO-34 estudiadas son de gran espesor

(típicamente > 5 mm), lo que sugiere un gran potencial para un mayor aumento de la permeabilidad de CO<sub>2</sub> (Huang, 2015).

La estructura cristalina de SAPO-34 se encontró que era térmicamente estable a temperaturas tan altas como 1000° C. Además, mostraron permeabilidad a distintos gases como el H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> en dos membranas de SAPO-34 a 50 °C con una presión de alimentación de 220 kPa y una presión de permeado de 101 kPa. Estas membranas mostraron permeabilidades de H<sub>2</sub> de 1.3-3.3×10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup>sPa; las permeabilidades de N<sub>2</sub> fueron de 1.5-5.2×10<sup>-8</sup> mol/m<sup>2</sup>sPa; y de CO<sub>2</sub> de 6.4-8.9×10<sup>-8</sup> mol/m<sup>2</sup>sPa (Sodeifian, 2019).

**Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2017, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2015.**

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se realizaron una serie de experimentos para la obtención de la zeolita SAPO-34 a partir de fuentes no convencionales. Además, a partir de ésta se realizaron experimentos de síntesis para hacer crecer membranas de esta zeolita para su aplicación en separación de gases.

En primer lugar, se establecieron las condiciones experimentales para la obtención sílice amorfa como precursor de silicio. En trabajos realizados anteriormente en el grupo de trabajo, se había descrito la metodología para la obtención de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a partir de tratamiento básico de residuos ricos en silicio. Una vez obtenido este material, se realizó un tratamiento de neutralización para la obtención de  $\text{SiO}_2$  amorfo el cual funcionó como un excelente precursor de silicio para la síntesis de SAPO-34.

Por otro lado, también fue posible obtener el precursor de aluminio a partir de fuentes no convencionales. Del mismo modo, en el grupo de trabajo, se habían realizado trabajos en donde a partir de la disolución de latas de aluminio en medios alcalinos, este funcionaría para proporcionar el aluminio necesario para la síntesis de zeolitas tipo A, X y P. Ahora para el presente trabajo, se realizó un tratamiento adicional a estas soluciones, con el cual se obtuvo  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , un precursor adecuado para la obtención de SAPO-34.

El una vez alcanzado el objetivo de sintetizar SAPO-34 a partir de fuentes no convencionales, se realizaron experimentos para la validación del método de síntesis, además de utilizar diferentes SDA. Con base a esto, se realizaron experimentos para la síntesis de membranas a base de esta zeolita. Se lograron obtener membranas depositadas en diferentes sustratos cerámicos.

Dado que el objetivo principal de la obtención de estos materiales, era realizar pruebas para la purificación de biogás, finalmente se realizaron experimentos para tener la prueba de concepto. Con base a los resultados obtenidos, no se fue posible determinar la selectividad en la separación de los gases, pero los resultados obtenidos fueron favorables debido a que las membranas presentaron cierta capacidad para la separación de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , es por esto que aunque la hipótesis no se pudo comprobar, no se descarta la posibilidad de alcanzar una selectividad superior a la planteada en este proyecto.

En cuanto a la evaluación económica realizada, el costo final de los precursores producidos a partir de materiales no convencionales, resultaron ser más baratos que los que se utilizan convencionalmente para la síntesis de SAPO-34. En este sentido, el material obtenido en este proyecto es competitivo económicamente con lo que existe en el mercado.

Aunque no fue posible determinar la eficiencia del material en cuanto a la separación de gases, no se descarta la posibilidad de que este pueda presentar la permeabilidad y selectividad necesaria para realizar la purificación de biogás con una composición típica.

## PERSPECTIVAS

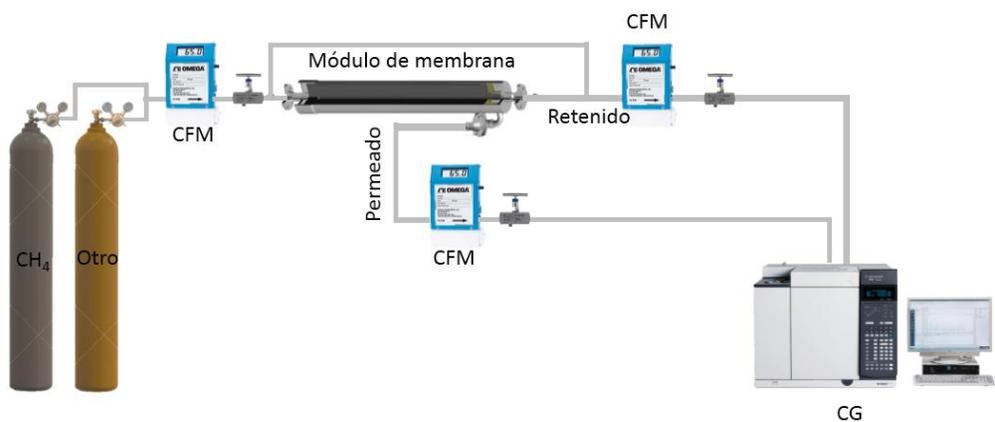
En este trabajo se demostró la factibilidad técnica para sintetizar una zeolita SAPO-34 la cual, aún tiene un gran potencial que se tiene que explorar.

Se puede trabajar en la preparación de los precursores para la adecuación hasta obtener un material de mayor pureza lo que beneficiaría en la síntesis de la zeolita SAPO-34. También podrían funcionar para la obtención de una gran variedad de materiales de este tipo.

En cuanto a la síntesis de SAPO-34, aún existe trabajo que realizar por ejemplo, se podría modificar el tamaño de partícula, para aumentar el área superficial y así poder aplicar esta metodología para la obtención de membranas con mayor área de contacto.

Del mismo modo, los experimentos realizados para la separación de gases aún tienen mucho trabajo por delante debido a que, si se considera que la síntesis de estos materiales a partir de fuentes no convencionales no ha sido reportada, al demostrar que estos materiales tienen la misma funcionalidad que los materiales sintetizados convencionalmente, este trabajo destacaría en cuanto a innovación.

Como trabajo a futuro se puede realizar la construcción del sistema para realizar pruebas de permeabilidad, selectividad y separación de los gases (Figura 48) utilizando las membranas SAPO-34. Se puede realizar pruebas para la separación de diferentes mezclas de gases como  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ , una vez conocida la capacidad de las membranas para la separación de estos gases, se podría aplicar este sistema para tratar una corriente de biogás real.



**Figura 48. Sistema para evaluar la separación de gases. CFM: Controlador de flujo másico, GC: cromatógrafo de gases.**

## Referencias

- Lok, B. (Crystalline Silicoaluminophosphates). *USA Patente nº 4,440,871*.
- A., L. A. (1996). Tecnologías para el aprovechamiento del gas producido por la digestión anaeróbica de la materia orgánica. *Agronomía Colombiana*, 2357-3732.
- Abatzoglou, N. (2008). A review of biogas purification processes. *BioFPR*, 42-71.
- Aghaei, E. (2015). Effect of crystallization time on properties and catalytic performance of nanostructured SAPO-34 molecular sieve synthesized at high temperatures for conversion of methanol to light olefins. *Powder Technology*, 358-370.
- Álvarez, L. A. (2010). *Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990-2010*. México: SEMARNAT.
- Anuwattana, R. (227-232). Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from cupola slag and aluminum sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.
- Ashtekar, S. (1994). Small-Pore Molecular Sieves SAPO-34 and SAPO-44 with Chabazite Structure: A Study of Silicon Incorporation. *J. Phys. Chem.* , 4878-4883.
- Bacuñan, C. (2006). Zeolitas y su uso en las diferentes ramas de la industria. *CIMTEC*, 1-4.
- Basso, A. (2007). *Producción Conjunta de Silicato de Sodio y Derivados*. Córdoba: Universidad Nacional de Córdoba .
- Basso, Andrés Santiago. (2007). *Producción Conjunta de Silicato de Sodio y sus Derivados*. España: Universidad Nacional de Córdoba.
- Basu, S. (2009). Membrane-based technologies for biogas separations. *Chemical Society Reviews*, 750-768.
- Belviso, C. (2014). Removal of Mn from aqueous solution using fly ash and its hydrothermal synthetic zeolite. *Journal of Environmental Management*, 16-22.
- Bernal, M. P. (2001). Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth. *Catalysis Today*, 101-107.
- Bruijn, F. d. (2003). Influence of the support layer on the flux limitation in pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 141-156.
- Cambon, O. (1993). Controlled Dissolution of Crystals: Application to Berlinite ( $\alpha$  AlPO<sub>4</sub>), a Piezoelectric Material. *Journal of Solid State Chemistry*, 240-252.
- Carreon, M. A. (2008). Alumina-Supported SAPO-34 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *JACS*, 5412-5413.

- Casas, J. M. (2007). *Educación Ambiental*. San Vicente: Club Universidad .
- Cejka, J. (2005). *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. Prague, Czech Republic: ELSEVIER.
- Chen, D. (2012). A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239–250.
- Chun, Y. (1997). States of aluminum in zeolite  $\beta$  and influence of acidic or basic medium. *Zeolites*, 404-410.
- Cundy, C. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1-78.
- Cundy, C. S. (2003). The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev*, 663–701.
- Cundy, Colin S. (2003). The hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.*, 663-701.
- Davis, M. E. (2002). Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* , 813-821.
- Ehab A., A. (2018). Synthesis of zeolite nanostructures from waste aluminum cans for efficient removal of malachite green dye from aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*, 72-82.
- Ersin Polat, M. K. (2004). USE OF NATURAL ZEOLITE (CLINOPTILOLITE) IN AGRICULTURE. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research* , 183-189.
- Espejel, F. (2011). *Síntesis de Zeolitas a partir de Jales Mineros para la Remoción de Metales presentes en Agua*. México: UNAM.
- Fajula, F. D. (2005). Introduction to molecular sieves: trends of evolution of the zeolite community. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1-12.
- Fernandez, E. (2004). *Procedimiento para la purificación de biogás*. Cuba: Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría.
- Friedman, M. (Julio de 2018). *The Inflation Calculator*. Obtenido de The Inflation Calculator: <https://westegg.com/inflation/>
- Gerrard, L. H. (2004). STRUCTURE AND ION EXCHANGE PROPERTIES OF THE NATURAL ZEOLITES EDINGTONITE AND GOOSECREEKITE. . *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1341-1348.
- Ghavipour, M. (2016). Investigating the mixing sequence and the Si content in SAPO-34 synthesis for selective conversion of methanol to light olefins using morpholine &/ TEAOH templates. *RSC Advances*, 17583–17594.

- Guerrero Fajardo, C. (2008). Sol-gel synthesis of iron catalysers supported on silica and titanium for selectively oxidising methane to formaldehyde. *Ingeniería e Investigación*.
- Guth, F. (1990). *USA Patente nº US5096684A*.
- Henis JM, T. M. (1983). The developing technology of gas separating membranes. *Science*, 7-11.
- Hiyoshi, N. (2012). Nanocrystalline sodalite: Preparation and application to epoxidation of 2-cyclohexen-1-one with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A: General*, 164-169.
- Hongqun, Y. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 14-27.
- Hongqun, Y. (2008). Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 14-27.
- Huang, Y. (2015). Growth of High-Quality, Thickness-Reduced Zeolite Membranes towards N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Using High-Aspect-Ratio Seeds. *Membranes*, 10993 –10997.
- Idamayanti, D. (2019). Improvement of erosion resistance of alumina-phosphate ceramic coating on mild steel by SiC addition. *Materials Science and Engineering*, 1-10.
- IZA-SC, D. (2017).
- J.D.F.Ramsay, S. (2000). Zeolite Membranes. *Membrane Science and Technology*, 373-395.
- J.Jänchen. (2005). Calorimetric investigation on zeolites, AlPO<sub>4</sub>'s and CaCl<sub>2</sub> impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat. *Thermochimica Acta*, 37-41.
- Jin, Y., & Sun, Q. (2013). Solvent-Free Synthesis of Silicoaluminophosphate Zeolites. *Angewandte*, 9342 –9345.
- Johnson, E. (2014). Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, 215-221.
- Julbe, A. (2005). Zeolite membranes - A short overview. *Studies in Surface Science and Catalysis* 157, 135-160.
- Khajavi, S. (2010). Application of a sodalite membrane reactor in esterification—Coupling reaction and separation. *Catalysis Today*, 132-139.
- Khajavi, Sheida. (2009). Application of hydroxy sodalite films as novel water selective membranes. *Journal of Membrane Science*, 153-160.
- Khoo, D. (2013). Ionothermal approach for synthesizing AlPO-5 with hexagonal thin-plate morphology influenced by various parameters at ambient pressure. *Solid State Sciences*, 63-69.

- Kondo, M. (1997). Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane. *Journal of Membrane Science*, 133-141.
- Kosinov, N. (2016). Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 65-79.
- Lertjiamratn, K. (2010). Modification of acid properties and catalytic properties of AlPO<sub>4</sub> by hydrothermal pretreatment for methanol dehydration to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 119-123.
- Li, M., & Wang, Y. (2017). Solvent-free synthesis of SAPO-34 nanocrystals with reduced template consumption for methanol-to-olefins process. *Applied Catalysis A: General*, 203–211.
- Li, S. (2008). SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations: Effect of Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310-317.
- Li, Y. (2008). Microwave synthesis of zeolite membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 3-17.
- Lie, J. A. (2007). Optimization of a membrane process for CO<sub>2</sub> capture in the steelmaking industry. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 309-317.
- Llaneza, H. (2010). Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás. *PSE PROBIOGAS*, 1-38.
- M. de'Gennaro, P. C. (2000). Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 17–35.
- Madani, A. (1990). Silicon-29 and aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: influence of thermal preactivation. *J. Phys. Chem.*, 760-765.
- Martens, J. (1994). Crystalline Microporous Phosphates: a Family of Versatile Catalysts and Adsorbents. *Advanced Zeolite Science and Applications*, 653-685.
- McBain, J. W. (1933). The Sorption of Gases and Vapours by Solids. *J. Phys. Chem*, 149–150.
- Medina, A. (2010). Fly ash from a Mexican mineral coal. II. Source of W zeolite and its effectiveness in arsenic (V) adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 91–104.
- Milton, R. M. (1989). Molecular Sieve Science and Technology. *ACS Publications*, 1-10.
- Mioko Haga, T. W. (2006). Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 244–252.
- Moini, A. (2015). *USA Patente nº US 9,174,849 B2*.

- Morales, E. M. (2004). Contaminación atmosférica. ISBN8484273245, 9788484273240, 13.
- Moreno, M. T. (2011). *Manual de Biogás*. Santiago de Chile.
- Morero, B. (2010). Revisión de las principales tecnologías de purificación de biogás. *Ciencia y Tecnología 10*, 187-201.
- Moshoeshoe, M. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, 196-221.
- Motuzas, J. (2005). Rapid synthesis of silicalite-1 seeds by microwave assisted hydrothermal treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73-83.
- O'Hare, D. (2001). Hydrothermal Synthesis. En K. Buschow, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)* (págs. 3989-3992). Pergamon: Elsevier.
- O'Young,, C.-L. (1994). USA Patente nº 5,340,562 .
- P. B. Weisz, V. J. (1960). INTRACRYSTALLINE AND MOLECULAR-SHAPE-SELECTIVE CATALYSIS BY ZEOLITE SALTS. *J. Phys. Chem*, 382–382.
- Pacheco, G. (1992). Preparación de silicato de sodio a partir de arenas mexicanas. *BOL. SOC. ESP. CERA M. VIDR.*, 131-133 .
- Parra, M. I. (2013). *Estimación del potencial de producción de biogás en la región de los Ríos y su evaluación económica a partir de residuos urbanos y agroindustriales*. CHILE: Universidad Austral de Chile.
- Perazzo, A. (1919). *La fabricación del silicato de sodio: su obtención con productos nacionales*. Argentina: Universidad de Buenos Aires.
- Peyman, E. (2011). Effect of Synthesis Parameters on Phase Purity, Crystallinity and Particle Size of SAPO-34. *Iran. J. Chem. Chem. Eng*, 29-36.
- Poshusta, J. C. (1998). Synthesis and Permeation Properties of SAPO-34 Tubular Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3924-3929.
- Querol, X. (2002). Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* , 413 – 423.
- Ramírez Hernández , F. (2016). *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero*. México.: Insitituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
- Ramírez Zamora, R. (2016). Optimisation and analysis of the synthesis of a cellular glass-ceramic produced from water purification sludge and clay. *Applied Clay Science*, 232-238.

- Ramírez, A. M. (2014). Synthesis of Nanoporous Materials and Their Functionalization for Environmental Applications. *Materials Science Forum*, 5-23.
- ratio, S.-3. m. (2008). SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations: Effect of Si/Al ratio. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310-317.
- Rodríguez, L. B. (2015). *Balance Nacional de Energía*. México: Secretaría de Energía.
- SEMARNAT. (2014). "Elaboración del Inventario Nacional de Emisiones de Fuentes Móviles para México 2013 y proyección 2030 mediante el uso del modelo Motor Vehicle Emission Simulator (MOVES). México: Coordinación General de Contaminación y Salud Ambiental.
- Sherman, J. D. (1999). Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 3471–3478.
- Silva Martínez, S. (2005). Recycling of aluminum to produce green energy. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 237–243.
- Siriwardane, R. V. (2003). Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> on Natural Zeolites. *Energy & Fuels*, 571–576.
- Sodeifian, G. (2019). Polyurethane-SAPO-34 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 322-334.
- Trinh, T. (2006). Mechanism of Oligomerization Reactions of Silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 23099-23106.
- Trost, B. (1991). The atom economy—a search for synthetic efficiency. *Science*, 1471-1477.
- Varnero., M. T. (2012). Tecnologías disponibles para la Purificación de Biogás usado en la Generación Eléctrica. *Información Tecnológica*, 31-40.
- Velilla, J. P. (2015). *Sistemas de Energías Renovables*. España: Paraninfo.
- Venandy, C. A. (2012). *PRODUCCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DEL BAGAZO CERVECERO*. Chile: UNIVERSIDAD DE CHILE.
- Viera., L. O. (2015). Principales métodos para la desulfuración del biogás. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 1680-0338.
- Vora, B. (2009). Various routes to methane utilization—SAPO-34 catalysis offers the best option. *Catalysis Today*, 77-83.
- Wajima, T. (2006). Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 244-252.

- Wajima, Takaaki. (2007). Synthesis of zeolitic material from waste porcelain at low temperature via two step alkali conversion. *Ceramics International*, 1269-1274.
- Waltona , R. (2002). Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *The Royal Society of Chemistry*, 230–238.
- Wenyan , L. (2013). Preparation of a hierarchically porous AlPO<sub>4</sub> monolith via an epoxide-mediated sol–gel process accompanied by phase separation. *Science and Technology of Advanced Materials*, 1-7.
- Xi, D., & Sun, Q. (2015). Recyclable Synthesis of Hierarchical Zeolite SAPO-34 with Excellent MTO Catalytic Performance. *The Royal Society of Chemistry*.
- Xu, R. (2007). *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure*. Asia: John Wiley.
- Xu, Ruren. (2007). *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. China: John Wiley & Sons.
- Y.T. Algoufi, B. H. (2014). Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over K-zeolite derived from coal fly ash. *Fuel Processing Technology*, 5-11.
- Yang, L. (2014). Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1133-1152.