



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

c i d e t e q

SÍNTESIS DE ZEOLITA SAPO-34 A PARTIR DE RESIDUOS
Y SU EVALUACIÓN EN LA PERMEABILIDAD Y
SELECTIVIDAD DE CO₂/CH₄

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

Doctor en Ciencia y Tecnología
con la Especialidad de Ingeniería Ambiental

Presenta

M. C. Arnold Hernández Palomares

Director de Tesis

Dr. Fabricio Espejel Ayala



Pedro Escobedo, Qro., México, 31 de agosto 2023.



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

Dr. Fabricio Espejel Ayala

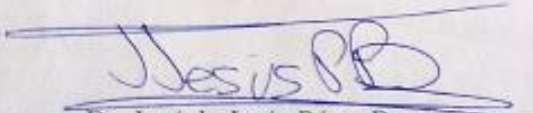


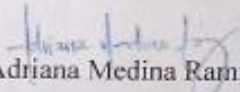
CIENCIA Y TECNOLOGÍA


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

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial del alumno **ARNOLD HERNÁNDEZ PALOMARES**, una vez leída y revisada la Tesis “**SÍNTESIS DE ZEOLITA SAPO-34 A PARTIR DE RESIDUOS Y SU EVALUACIÓN EN LA PERMEABILIDAD Y SELECTIVIDAD DE CO₂/CH₄**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Doctorado en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste, firmó la presente el 3 día del mes de agosto del año 2023.


Dr. José de Jesús Pérez Bueno


Dra. Adriana Medina Ramírez


Dra. Irma Robles Gutiérrez



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Director 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 **“SÍNTESIS DE ZEOLITA SAPO-34 A PARTIR DE RESIDUOS Y SU EVALUACIÓN EN LA PERMEABILIDAD Y SELECTIVIDAD DE CO₂/CH₄”**, aceptamos que la referida tesis revisada sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología con especialidad en INGENIERÍA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste, firmó la presente el 17 día del mes de agosto del año 2023.

Dra. Brenda Cecilia Alcantar Vázquez
Presidenta

Dra. Yadira Guadalupe Maldonado
Secretaria

Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Vocal

Dra. Erika Bustos Bustos
Vocal

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez
Vocal

Resumen

La zeolita SAPO-34 perteneciente a la familia de los silicoaluminofosfatos, tiene una estructura tipo Chabasita (CHA) compuesta por átomos de silicio, aluminio, fósforo y oxígeno. Esta zeolita presenta poros de tamaño uniforme de dimensiones moleculares (0.38nm) que ha sido ampliamente utilizada en la separación de CO₂/CH₄. La alta permeabilidad y selectividad de las membranas SAPO-34 está ligada principalmente a crear membranas continuas libres de defectos. Para esto se ha observado que tanto los precursores como el soporte tienen un efecto significativo en estas propiedades. En el presente trabajo se estudió la obtención de SAPO-34 desde la preparación de Al(OH)₃ y SiO₂ como fuentes de aluminio y silicio a partir de la valorización de residuos. Se analizó el efecto de la incorporación *in situ* de cationes alcalinos Li⁺ y Na⁺ para determinar el efecto de la concentración de estos cationes en la cristalización de SAPO-34. Finalmente, se evaluó el crecimiento de SAPO-34 en diferentes soportes como pumita, malla 500 de acero inoxidable y pastillas de zeolita que fueron caracterizadas para determinar su permeabilidad y selectividad de CO₂/CH₄. Se obtuvo una permeabilidad de 5.4×10^{-7} mol/m²sPa y una selectividad del CO₂ de 47.55 al evaluar SAPO-34 soportado en Malla 500. Las muestras de Pumita/SAPO-34 mostraron una permeabilidad de 4.28×10^{-6} mol/m²sPa y una selectividad de 4.22, con esto se muestra la capacidad del uso de soportes de pumita para la separación de gases.

Abstract

SAPO-34 zeolite to the family of silicoaluminophosphates, has a Chabasite (CHA) type structure composed of silicon, aluminum, phosphorus and oxygen atoms. This zeolite presents uniform size pores of molecular dimensions (0.38 nm) that has been widely used in the separation of CO₂/CH₄. The high permeability and selectivity of SAPO-34 membranes is mainly linked to creating continuous defect-free membranes. Has been observed that the precursors and the support have a significant effect on these properties. In this work, the obtaining of SAPO-34 from the preparation of Al(OH)₃ and SiO₂ as sources of aluminum and silicon from waste recovery was studied. The effect of the *in situ* incorporation of alkaline cations Li⁺ and Na⁺ was analyzed to determine the effect of the concentration of these cations on the crystallization of SAPO-34. Finally, the growth of SAPO-34 was evaluated on different supports such as pumice, 500 mesh stainless steel, and zeolite pellets, which were characterized to determine their permeability and CO₂/CH₄ selectivity. A permeability of 5.4 x10⁻⁷ mol/m²sPa and CO₂ selectivity of 47.55 were obtained when evaluating SAPO-34 supported on Mesh 500. The Pumita/SAPO-34 samples showed a permeability of 4.28 5.4 x10⁻⁶ mol/m²sPa and a selectivity of 4.22, with this the capacity of the use of pumice supports for the separation of gases is shown.

Índice

Resumen	5
Abstract	6
Introducción	12
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	14
1.1 Emisiones de CO ₂ como principal gas de efecto invernadero.....	14
1.2 Fuentes alternas de combustibles limpios y sustentables	15
1.3 Métodos de captura/separación de CO ₂	16
1.4 Membranas para la separación de gases.....	17
1.4.1 Permeabilidad y selectividad.....	18
1.4.2 Principales parámetros que afectan la permeabilidad y selectividad de CO ₂ /CH ₄	19
1.4.3 Membranas poliméricas	21
1.4.4 Membranas de matriz mixta	22
1.4.5 Membranas de zeolitas	22
1.5 Silicoaluminofosfatos.....	23
1.5.1 Composición estructural de silicoaluminofosfatos.....	24
1.7 SAPO-34 y sus aplicaciones	25
1.8 Síntesis hidrotermal.....	25
1.8.1 Tiempo y temperatura de cristalización	26
1.8.2 Naturaleza y concentración de los precursores	26
1.8.3 Contenido de agua.....	27
1.8.4 Tipo y concentración de plantilla	28
1.8.5 Contenido de metales alcalinos en el gel de síntesis de silicoaluminofosfatos	29
1.9 Rutas de síntesis ambientalmente amigables para la obtención de la zeolita SAPO-34	31
1.9.1 Síntesis con reciclado de licor madre y reducción en el uso de SDA	32
1.9.2 Síntesis de SAPO-34 libre de solvente.....	32
1.9.3 Síntesis rápida de SAPO-34	32
1.9.4 Uso de fuentes alternativas de Si y Al.....	33
1.10 Síntesis de membranas SAPO-34.....	33
1.10.1 Tiempo de cristalización en membranas	34
1.10.2 Naturaleza y concentración de los precursores	35
1.10.3 Tipo de agente director de estructura (SDA).....	37
1.11 Métodos de crecimiento de membrana.....	41
1.11.1 Cristalización <i>in situ</i>	41
1.11.2 Crecimiento secundario.....	42
1.11.2.1 Método de siembra	42
1.11.2.2 Método de frotamiento	42
1.11.3 Método de recubrimiento por inmersión	43
1.12 Tipo de soporte.....	43
Hipótesis.....	45
Objetivos	¡Error! Marcador no definido.
Objetivo general	45
Objetivos específicos	45
Capítulo 2: Metodología Experimental	46
2.1 Metodología general.....	46
2.2 Obtención de fuentes de silicio y aluminio a partir de fuentes no convencionales.	46
2.2.1 Obtención de Al(OH) ₃ a partir de residuos de aluminio	46
2.2.2 Obtención de la fuente de Silicio	47
2.2.2.1 Selección de la materia prima	47
2.2.2.2 Fusión alcalina	47
2.2.2.3 Neutralización	47

2.3 Síntesis de SAPO-34	48
2.3.1 Concentración máxima de metales alcalinos en el gel de síntesis que permita la formación de la zeolita SAPO-34.....	48
2.4 Síntesis de SAPO-34 soportado en Pumita	48
2.4.1 Obtención y caracterización del soporte	48
2.4.2 Síntesis de Pumita-SAPO-34	50
2.4.4 Preparación de pastillas SAPO-34	51
Capítulo 3: Resultados y discusión	53
3.1 Caracterización de las fuentes de aluminio y silicio a partir de fuentes no convencionales.	53
3.1.1 Caracterización de Al(OH) ₃ obtenido a partir de residuos de aluminio.	53
3.1.2 Caracterización de SiO ₂ obtenido a partir de residuos de la construcción.....	54
3.1.3 Caracterización de sílice precipitada.....	60
3.2 Síntesis de SAPO-34 utilizando fuentes de Si y Al obtenidas a partir de residuos.....	63
3.3 Caracterización de los experimentos de síntesis de SAPO-34 en presencia de metales alcalinos.....	64
3.4 Síntesis de membranas SAPO-34.....	70
3.4.1 Caracterización de Pumita como soporte para SAPO-34.....	70
3.4.2 Síntesis de SAPO-34 soportado en pumita.....	72
3.4.3 Síntesis de SAPO-34 soportado en Malla US 500 de acero inoxidable 316	75
3.5 Preparación de Pastilla SAPO-34.....	77
3.6 Método cromatográfico para el análisis de concentración de gases N ₂ , CH ₄ y CO ₂	77
3.7 Permeabilidad y selectividad de CO ₂ /CH ₄	79
Conclusiones	84
Referencias	85

Índice de Figuras

Figura 1. Emisiones de GEI en los últimos años (Ritchie et al., 2020).....	14
Figura 2. Contribución de los GEI en el cambio climático (Ritchie et al., 2020).	15
Figura 3. Mecanismos de transporte por membrana (W.J. Koros et al., 1993).	18
Figura 4. Límite superior de Robeson para a)O ₂ /N ₂ , b)H ₂ /N ₂ , c)CO ₂ /N ₂ y d)CO ₂ /CH ₄ (Comesaña-Gándara et al., 2019).....	20
Figura 5. Límite superior de Robeson para CO ₂ /CH ₄ . Polímeros TR: Térmicamente reorganizados (B. Wang et al., 2015).....	23
Figura 6. Estructura de CHA con posibles posiciones de cationes (Arévalo-Hidalgo et al., 2010).	30
Figura 7. Efecto del tiempo en el espesor de la membrana.	35
Figura 8. Efecto del espesor de la membrana en la permeabilidad de CO ₂	35
Figura 9. Metodología general propuesta para la elaboración del proyecto.....	46
Figura 10. Metodología general para la obtención de Al(OH) ₃ a partir de residuos de aluminio.	47
Figura 11. Discos de pumita para las pruebas de permeabilidad.	49
Figura 12. Sistema para pruebas de permeabilidad.	50
Figura 13. Sistema 2 para pruebas de permeabilidad.	51
Figura 14. Difractograma de Al(OH) ₃	53
Figura 15. Morfología de Al(OH) ₃ obtenido a partir de residuos de aluminio.	54
Figura 16. Difractograma de arena.....	55
Figura 17. Difractograma de residuo de block de construcción.....	56
Figura 18. Difractograma de residuos de sanitarios cerámicos (CSW).....	57
Figura 19. Difractograma de residuos de concreto.....	57
Figura 20. Difractograma de los productos del tratamiento de fusión alcalina con NaOH.....	58
Figura 21. Difractograma de los productos del tratamiento de fusión alcalina con KOH.	60
Figura 22. Difractograma de la sílice obtenida a partir de cada uno de los residuos tratados con NaOH y KOH.....	61
Figura 23. Morfología de la sílice obtenida a partir de los residuos de construcción. (A: Arena NaOH, B: Arena KOH, C: Block NaOH, D: Block KOH, E: CSW NaOH y F: Concreto NaOH)	62
Figura 24. Morfología SAPO-34 sintetizado a partir de sílice obtenido de arena y Al(OH) ₃ a partir de residuos de aluminio.	63
Figura 25. Difractogramas de SAPO-34 sintetizada con las muestras de sílice obtenida a partir de los residuos de la construcción.	64
Figura 26. Difractogramas de experimentos de SAPO-34 en presencia de sodio.....	66
Figura 27. Morfología de los experimentos a)SNa1 y b)SNa6.	67
Figura 28. Difractogramas de experimentos de SAPO-34 en presencia de litio.	69
Figura 29. Resultados de permeabilidad en muestras de pumita.....	70
Figura 30. Difractograma de muestra de pumita.....	71
Figura 31. Análisis SEM-EDS de muestras de pumita.	71
Figura 32. Difractograma de muestras de SAPO-34 sobre pumita	72
Figura 33. Análisis SEM muestras de pumita después del tratamiento hidrotermal a 24 y 48 horas.	73
Figura 34. Difractograma de muestras de SAPO-34 sobre pumita con 4, 5 y 6 tratamientos de síntesis.....	74
Figura 35. Análisis SEM muestras de pumita después del sexto tratamiento hidrotermal a 24 horas.	74
Figura 36. Análisis SEM muestras de Malla US 500 después del tratamiento hidrotermal a 48 horas.	75

Figura 37. Análisis SEM muestras de Malla US 500 después de tres etapas de 24 horas de tratamiento hidrotermal.....	75
Figura 38. Análisis SEM-EDS de SAPO-34 sobre Malla 500.....	76
Figura 39. Análisis SEM muestras de Malla US 500 en forma de tubo después de tres etapas de 24 horas de tratamiento hidrotermal.....	76
Figura 40. Análisis SEM de la superficie de Pastilla SAPO-34.....	77
Figura 41. Cromatograma de mezcla 24.98% CO ₂ , 69.98% CH ₄ , 5.04% N ₂	78
Figura 42. Curva de calibración de CH ₄	78
Figura 43. Curva de calibración CO ₂	79
Figura 44. Pruebas de permeabilidad de CO ₂ /CH ₄ en Pumita/SAPO-34 (Flujo permeado).	79
Figura 45. Pruebas de permeabilidad de CO ₂ /CH ₄ en Pumita/SAPO-34 (Flujo de rechazo).....	80
Figura 46. Pruebas de permeabilidad de CO ₂ /CH ₄ en Malla 500/SAPO-34 (Flujo permeado). .	81
Figura 47. Pruebas de permeabilidad de CO ₂ /CH ₄ en Malla 500/SAPO-34 (Flujo de rechazo). 81	
Figura 48. Pruebas de permeabilidad de CO ₂ /CH ₄ en Pastilla SAPO-34 (Flujo permeado).	82
Figura 49. Pruebas de permeabilidad de CO ₂ /CH ₄ en Pastillas SAPO-34 (Flujo de rechazo)....	82
Figura 50. Permeabilidad de gases a través de SAPO-34 sobre malla US 500.....	83

Índice de Tablas

Tabla 1. Emisiones de CO ₂ y densidad energética de los combustibles convencionales respecto a los combustibles limpios (Castillo Hernández et al., 2012; Martínez Arroyo et al., 2014).	15
Tabla 2. Composición del biogás de diferentes sustratos (Fantozzi et al., 2009).....	16
Tabla 3. Análisis comparativo de diferentes tecnologías.	16
Tabla 4. Materiales poliméricos para la fabricación de membranas y su eficiencia en la separación de CO ₂ /CH ₄	21
Tabla 5. Fracción molar para los puntos ABCD y E.	24
Tabla 6. Tipos de enlace de átomos de Si y Al en estructuras tipo SAPO.	24
Tabla 7. Efecto del tiempo y temperatura de cristalización en la fase y tamaño de cristal de SAPO-34.	26
Tabla 8. Efecto del contenido de agua en la síntesis de SAPO-34.	28
Tabla 9. Efecto del tiempo de cristalización en SAPO-34 para la separación de gases.	34
Tabla 10. Efecto de la fuente de silicio en la separación de gases.	36
Tabla 11. Efecto de fuente de aluminio en la separación de gases.	37
Tabla 12. Efecto de los parámetros de síntesis para SAPO-34.	39
Tabla 12. Efecto de los parámetros de síntesis para SAPO-34 (continuación).	40
Tabla 13. Síntesis de membranas SAPO-34 a partir de cristalización in situ.	41
Tabla 14. Síntesis de membranas SAPO-34 a partir de siembra por frotamiento.	42
Tabla 15. Síntesis de membranas SAPO-34 a partir de siembra de revestimiento por inmersión.	43
Tabla 16. Experimentación para SAPO-34 en presencia de Sodio y Litio.	48
Tabla 17. Condiciones del método cromatográfico para el análisis del N ₂ , CO ₂ y CH ₄	52
Tabla 18. Composición de Al(OH) ₃ obtenido a partir de residuos de aluminio.	54
Tabla 19. Composición elemental de los residuos de la construcción.	55
Tabla 20. Solubilidad de los residuos después de la fusión alcalina.	59
Tabla 21. Composición elemental de la sílice obtenida a partir de los residuos de la construcción.	61
Tabla 22. Experimentos para SAPO-34 con Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O y sílice obtenida de la arena.	65
Tabla 23. Análisis BET para muestras SNa1 y SNa5.	67
Tabla 24. Análisis elemental de los experimentos SNa25-SNa30.	67
Tabla 25. Relación molar del gel de síntesis de SAPO-34 en presencia de Li ₂ SiO ₃	68
Tabla 26. Porosidad aparente en muestras de pumita.	70
Tabla 27. Permeabilidad y selectividad para muestras de SAPO-34 en los diferentes soportes. 83	

Introducción

La separación de CO₂ ha sido un tema de interés a partir del aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero. Así mismo, este se encuentra en combustibles gaseosos que, al ser retirado, se puede obtener un biocombustible con un mayor poder calorífico. Con base en esto, se han implementado una serie de procesos con la finalidad de separar CO₂ de otros gases, ya sea para el aumento en la eficiencia energética de combustibles, así como la reducción de emisiones atmosféricas (Staddon et al., 2015).

Entre las técnicas más utilizadas para la captura/separación de CO₂ se encuentra los métodos de absorción física y química, métodos criogénicos, implementación de membranas, entre otros (Angelidaki, 2018). Todos los procesos existentes para la captura de CO₂ tienen sus ventajas y limitaciones que, a su vez, cada uno presenta desafíos en la mejora de su eficiencia. Es por esto que existe una gran necesidad de comprender las tecnologías existentes para mejorar el rendimiento y su optimización energética para la captura/separación de CO₂.

En este sentido se ha observado mayor interés en los métodos de separación por membranas. Este proceso se realiza mediante una barrera selectiva que permite el permeado de algunas moléculas y de otras no. A partir de las membranas se puede llevar a cabo la separación de moléculas, iones e incluso partículas pequeñas. La complejidad en el proceso de separación de membranas radica en obtener una alta pureza del permeado, lo cual no se obtiene en un solo paso.

En busca de materiales con mejores propiedades mecánicas y mejor capacidad en la separación de gases, se ha prestado mayor interés en las membranas inorgánicas. Estas presentan mayor vida útil, además, se ha observado una mayor selectividad y capacidad de separación (Sahota et al., 2018). Por otro lado, existen materiales naturales y sintéticos que cuentan con área superficial y volumen libre relativamente alto.

Las zeolitas son un grupo de materiales cristalinos con poros de tamaño uniforme de dimensiones moleculares, lo cual le confiere propiedades de difusión únicas. En este sentido, se ha logrado la separación de varias mezclas de gases a partir de diferentes arreglos de canales de diferentes tipos de zeolitas. En los últimos años, se han estudiado diferentes tipos de membranas para la separación de gases, entre las que destacan las membranas a base de SSZ-13 (Wu et al., 2015), DD3R (van den Bergh et al., 2008), Silicalita-1 (Zhendong Liu et al., 2016), ZSM-5 (Amedi et al., 2016), SAPO-34 (Luo et al., 2016), AIPO-18 (B. Wang et al., 2015), entre otras.

Debido a que su tamaño de poro es igual al diámetro molecular del CH₄, se han fabricado membranas SAPO-34 que han demostrado una alta eficiencia en la separación de la mezcla CO₂/CH₄ (I Gusti B. N. Makertihartha et al., 2022; Usman et al., 2022) así como la purificación del hidrógeno (Byrappa et al., 2013).

Varios factores durante la síntesis de membranas influyen en la calidad y desempeño de SAPO-34. Estos factores pueden generalizarse ampliamente como las condiciones hidrotermales, la composición del gel de síntesis, el método de siembra, la selección y concentración de la plantilla orgánica, el método de eliminación de plantillas y las propiedades del sustrato (Bowen *et al.*, 2004). Así mismo, se ha implementado un enfoque diferente para la síntesis de SAPO-34, al utilizar fuentes de aluminio y silicio provenientes de residuos.

La síntesis de zeolita a partir de fuentes alternativas de silicio y aluminio es un campo bastante explorado donde uno de los objetivos principales es la disminución de costos o la reducción del impacto ambiental causado por la preparación de fuentes grado reactivo (McCormic et al., 2010). Se ha observado el uso de diferentes fuentes provenientes de residuos industriales, así como minerales naturales. Pocos trabajos se han reportado sobre la síntesis de SAPO-34 utilizando

fuentes alternativas de silicio o aluminio. En el grupo de trabajo se ha reportado la extracción de sílice a partir del tratamiento térmico-alcálico de residuos de arena, además de la obtención de $\text{Al}(\text{OH})_3$ como fuente de aluminio a partir de la digestión alcálica de residuos de aluminio. Cabe resaltar que se realizó la sustitución de fuentes de silicio y aluminio grado reactivo por completo, usando solo las fuentes obtenidas a partir de la valorización de residuos (Palomares-Hernandez et al., 2020). En el presente trabajo, se muestran las mejoras en los métodos de extracción de las fuentes de silicio y aluminio, además de la evaluación de diferentes residuos de la construcción para la extracción de sílice y su implementación en la síntesis de SAPO-34.

En el caso de la síntesis de membranas, estas son obtenidas a partir de síntesis hidrotermal donde uno de los principales factores de estudio controlar la nucleación de zeolita y el crecimiento de la membrana para obtener un recubrimiento uniforme del sustrato; por lo tanto, es importante controlar los parámetros de síntesis para obtener una membrana sin defectos. Diferentes métodos permiten el crecimiento de membranas de zeolita libres de defectos. Por ejemplo, crecimiento *in situ* y crecimiento secundario, así como los parámetros de síntesis como lo son el tiempo de cristalización, las fuentes de silicio y aluminio, el SDA, etc.

En este trabajo de tesis, se utilizaron las fuentes de aluminio y silicio para el crecimiento de SAPO-34 en diferentes sustratos como o son Pumita que es un mineral natural y malla de acero inoxidable. Además, se prepararon pastillas de SAPO-34 con la finalidad de evaluar su permeabilidad y selectividad de CO_2 en mezcla de gases de CO_2/CH_4 .

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 Emisiones de CO₂ como principal gas de efecto invernadero

El crecimiento exponencial de la población mundial ha impulsado las actividades industriales y agropecuarias para apoyar a la creciente población. Esto también ha provocado el aumento en las emisiones atmosféricas que se ve reflejado en una tendencia de cambio climático que no muestra signos de reversión o detención. Los principales gases de efecto invernadero (GEI) son dióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos y los gases fluorados (Ledley et al., 1999). El CO₂ constituye aproximadamente el 75% de las emisiones atmosféricas provenientes de la quema de combustibles fósiles, del sector agropecuario y del sector industrial principalmente (Ahmad et al., 2023). En la figura 1 se muestra las toneladas producidas por año a nivel mundial de los GEI con mayor impacto en el cambio climático.

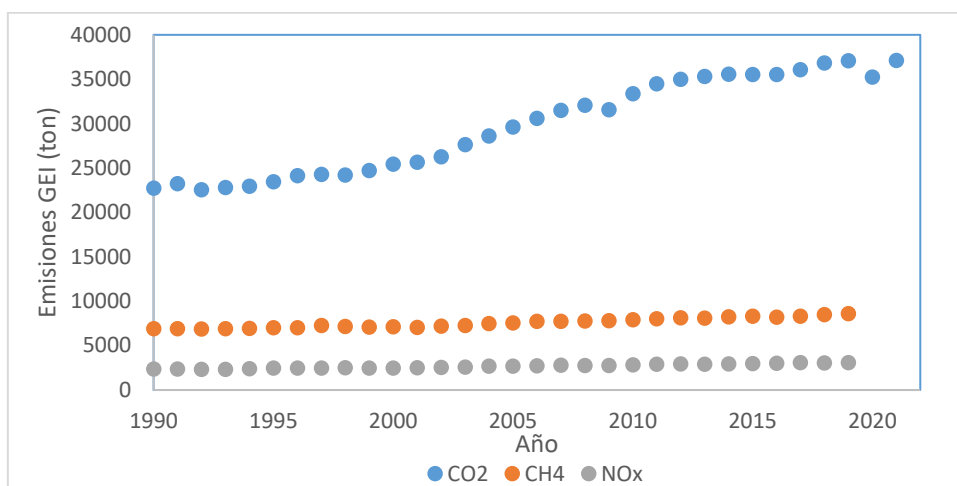


Figura 1. Emisiones de GEI en los últimos años (Ritchie et al., 2020).

La diferencia entre las emisiones de CO₂ con los otros gases es considerablemente alta. En el 2020 se registró un total de 8600 ton/año de CH₄ y para los NO_x fue de 3000 ton/año. Para el CO₂ se registraron más de 37000 ton/año. El aumento de los GEI ocasiona que se atrape más calor en la atmosfera y se produzcan variaciones en las precipitaciones, el calentamiento de las superficies marítimas y terrestres, el descongelamiento de los glaciares y, por consiguiente, el aumento en el nivel del mar (Wild et al., 2005). En la figura 2 se muestra el efecto de los GEI en el aumento de la temperatura en las últimas décadas.

Para el año 2019 se registró un aumento promedio 1.15°C por encima del promedio preindustrial (1880-1990) de la temperatura de la tierra y el promedio anual mundial de temperatura de la superficie terrestre y oceánica ha aumentado a un ritmo tasa de 0.07 °C por década desde 1880 (Ahmed, 2020). Considerando el efecto de los GEI en el cambio climático, en la figura 2 se muestra la contribución de cada uno de los gases al aumento de la temperatura en el planeta. Se observa que el CO₂ es el gas con mayor impacto ya que se ha observado una contribución constante de aproximadamente el 70% con respecto a los otros gases. Para el caso de CH₄ su contribución ha sido del 25-30%, mientras que los NO_x, su contribución máxima ha sido del 5%. Con esto se muestra nuevamente el CO₂ como el principal gas con aporte al cambio climático.

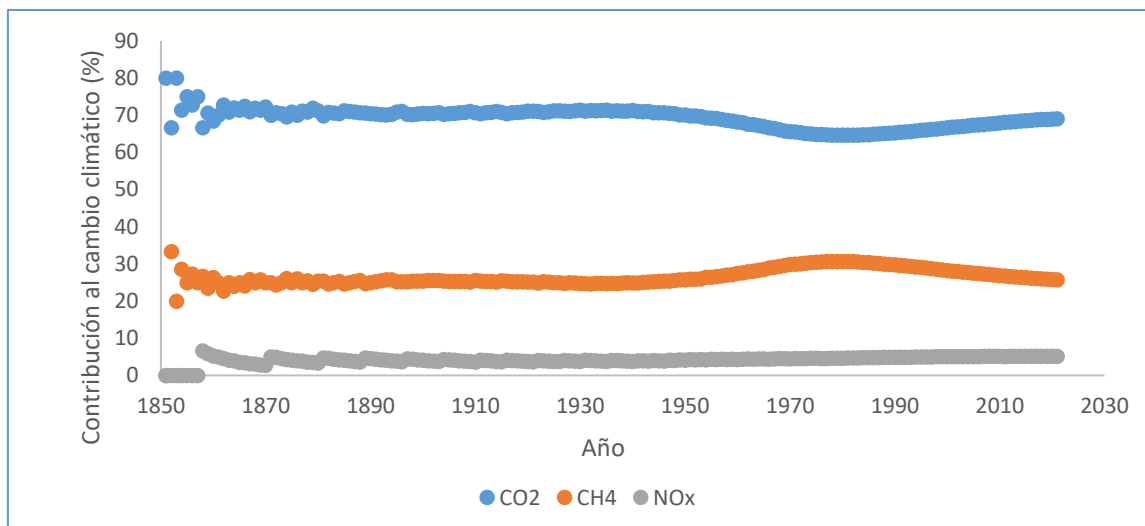


Figura 2. Contribución de los GEI en el cambio climático (Ritchie et al., 2020).

1.2 Fuentes alternativas de combustibles limpios y sustentables

La quema de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) ha sido uno de los principales emisores de CO₂, dado que cerca del 80% de las necesidades energéticas de la población mundial se satisfacen con dichos combustibles (Suganthi et al., 2012). La dependencia humana ha incrementado debido a su alta densidad energética, disponibilidad, estabilidad y fácil almacenamiento y transporte (Staddon et al., 2015).

Cada día se ha intensificado las labores con intención de remplazar o minimizar el uso de combustibles fósiles con fuentes de energías renovables y amigables con el medio ambiente, ya que estas pueden ser una alternativa contra el cambio climático (Staddon et al., 2015). En este sentido, se han ido posicionando diferentes alternativas a los combustibles fósiles.

Los biocombustibles son caracterizados como combustibles limpios ya que estos se reducen la intensidad del aumento en las emisiones y acumulación del CO₂ lo que provoca el calentamiento global. Los biocombustibles se derivan de la descomposición de material biológico lo que representa una fuente renovable (Bergthorson et al., 2015). En la Tabla 1 se muestra la comparación en cuanto a densidad energética y las emisiones de CO₂ de diferentes combustibles alternativos con respecto a los combustibles convencionales, así como los derivados de petróleo.

Tabla 1. Emisiones de CO₂ y densidad energética de los combustibles convencionales respecto a los combustibles limpios (Castillo Hernández et al., 2012; Martínez Arroyo et al., 2014).

Combustible	Poder calorífico Neto (MJ/kg)	Emisiones de CO ₂ (kgCO ₂ /TJ)
Gasolina	42.57	73,790
Diesel	43.18	72,850
Carbón	22.66	127,907
Gas Natural	46.74	57,755
Gas LP	46.04	65,082
Biodiesel	39.15	66,290
Bioetanol	28.66	30,740
Biogás	32.71	40,428

Como se observa en la Tabla 1, los biocombustibles presentan una reducción de casi el 50% en las emisiones del CO₂ en la quema de biogás comparado con las emisiones en la quema de gasolina, y de un 30% comparado con el gas natural. Así mismo, el poder calorífico neto tiene

una reducción que va del 30-40%. En los biocombustibles, este valor está relacionado con la eficiencia de conversión de la materia orgánica (Nigam et al., 2011).

En el caso del biogás al igual que el gas natural, su poder calorífico está directamente relacionado con su contenido de CH₄, ya que este es resultado de la descomposición de materia orgánica a partir de microorganismos en condiciones anaerobias. Este tendrá una composición variante acorde a las diferentes condiciones en las que se produce (sustrato, digestor, temperatura, entre otros), como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición del biogás de diferentes sustratos (Fantozzi et al., 2009).

Compuesto	Sustrato					
	<i>Aves de corral</i>	<i>Estiércol bovino</i>	<i>Estiércol porcino</i>	<i>Lodo PTAR</i>	<i>Residuos domésticos</i>	<i>Residuos agrícolas</i>
CH ₄ (% vol)	54.5	29.7	37.8	60	60	68
CO ₂ (% vol)	37.2	35.3	21.3	33	33	26
O ₂ (% vol)	0	0	0	0.5	0	
H ₂ S (ppm)		285	410	717.4	645.7	286.9
CO (ppm)	330.7	394.7	432.5			

Su composición puede ser de CH₄ (CH₄ 50-75%) y dióxido de carbono (CO₂ 25-45%) (Anukam et al., 2019). En otros términos, depende de la concentración del CO₂, además de otros gases traza. Por lo tanto, a partir de la remoción del CO₂ se puede obtener un biocombustible con un mayor poder calorífico. Con base en esto, se han implementado una serie de procesos con la finalidad de separar CO₂ de otros gases, ya sea para el aumento en la eficiencia energética de combustibles, así como la reducción de emisiones atmosféricas (Staddon et al., 2015).

1.3 Métodos de captura/separación de CO₂

Entre las técnicas más utilizadas para la captura/separación de CO₂ se encuentra los métodos de absorción física y química, métodos criogénicos, implementación de membranas, entre otros (Angelidaki, 2018). Por lo general, es necesario implementar métodos acoplados para obtener una mayor concentración de CH₄. Todos los procesos existentes para la captura de CO₂ tienen sus ventajas y limitaciones que, a su vez, cada uno presenta desafíos en la mejora de su eficiencia. Es por esto que existe una gran necesidad de comprender las tecnologías existentes para mejorar el rendimiento y su optimización energética para la captura/separación de CO₂. En la Tabla 3 se muestra una comparación entre las diferentes tecnologías respecto a sus variables y límites de operación.

Tabla 3. Análisis comparativo de diferentes tecnologías.

Parámetro	Técnica			
	<i>Absorción</i>	<i>Adsorción</i>	<i>Membranas</i>	<i>Criogenia</i>
<i>Flexibilidad operativa</i>	Moderado	Moderado	Alto (CO ₂ > 20%) Bajo (CO ₂ < 20%)	Bajo
<i>Rechazo</i>	Hasta 30%	-	Hasta 10%	Hasta 50%
<i>Fiabilidad</i>	Moderado	Moderado	100%	Limitado
<i>Requisitos de control</i>	Alto	Alto	Bajo	Alto

Facilidad de escalamiento	Moderado	Moderado	Muy Alto	Muy bajo
Requerimiento energético	4-6 MJ/ kgCO ₂	2-3 MJ/ kgCO ₂	0.5-6 MJ/ kgCO ₂	6-10 MJ/ kgCO ₂
Captura / separación de CO₂	90-98%	80-85%	80-90%	> 95%
Limitante principal	Baja capacidad de absorción del disolvente	Requiere la regeneración del adsorbente	Desarrollo de membranas resistentes	Alto consumo energético
Referencia	(Choi <i>et al.</i> , 2009; Hussin <i>et al.</i> , 2020)	(C. Zhang, 2021)	(Ma <i>et al.</i> , 2020; Norahim <i>et al.</i> , 2018)	(Song <i>et al.</i> , 2019; Tuinier <i>et al.</i> , 2010)

La selección del método de captura de CO₂ está en función de diferentes factores como la presión, temperatura, concentración de CO₂, mezcla de gases, entre otros. Así mismo, estos factores dependen de la fuente que principalmente son precombustión, postcombustión y combustión de oxígeno-combustible (Mondal *et al.*, 2012). La captura posterior a la combustión puede operar a bajas concentraciones de CO₂ (5-15%) y requiere la separación de mezclas de CO₂/N₂. En la precombustión se ven implicadas mezclas de CO₂/CH₄ o CO₂/H₂ y para la oxicomustión mezclas de CO₂/Vapor de agua. En estos casos se ven implicadas concentraciones mucho más altas de CO₂ (Basile *et al.*, 2011).

Se han utilizado soluciones acuosas de aminas (monoetanolamina, MEA) como método de absorción de CO₂ en procesos postcombustión, donde se ha mostrado como un método con alta selectividad y bajo costo. Por otro lado, se ha observado que se requiere una cantidad significativa de energía para la regeneración de las aminas, además, MEA puede representar riesgos ambientales y para la salud que se deben tener en cuenta para aplicaciones a gran escala (W.-J. Choi *et al.*, 2009).

Para la separación de CO₂, se ha implementado la separación criogénica, el cual implica la compresión y el enfriamiento de las mezclas de gases en varias etapas, para inducir un cambio de fase en la mezcla de gases que serán separados en una columna de destilación. Este proceso no requiere ningún adsorbente químico, además de que es posible obtener CO₂ líquido listo para almacenarse. Este método es factible en mezclas de gases con una concentración de CO₂ mayor al 50%, ya que al tratar corrientes diluidas se desperdicia gran parte de la energía necesaria para la refrigeración (Maqsood *et al.*, 2014). Es importante implementar un proceso riguroso para eliminar los vapores de agua, ya que estos pueden generar taponamiento por hielo en el sistema, convirtiéndose en otra desventaja (Tuinier *et al.*, 2010).

1.4 Membranas para la separación de gases

La separación por membranas se realiza mediante una barrera selectiva que permite el permeado de algunas moléculas y de otras no. A partir de las membranas se puede llevar a cabo la separación de moléculas, iones e incluso partículas pequeñas. La complejidad en el proceso de separación de membranas radica en obtener una alta pureza del permeado, lo cual no se obtiene en un solo paso. Este proceso se lleva a cabo principalmente a partir de los tres mecanismos de transporte que se muestran en la figura 1.

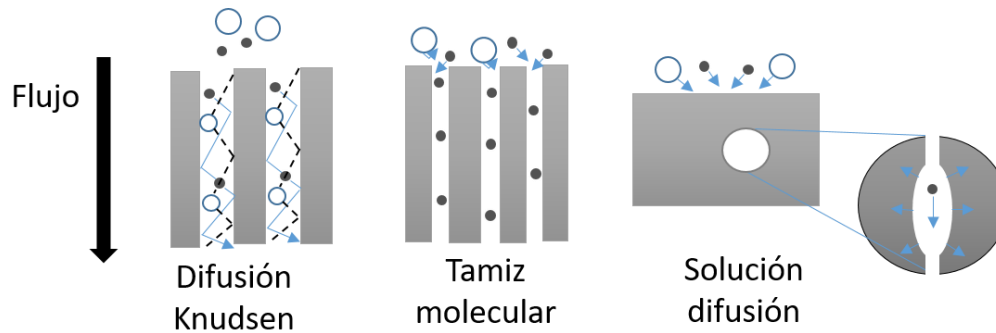


Figura 3. Mecanismos de transporte por membrana (W.J. Koros et al., 1993).

En primer lugar, se muestra la difusión Knudsen que ocurre cuando el diámetro de poro es comparable o más pequeño que el camino libre medio. Esto implica que las moléculas chocan con las paredes de los poros con más frecuencia entre sí. Este mecanismo de difusión se define como la relación de la raíz cuadrada inversa de la masa molecular del permeado y del no permeado (ecuación 1):

$$\text{Difusión: } \frac{1}{\sqrt{P_A/P_B}} \dots \text{Ec. 1}$$

La separación por solución-difusión se lleva a cabo por la capacidad de solubilidad del componente que debe ser transportado en las membranas, para posteriormente ser transportado a través de difusión. Este mecanismo se lleva a cabo principalmente en membranas poliméricas densas sin poros, donde son favorecidas las moléculas más condensadas y las más pequeñas (Javaid, 2005).

El tamizado molecular se basa principalmente en el tamaño de poro de la membrana y el diámetro de la molécula. Si el diámetro es mayor al tamaño de poro, la molécula simplemente no pasa. A mayor diferencia en diámetro de los componentes de la mezcla, será más fácil la separación. Este mecanismo de separación se lleva a cabo principalmente en membranas porosas (W.J. Koros et al., 1993).

El mecanismo de transporte resulta de la combinación de adsorción y difusión a través de la membrana, donde influye el tamaño de los poros y de la temperatura del gas. La adsorción es un proceso exotérmico que disminuye a medida que aumenta la temperatura, por otro lado, la difusión de las moléculas adsorbidas también se ve influenciada por la temperatura. En una membrana microporosa, la permeabilidad debería aumentar con la temperatura, pero la afinidad de adsorción decrece por lo que la membrana es menos selectiva (Piera et al., 1999).

Los estudios de adsorción en membranas porosas utilizando diferentes gases pueden ayudar a simular la permeación. Además, utilizando gases con diferente diámetro, polaridad y forma, la membrana se puede caracterizar en términos de tamaño de poro y propiedades químicas, como el carácter hidrofílico. Esto permitirá la elección adecuada del material de la membrana para una aplicación en particular (Bowen et al., 2004).

1.4.1 Permeabilidad y selectividad

En los procesos de separación de gases a través de membranas, los parámetros más importantes son la permeabilidad que representa la cantidad de moléculas que pasan a través de la membrana, y la selectividad, que indica hasta qué punto las moléculas de interés se separan del resto. La permeabilidad de los gases está representada a partir de la siguiente ecuación:

$$P_i = \frac{N_i L}{\Delta p} \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

Donde N_i representa el flujo en estado estacionario del gas i , L es el espesor de la membrana y Δp es la diferencia de presión parcial. Por otro lado, la selectividad $\alpha_{i,j}$ está representada por la siguiente ecuación:

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \dots\dots\dots \text{Ec. 3}$$

A finales de la década de 1970, se inició con la recopilación de datos en búsqueda de los materiales con mejores capacidades de separación de gases. A través del análisis de los datos, se observó que el aumento en los valores de la selectividad generalmente conduce a valores más bajos de permeabilidad (Robeson, 1991). Esta relación se define como el límite superior de Robeson, que es representado a través del gráfico de $\alpha_{i,j}$ contra $\log P_i$, donde una línea indica el límite de la capacidad de separación de las membranas para pares de gases específicos. La relación de límite superior se expresa mediante la ecuación:

$$P_i = k \alpha_{ij}^n \dots\dots\dots \text{Ec. 4}$$

Donde P_i es la permeabilidad de gas más permeable, k es una constante y n es la pendiente del límite logarítmico. La unidad de permeabilidad de un gas a través de una membrana es el Barrer representado por:

$$1 \text{ Barrer} = 3.35 \times 10^{-16} \frac{\text{mol}\cdot\text{m}}{\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}} \dots\dots\dots \text{Ec. 5}$$

Otra unidad para expresar la permeabilidad es el GPU (Gas Permeability Unit) donde se contempla si existe un efecto del espesor de la membrana en la separación de gases:

$$1 \text{ GPU}: 3.35 \times 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}} \dots\dots\dots \text{Ec. 6}$$

A medida que las investigaciones avanzaban en búsqueda de superar el límite superior de Robeson, surgieron criterios clave para el diseño de nuevas membranas. Por ejemplo, obtención de membranas con tamaño de poro adecuado, distribución de poro uniforme, compatibilidad entre la membrana y el compuesto a separar.

1.4.2 Principales parámetros que afectan la permeabilidad y selectividad de CO₂/CH₄

Las membranas ideales para la separación de gases deben ofrecer una combinación óptima de permeabilidad y selectividad, así como el rendimiento del material a largo plazo. En este sentido, es importante prestar atención al comportamiento de compensación de permeabilidad y selectividad de las membranas a base de diferentes materiales. En estudios posteriores se mostró que las posiciones de los límites superiores se mueven por los datos de α_{ij} y P_i generados por membranas más eficientes (Comesaña-Gándara et al., 2019; Robeson, 2008). Así mismo, en la Figura 4 se muestran el avance de los límites superiores para las mezclas de gases O₂/N₂, H₂/N₂, CO₂/N₂ y CO₂/N₂ en membranas poliméricas.

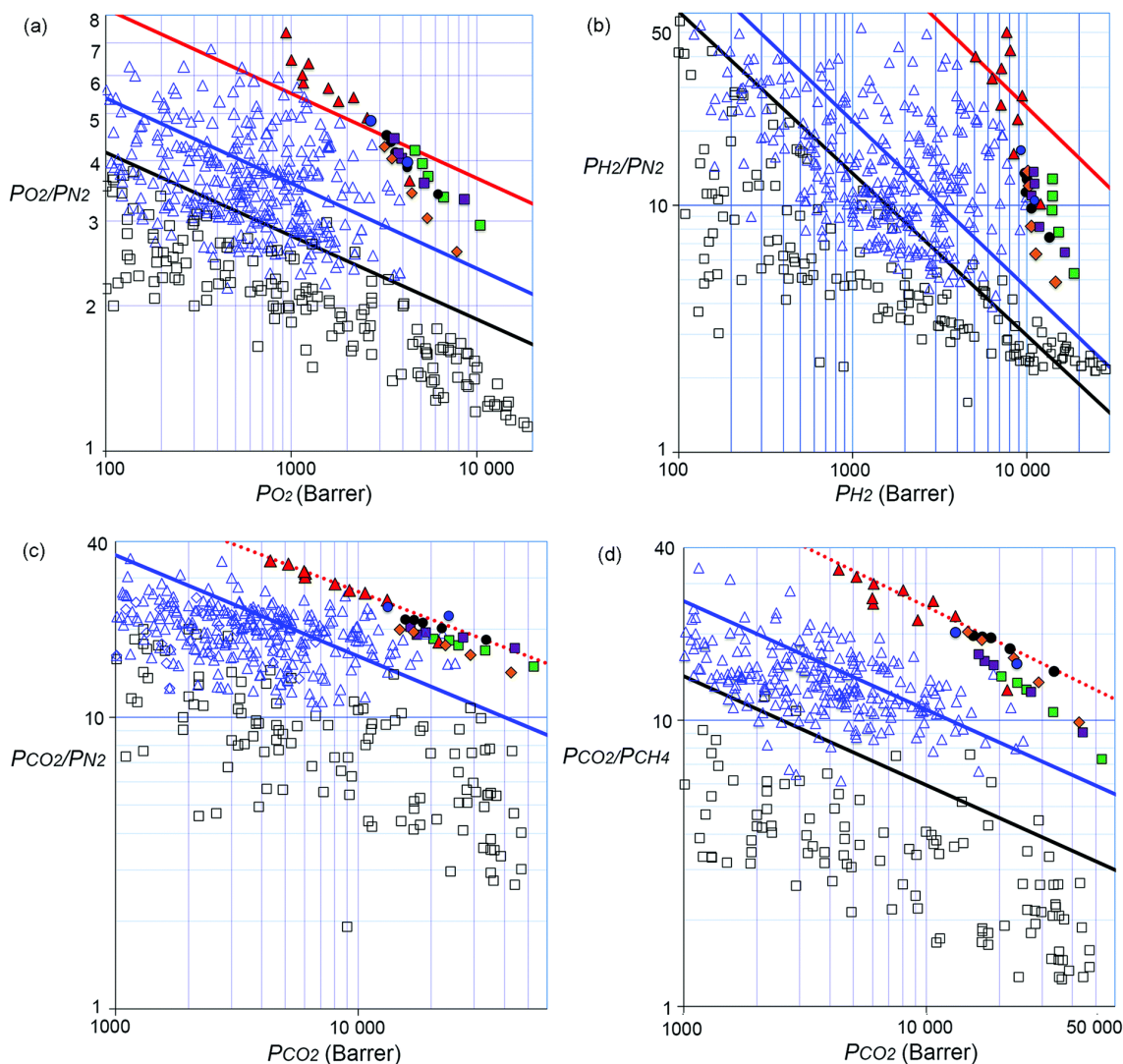


Figura 4. Límite superior de Robeson para a) O_2/N_2 , b) H_2/N_2 , c) CO_2/N_2 y d) CO_2/CH_4 (Comesaña-Gándara et al., 2019).

Los datos que se observan en la Figura 4 están limitados por la línea negra que corresponde al primer límite superior de Robeson (Robeson, 1991). Para 2008, el límite superior se actualizó con una base de datos mucho más grande en búsqueda de polímeros más permeables y selectivos, el cual está representado por la línea azul (Robeson, 2008). Y finalmente, la última actualización representada por la línea roja (Comesaña-Gándara et al., 2019).

Como se observa en la Figura 4, la relación de la permeabilidad y la selectividad no muestra cambios, dado que no hay cambio en las pendientes. Por otro lado, el límite para cada par de gases ha aumentado respecto al desarrollo de nuevos materiales. Para CO_2/CH_4 dos clases de polímeros superaron un avance significativo en el límite superior de 1991 a 2008: los polímeros de microporosidad intrínseca (Budd et al., 2005) y los polímeros reordenados térmicamente (H. B. Park et al., 2007) tuvieron un rendimiento significativo. Las propiedades que permitieron destacar a estos materiales fueron: alta solubilidad del gas proporcionado por un alto volumen libre en el polímero, así como el alto coeficiente de difusión; una alta selectividad para CO_2 atribuida a que el tamaño y la distribución de poro se encuentran en el rango adecuado para separar las moléculas con diferencias sub-Ångström, con el tamaño de las moléculas del gas (Robeson et al., 2017).

El concepto del límite superior de Robeson se formuló originalmente para la aplicación en membranas de polímeros homogéneos. En este sentido, ha sido una herramienta importante para la comparación de datos de permeabilidad y selectividad, que permite medir el rendimiento de los diferentes materiales utilizados para la fabricación de membranas.

En los procesos de captura o separación de CO₂ se han implementado diferentes materiales que sobresalen en el límite superior comparado con los polímeros; por ejemplo, las membranas de matriz mixta (MMM) que consisten en un nanomaterial inorgánico (nanotubos de carbono, grafeno, zeolitas, MOF, entre otros) disperso en una matriz polimérica (Hoek et al., 2013). La mayoría de los estudios que involucran MMM se han centrado en las membranas de separación de gases (Husain et al., 2007). Sin embargo, la mayoría de los resultados experimentales caen por debajo del máximo teórico, debido a los espacios interfaciales desfavorablemente grandes entre los nanomateriales dispersos y la matriz polimérica, y la carga de fase dispersa relativamente limitada debido a la aglomeración de partículas (Moore et al., 2005).

Por otro lado, los materiales inorgánicos resaltan por ofrecer formas eficientes de adaptar los tamaños de los poros y lograr distribuciones estrechas del tamaño, favoreciendo una alta permeabilidad y/o selectividad. La configuración de las membranas inorgánicas generalmente se basa en una capa fina porosa que recubre la superficie de un soporte cerámico o metálico poroso, el mismo que proporciona resistencia mecánica pero que también presenta una resistencia mínima a la transferencia de masa (De Meis et al., 2018).

1.4.3 Membranas poliméricas

Las membranas poliméricas fueron las primeras en utilizarse para la separación de gases. Por lo general, son asimétricas con una capa densa de polímero vítreo o gomoso. Las características estructurales más importantes para considerar son la naturaleza química del polímero a nivel molecular, la microcristalinidad que influye en las propiedades mecánicas y su rendimiento en el transporte de masa. Por último, la capacidad para formar coloides, que explica la agregación de macromoléculas, que influye en el volumen y densidad de los espacios vacíos y en el tamaño de poro (Khulbe et al., 2008).

Aunque la separación de gases a partir de membranas es una técnica bien conocida que ya ha sido aplicada a gran escala, aun se hace investigación para fabricar membranas más selectivas y con mejores tasas de separación. En este sentido, las membranas a base de polímeros son las que han mostrado mayor participación en el mercado (Baker et al., 2008). En la tabla 4 se ilustran algunos ejemplos de materiales poliméricos utilizados para la fabricación de membranas y su eficiencia en la separación de CO₂/CH₄.

Tabla 4. Materiales poliméricos para la fabricación de membranas y su eficiencia en la separación de CO₂/CH₄.

Material polimérico	Permeabilidad CO ₂ (Barrer)	Permeabilidad CH ₄ (Barrer)	Selectividad CO ₂ /CH ₄	Área superficial (m ² /g)	Referencia
<i>PMP</i>	10700	2900	3.7	---	(Morisato et al., 1996)
<i>Teflon AF2400</i>	3900	600	6.5	---	(Pinnau et al., 1996)
<i>TR-α-PBO</i>	4045	73	55.4	535	(H. B. Park et al., 2007)
<i>TR-α-PBI</i>	1624	35	46.4	447	(Han et al., 2010)

TR-α-PBO-co-PI	269.5	--	8.3	389	(Jo et al., 2015)
PIM básico	4646	---	---	550	(Rogan et al., 2014)
PIM con grupos sustituidos	2130	177	12	410	(Carta et al., 2014)
PIM-PI	218	6.7	32.5	250	(Zhuang et al., 2016)
PIM-TR-PBO	8.8	0.5	16.6	5	(Shenghai Li et al., 2013)

PMP: Poli (4-metil-2-pentino), TR: Polímeros térmicamente reordenados, PBO: Polibenzoxazol, PBI: Polibencimidazol, PI: Poliimidazol, PIM: Polímeros de microporosidad intrínseca.

El problema con estas membranas es que la mayoría del volumen libre no está interconectado entre sí. A partir de la falta de canales las membranas poliméricas no pueden proporcionar un paso continuo para los diferentes componentes del gas. Además, el área superficial en los polímeros es relativamente baja. Esto limita a la adsorción de los gases y disminuye la velocidad de difusión (Dong et al., 2017).

1.4.4 Membranas de matriz mixta

Como estrategia para la mejora de las membranas poliméricas se dispersaron micro o nanopartículas inorgánicas en la matriz de la membrana, dando lugar a un nuevo tipo de membranas que se denominaron membranas de matriz mixta (MMM) (William J Koros et al., 2000). Estas membranas presentan un método de fabricación similar al de las membranas a base de polímero puro, presentando un rendimiento superior ya que se benefician de las propiedades de transporte de masa de los rellenos inorgánicos dispersos, dando lugar a membranas con mayor compensación de permeabilidad-selectividad (Perez et al., 2009).

La presencia de materiales inorgánicos permite mejorar las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de la membrana, además de su estabilización de la permeabilidad-selectividad ante cambios con la temperatura. Por otro lado, es importante considerar las diferentes alteraciones que puede provocar los materiales inorgánicos en las membranas. Por ejemplo, las partículas pueden actuar como tamiz molecular, alterando la permeabilidad en relación con el tamaño molecular; pueden provocar el aumento de microcavidades que disminuirán la selectividad; también pueden actuar como barrera para el transporte del gas y reducir la permeabilidad. Si la afinidad entre el material inorgánico y la matriz polimérica no es alta, las partículas pueden disociarse del polímero creando microcavidades a lo largo de la membrana que afectarán a la selectividad (M. Wang et al., 2017).

De acuerdo con su configuración, existen tres tipos principales de membranas de matriz mixta: sólido/polímero, líquido/polímero y sólido/líquido/polímero (C. Liu et al., 2008). Algunos de los sólidos que se han utilizado son estructuras tipo sílice (Merkel et al., 2002; Weng et al., 2010), tamices moleculares de carbono (CMS) (Anson et al., 2004; Rafizah et al., 2008), zeolitas (Rostamizadeh et al., 2013; Shen et al., 2012), nanotubos de carbono (Khan et al., 2013; Nour et al., 2013), entre otros.

1.4.5 Membranas de zeolitas

En busca de materiales con mejores propiedades mecánicas y mejor capacidad en la separación de gases, se ha prestado mayor interés en las membranas inorgánicas. Estas presentan mayor vida útil, además, se ha observado una mayor selectividad y capacidad de separación (Sahota et al.,

2018). Por otro lado, existen materiales naturales y sintéticos que cuentan con área superficial y volumen libre relativamente alto.

Las zeolitas son un grupo de materiales cristalinos con poros de tamaño uniforme de dimensiones moleculares, lo cual le confiere propiedades de difusión únicas. En este sentido, se ha logrado la separación de varias mezclas de gases a partir de diferentes arreglos de canales de diferentes tipos de zeolitas. En los últimos años, se han estudiado diferentes tipos de membranas para la separación de gases, entre las que destacan las membranas a base de SSZ-13 (Wu et al., 2015), DD3R (van den Bergh et al., 2008), Silicalita-1 (Zhendong Liu et al., 2016), ZSM-5 (Amedi et al., 2016), SAPO-34 (Luo et al., 2016), AIPO-18 (B. Wang et al., 2015), entre otras.

Los estudios donde se establece el límite superior de Robeson permiten definir la eficiencia de una membrana en la separación de gases, al realizar la comparación de los resultados de la separación de CO₂/CH₄ utilizando membranas a base de zeolita. Se observó que la eficiencia de estos materiales supera el límite de Robeson respecto a las membranas poliméricas, como se muestra en la Figura 5.

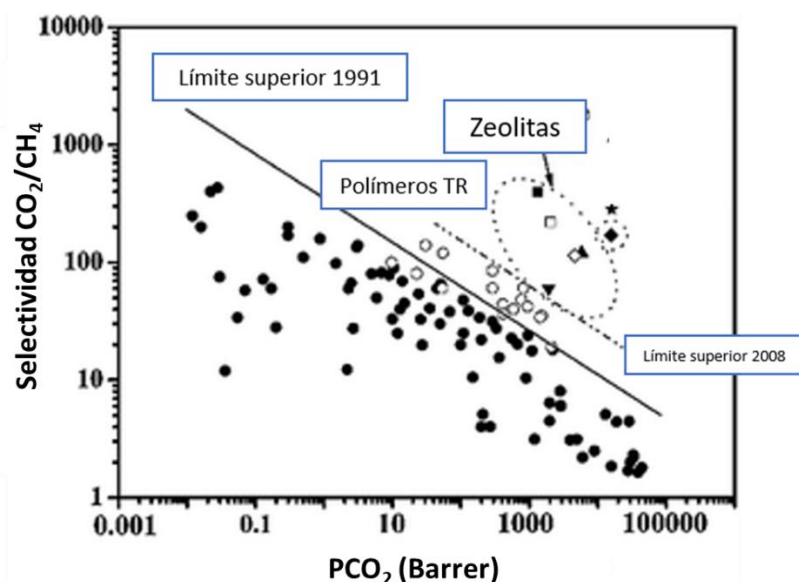
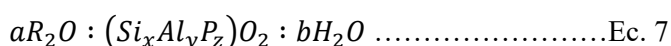


Figura 5. Límite superior de Robeson para CO₂/CH₄. Polímeros TR: Térmicamente reorganizados (B. Wang et al., 2015).

1.5 Silicoaluminofosfatos

A mediados de la década de los 60's se realizaron varios intentos para sintetizar materiales con el remplazo isomorfo del Si por P. Los resultados fueron varios aluminosilicatos y fosfatos con propiedades similares o incluso no presentaban propiedades beneficiosas como tamiz molecular (Barrer et al., 1995). No fue sino hasta principios de los 80's, cuando se presentó la patente con la descripción del proceso de síntesis de una nueva clase de aluminofosfatos sustituidos con Si o silicoaluminofosfatos (SAPO), que al mismo tiempo eran tanto cristalinos como microporosos (Lok et al., 1982). Esta nueva clase de materiales están conformados con tetraedros de PO₄⁺, AlO₄⁻ y SiO₄.

La síntesis de materiales tipo SAPO se refiere a mezclas de reacción libre de metales alcalinos. Por lo tanto, su fórmula empírica en relación molar de óxidos se representa como:



Donde R es una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura (SDA); a representa los moles de R por mol de $(Si_xAl_yP_z)O_2$, su valor mínimo es de 0.3 y su valor máximo dependerá de las dimensiones moleculares del SDA a utilizar; b tiene un valor preferible de 2 a 30. Las fracciones molares de Si, Al y P están representadas por x , y y z respectivamente. Estas fracciones molares se encuentran dentro del área de composición pentagonal definidos por los puntos ABCD y E del diagrama ternario cuyos valores se muestran en la Tabla 5 para x , y y z (Lok *et al.*, 1982).

Tabla 5. Fracción molar para los puntos ABCD y E.

Punto	Fracción molar		
	x	y	z
A	0.01	0.47	0.52
B	0.94	0.01	0.05
C	0.098	0.01	0.01
D	0.39	0.60	0.01
E	0.01	0.60	0.39

1.5.1 Composición estructural de silicoaluminofosfatos

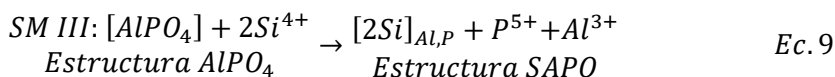
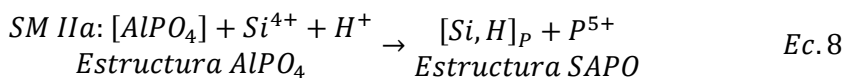
Existen varios criterios para determinar la distribución de los átomos de Al y Si en los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 que forman la estructura de los aluminosilicatos. La regla de Löwenstein establece que no se pueden realizar enlaces entre dos tetraedros de Al (Flanigen *et al.*, 1986). El átomo de Al solo puede unirse con cuatro átomos de Si adyacentes y los átomos de Si pueden unirse de diferentes maneras en la estructura de la zeolita. La Tabla 6 muestra los tipos de enlaces que pueden formar los átomos de Si y Al.

Tabla 6. Tipos de enlace de átomos de Si y Al en estructuras tipo SAPO.

Elemento	Enlace
Al	Al(4Si)
Si	Si (0Al, 4Si), Si (1Al, 3Si), Si (2Al, 2Si), Si (3Al, 1Si), y Si (4Al, 0Si).

La sustitución del átomo de Si por átomos de P en los aluminosilicatos da lugar a la familia de los aluminofosfatos, que están formados por tetraedros de AlO_4 y PO_4 . También, los átomos de Al y P pueden reemplazarse isomórficamente por átomos de Si, Li, Be, B, Ge, As, Si, Mg, Cr, Mn, Fe, Co (Bennett *et al.*, 1986). Se establecieron diferentes mecanismos de sustitución isomorfa (SM) de átomos de Al y P para entender la incorporación de cationes metálicos (Me) y para los átomos de Si en la estructura del $AlPO_4$. Los cationes metálicos pueden reemplazar a los átomos de Al (SM I); estos pueden ser elementos monovalentes, divalentes y tetravalentes de átomos de Al (SM Ia, SM Ib y SM Ic, respectivamente), resultado un enlace Me-O-P. Los átomos de P (SM II), pueden ser sustituidos por elementos tetravalentes y pentavalentes de átomos de P (SM IIa y SM IIb respectivamente). Esto da como resultado un enlace Me-O-Al. Reemplazando los átomos Al y P por cationes metálicos adyacentes se forma un Me-O-Me, siendo este enlace muy estable. Por otro lado, el Si es el único que puede sustituir átomos de Al y P al mismo tiempo (SM III) (Martens, 1990).

La sustitución SM III puede formar estructuras de silicoaluminofosfato (SAPO). La estructura SAPO está formada por la combinación de los mecanismos de sustitución SM IIa y SM III. Las ecuaciones 8 y 9 muestran las especies presentes en las estructuras finales (Sastre et al., 1997).



Las especies se expresan en subíndices, y las estructuras finales están entre paréntesis. Al comienzo de la reacción, los átomos de Si se incorporan mediante el mecanismo SM IIa. El reemplazo de un par de átomos adyacentes de Al y P con dos átomos de Si (SM III ho) genera un enlace Si-O-P, pero este enlace es inestable. A partir de una concentración crítica de Si, que puede estar por debajo del nivel estequiométrico de sustitución SM IIa, la sustitución SM III comienza a ocurrir simultáneamente, y se extiende hasta que regiones individuales del cristal se vuelven silíceas y forman una sustitución heterogénea (parches de silicio SM III).

La sustitución SM III, ha dado como resultado una estructura de electrones neutros que comprende capas de $AlPO_4$ y capas de SiO_2 . En el límite de dos dominios cristalinos, están presentes Si (3Si, 1Al) y Si (1Si, 3Al). Las cargas negativas se generan en la estructura cuando los átomos de Si son reemplazados por átomos de Al en la sustitución SM II he. Los mecanismos de sustitución de Si son sensibles a diferentes parámetros de síntesis, por ejemplo: contenido de Si (Martens, 1990), naturaleza de SDA (R. Wang et al., 1991), relación SDA/ Al_2O_3 y P_2O_5/Al_2O_3 en la mezcla de reacción (Jahn et al., 1990), pH (Derouane, 1990) y temperatura de cristalización (Young et al., 1991).

1.7 SAPO-34 y sus aplicaciones

SAPO-34 es un silicoaluminofosfato con átomos de Si, Al, P y O en su estructura tipo chabazita (CHA) y con un diámetro de poro de 0.38 nm. Este material fue sintetizado por primera vez por Union Carbide Corporation (Lok et al., 1982). Se utiliza en la industria petroquímica como catalizador en la conversión de metanol a olefinas (MTO) (Sima Askari et al., 2016a). Debido a que su tamaño de poro es igual al diámetro molecular del metano, se han fabricado membranas SAPO-34 que han demostrado una alta eficiencia en la separación de la mezcla CO_2/CH_4 (I Gusti B. N. Makertihartha et al., 2022; Usman et al., 2022) así como la purificación del hidrógeno (Byrappa et al., 2013). SAPO-34 coordinado con metales de transición genera un material utilizado para la catálisis de óxidos de nitrógeno de gases de combustión (Paolucci et al., 2016).

1.8 Síntesis hidrotermal

El método de síntesis hidrotermal es el más utilizado para la obtención de SAPO-34. Este método se basa en el crecimiento de cristales en soluciones minerales sobrecalentadas en agua a una temperatura entre 180 °C y 200 °C, en presencia del agente director de la estructura. Este proceso se realiza en autoclaves selladas, calentadas en un horno a una temperatura y tiempo específicos a presión autógena. Para obtener un material cristalino a partir de este método, se tienen que considerar los factores más importantes como el tiempo y temperatura de cristalización, la naturaleza y concentración de los precursores, así como el tipo de molécula orgánica utilizada como plantilla (Byrappa et al., 2013).

1.8.1 Tiempo y temperatura de cristalización

El tiempo en que la solución precursora está bajo tratamiento hidrotermal, es un factor importante que define la fase cristalina y el tamaño del cristal. En la síntesis hidrotermal de SAPO-34, después de 14 h de cristalización, la fase amorfa desaparece por completo (S. Askari et al., 2012) y la fase pura y el área de superficie aumentan (Q. Wang et al., 2011).

El crecimiento de los cristales con el aumento del tiempo se atribuye al fenómeno de maduración de Ostwald que describe que, con el aumento del tiempo de cristalización, los cristales más pequeños se disuelven y se asientan en partículas más grandes. Sin embargo, en el tiempo mínimo de cristalización no se puede obtener una fase cristalina y se obtendrá un material amorfo. En las zeolitas, en un tiempo de cristalización más largo, aparecen fases cristalinas más estables y las menos estables desaparecerán (Pavlov et al., 2012). En la Tabla 7, se muestran diferentes estudios del efecto del tiempo de cristalización, la temperatura en la cristalinidad y el tamaño de cristal para la síntesis de la zeolita SAPO-34.

Tabla 7. Efecto del tiempo y temperatura de cristalización en la fase y tamaño de cristal de SAPO-34.

Tiempo (h)	Estructura cristalina	Tamaño de cristal (nm)	Composición Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ : SiO ₂ : SDA: H ₂ O	Temperatura (°C)	Referencia
3	Amorfo	-	0.5: 1: 0.3: 2.0TEAOH: 70	200	(S. Askari et al., 2012)
6	Amorfo + SAPO-34	400			
14	SAPO-34	500			
24	SAPO-34	600			
2.5	Amorfo	-	1: 4.0: 0.6: 4TEAOH:147	160	(van Heyden et al., 2008)
5	AEI	329			
15	CHA	417			
1	Amorfo	-	1: 2.0: 0.6: 2.0TEAOH: 75	180	
4.25	CHA	286			
3	Amorfo	-	1: 4.0: 0.6: 4TEAOH:147		
4.5	CHA	308			
7	CHA	368			
12	SAPO-34 + SAPO-5		1: 1: 0.33: 3.0TEEDA: 50	200	(Yoon et al., 2005)
24	SAPO-34 + SAPO-5				
48	SAPO-34				

De acuerdo con la Tabla 7, se observa la formación de SAPO-34 con tiempos de 24, 14 e incluso 4 h, utilizando temperaturas de 160 a 200°C. Con esto se corrobora el efecto del tiempo en el tamaño de cristal. A tiempos bajos, no se observa la formación de ninguna fase y al aumentar el tiempo, las fases que compiten con la SAPO-34 son AEI y SAPO-5.

1.8.2 Naturaleza y concentración de los precursores

Tanto la naturaleza, como la concentración de las fuentes de los diferentes componentes de SAPO-34 como lo son Si, Al y P, influyen en la cristalinidad, el tamaño de cristal y la morfología del producto final. En el caso del Si, se han utilizado fuentes de sílice amorfa como sol de sílice o sílice pirógena (Lok et al., 1982). En la síntesis de SAPO-34 empleada en catálisis se ha utilizado sílice amorfa precipitada (Bakhtiar et al., 2019), gel de sílice (I.G.B.N. Makertihartha et al., 2020), alcóxidos de silicio (Ali Zeinali Varzaneh et al., 2020) y otras fuentes poco preferidas como el

ácido silícico y el silicato de sodio (Lu et al., 2019). Así mismo, estas fuentes son las que se han utilizado en la síntesis de membranas empleadas para la separación de gases (Falconer et al., 2007).

Para la fuente de Si, es importante considerar el diámetro de partícula, así como el área superficial, ya que este es un factor importante para la solubilidad de esta, lo que afecta considerablemente la cristalización (Yu, 2007). La sílice coloidal y la sílice pirógena se conocen por presentar una mayor área superficial que otras fuentes. La partícula de sílice se disuelve de afuera hacia adentro, de manera que, a menor diámetro de partícula, esta podrá disolverse y así obtener mayor cantidad de especies de Si en el medio de reacción (Boehm, 1980).

En cuanto a la concentración, se han realizado estudios donde se varió la relación molar de sílice en el gel de síntesis. De acuerdo con la siguiente composición molar $2\text{TEAOH}: x\text{SiO}_2: 1\text{Al}_2\text{O}_3: 1\text{P}_2\text{O}_5: 70\text{H}_2\text{O}: 0.7\text{HCl}$, se utilizaron valores para x de 0.12, 0.26, 0.44, 0.72 y 1. Con base en esto, se reportó que la variación de la concentración de sílice no afectó a la fase cristalina, por lo que no se promovió la formación de fases ajenas a SAPO-34 (Ali Izadbakhsh et al., 2009).

Las fuentes de Al más utilizadas para obtener SAPO-34 son preferiblemente los alcóxidos de aluminio, como el isopropóxido de aluminio y la pseudobohemita. Existen aluminofosfatos cristalinos o amorfos que pueden utilizarse como fuente de Al y P al mismo tiempo. Otras fuentes de Al utilizadas en la síntesis de aluminosilicatos como la gibbsita, aluminato de sodio o tricloruro de aluminio, pero estos no se observan en la síntesis de silicoaluminofosfatos.

Se realizó un estudio donde se utilizaron diferentes fuentes de Al para la síntesis de silicoaluminofosfatos. Las fuentes utilizadas fueron la pseudobohemita con diferentes tamaños de partículas, isopropóxido de aluminio, hidrargilita, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y cloruro de aluminio. A partir de fuentes como la hidrargilita y el cloruro de aluminio, se obtuvieron fases densas como la cristobalita, sin presencia de estructuras SAPO. Al utilizar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se observó reactividad por parte del Al, ya que esta estructura es muy estable y poco reactiva. Por otro lado, utilizando pseudobohemita e isopropóxido de aluminio, se logró obtener un material SAPO sin material amorfo presente (Weyda et al., 1990).

En caso de la fuente de P generalmente se utiliza el ácido fosfórico (H_3PO_4). Por lo tanto, no se han realizado estudios sobre la implementación de diferentes fuentes de este elemento. En cuanto a la concentración, se ha demostrado que la variación puede interferir en las características fisicoquímicas de la zeolita. Por ejemplo, a mayor concentración de P se puede obtener una combinación de fases, lo que puede repercutir en la disminución del área superficial. Se observó que al aumentar a relación de 0.6 a 1 en $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, aumentó el área superficial y la cristalinidad. No obstante, al aumentar a 1.2 la cristalinidad se reduce y, al aumentar a 1.4, se promueve la formación de otra fase que corresponde a SAPO-41 (Sedighi et al., 2014).

1.8.3 Contenido de agua

En el método de síntesis hidrotermal es importante la cantidad de agua donde se disolverán los precursores de la zeolita. La cantidad de agua influye en el pH, la cristalinidad y la concentración de los iones en el gel de síntesis. En la Tabla 8 se muestran los resultados de la variación del contenido de agua en la síntesis de SAPO-34.

Tabla 8. Efecto del contenido de agua en la síntesis de SAPO-34.

Fase	Tamaño de cristal (μm)	Área superficial (m^2/g)	Composición $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:\text{SDA}:\text{H}_2\text{O}$	Referencia
SAPO-34	6	592	1: 0.4: 1: 0.5: 1.5MOR: 60	(Sedighi et al., 2014)
SAPO-34	3	462	1: 0.4: 1: 0.5: 1.5MOR: 75	
Fase indefinida	1	330	1: 0.4: 1: 0.5: 1.5MOR: 100	

MOR: Morfolina.

Se ha observado que, a menor cantidad de agua en el gel de síntesis, la concentración de iones aumenta lo cual favorece la formación de núcleos. Por otro lado, al aumentar el contenido de agua en el gel de síntesis, la concentración de iones disminuye, lo que provoca un cambio en el pH y una disminución de la alcalinidad del medio. Considerando que la nucleación se ve influenciada por la alcalinidad del medio, al alterar el pH puede afectarse la formación de la zeolita. Además, un alto contenido de agua da como resultado cristales más pequeños, pero sin morfología definida. Entonces, el contenido de agua puede ser una variable para la optimización y así obtener cristales pequeños con alta cristalinidad.

1.8.4 Tipo y concentración de plantilla

Este es uno de los factores más importantes a considerar para la síntesis de SAPO-34, ya que tienen el papel de agente dirección de estructura (SDA) y a partir de este se lleva a cabo la nucleación y el crecimiento del cristal. Además, puede afectar la alcalinidad de la solución y la interacción de los precursores (Yang et al., 2013), funcionan como relleno de espacio y compensación de carga en la síntesis de SAPO (Álvaro-Muñoz et al., 2012; Briend et al., 1995).

Se ha demostrado que la SAPO-34 se puede obtener de varios tipos de plantillas como hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), dipropilamina (DPA), dietilamina (DEA), morfolina y trietilamina (TEA). Cada una de estas plantillas puede causar diferentes propiedades fisicoquímicas (Carreon et al., 2008). Las plantillas utilizadas en silicoaluminofosfatos, en general, contienen elementos como nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio. Estos compuestos también contienen al menos un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los principales compuestos nitrogenados utilizados como SDA son las aminas y los compuestos de amonio cuaternario. Se ha demostrado la importancia de la plantilla en la síntesis de silicoaluminofosfatos. En otros estudios se observó que, al utilizar la misma mezcla de reacción, pero excluyendo el SDA, se obtuvo un material denso no poroso con estructura tipo cuarzo (Weyda et al., 1990). Con esto se corrobora su participación como agente director de estructura.

De acuerdo con los reportes se ha observado que las muestras de SAPO-34 preparadas por TEA tienen la cristalinidad y contenido de silicio más bajos, aunque TEA es una plantilla más adecuada para la síntesis de la estructura SAPO-5 (Jhung et al., 2005). También, se observa que TEOH es la mejor plantilla para sintetizar SAPO-34 de tamaño nanométrico (Sima Askari et al., 2016b). Las propiedades del SAPO-34 sintetizado con DEA y morfolina dependen de su concentración en el gel inicial (Carreon et al., 2008). Al utilizar morfolina, se observó que a una concentración baja (2 Molar) se promueve la formación de SAPO-5, mientras que al aumentar la concentración (4 Molar) se obtiene SAPO-34 (S. Askari et al., 2012). Al utilizar DEA en una baja concentración, SAPO-34 es inestable y se transforma en una estructura de AlPO_4 fase Cristobalita y Augelita (Q. Wang et al., 2011).

Se ha observado que la concentración de plantilla tiene efecto sobre la cantidad de Si en el producto final de SAPO-34. Se realizó un estudio donde se varió la concentración de DEA y se

observó que, a menor concentración, el contenido de Si aumentó en SAPO-34 de las muestras sintetizadas (Vomscheid et al., 1994).

Las mezclas de dos o más SDA pueden producir mezclas de los silicoaluminofosfatos. Las especies de plantilla más directas pueden controlar el curso de la reacción con las otras especies de plantilla que sirven principalmente para establecer las condiciones de pH del gel de reacción. El uso de la plantilla dependerá de la aplicación final de la zeolita. Por ejemplo, a partir de TEA es posible obtener SAPO-34 pero esta resulta con combinación de fases con SAPO-35. Para reducir este efecto, la plantilla se combina con morfolina para obtener una cristalinidad más orientada a SAPO-34 (Salmasi et al., 2012).

Respecto a los datos que se muestran en la Tabla 12, se observa que a partir de la síntesis de SAPO-34 utilizando como plantilla morfolina, se obtiene tamaños de cristal más grandes comparados con TEAOH, DPA y TEA. Por consiguiente, el área superficial de SAPO-34 sintetizada con morfolina no supera los 500 m²/g, mientras que la zeolita sintetizada con TEA/DEA casi alcanzan los 800 m²/g (Lee et al., 2007).

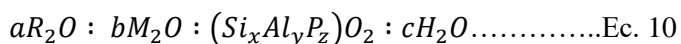
Se ha reportado la posibilidad de sintetizar SAPO-34 a partir de la combinación de tres plantillas (TEAOH, morfolina y DEA). A diferencia de la síntesis con una sola plantilla, los resultados de este estudio dieron lugar a la formación de partículas esféricas con estructura tipo SAPO-34, con un tamaño de partícula de alrededor de los 200 nm (Najafi et al., 2014).

La versatilidad de SAPO-34, al poder ser sintetizada con diferentes SDA, propicia la exploración de un proceso de síntesis hidrotérmal sin el uso de plantillas costosas, pero sin afectar la cristalinidad y el área superficial de la zeolita.

1.8.5 Contenido de metales alcalinos en el gel de síntesis de silicoaluminofosfatos

La composición química de la estructura de SAPO-34 incluye los átomos de Si, Al, P y un SDA, pero no incluye metales alcalinos u otros cationes que puedan estar presentes en la mezcla de reacción. Si bien las estructuras tipo SAPO no presentan cationes alcalinos en su estructura, estos pueden estar presentes en las fuentes de Al y Si, incluso en el SDA (Mertens et al., 2005). Cuando los metales alcalinos se introducen no intencionalmente en la mezcla de reacción, los cationes pueden observarse formando compuestos extraños o funcionan como iones de equilibrio de carga para tetraedros de AlO_2^- que no están asociados con un PO_2^+ o un ion orgánico derivado del SDA (Wilson et al., 1980).

La fórmula empírica para la mezcla de reacción que involucra metales alcalinos se expresa como:



Donde *M* es el metal alcalino y *b* tiene valores de 0-2.5. De acuerdo con lo anterior, la sustitución se puede llevar a cabo en los diferentes sitios de la celda unitaria de CHA, de modo que los cationes se pueden incorporar a partir de diferentes mecanismos de sustitución. Las principales posiciones de cationes están en el centro de un prisma hexagonal (Sitio I), en el centro de la ventana de seis anillos (Sitio II), en la cavidad desplazada de la ventana de seis anillos (Sitio II'), y cerca del centro de la ventana de ocho anillos (Sitio III) (Arévalo-Hidalgo et al., 2010).

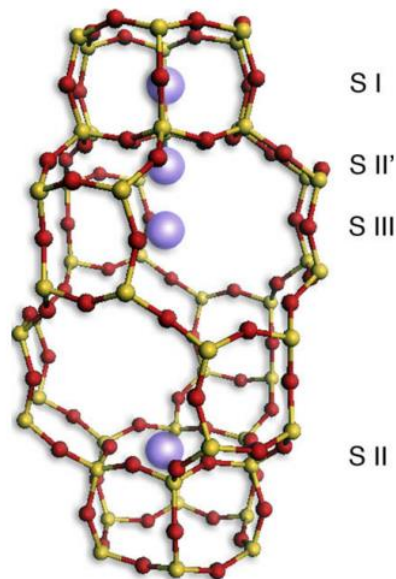


Figura 6. Estructura de CHA con posibles posiciones de cationes (Arévalo-Hidalgo et al., 2010).

Los mecanismos de sustitución isomorfa (SM) se dan cuando los cationes de metal (M) sustituyen a los átomos de Al (SM I) que resulta en un enlace M-O-P. La sustitución de átomos de P por elementos monovalentes o divalentes (SM II y SM II'), esto resulta en un enlace Me-O-Al. La sustitución de átomos de Al y P adyacentes por cationes que daría forma a un enlace M-O-M, pero estos son muy poco estables. El único elemento que puede hacer esta sustitución es el Si.

Por otro lado, se ha observado que, con el alto contenido de metales alcalinos en el gel de síntesis, además del aumento en el pH, se observa una marcada tendencia en la obtención de aluminofosfatos con estructuras tipo berlinita y/o tridimita (Lok et al., 1982).

Cuando los metales alcalinos se introducen no intencionalmente en la mezcla de reacción, como impurezas, por ejemplo, los cationes también aparecen en los productos SAPO. Se ha establecido que las diferentes fuentes comerciales de Si, Al, P y del SDA, contienen cierta concentración de metales alcalinos como impurezas. Por ejemplo, se ha observado que el TEAOH contiene 1.6% en peso de K y un 0.05% en peso de Na, mientras que el ácido fosfórico con frecuencia contiene más de 0.01% de metales alcalinos (Mertens et al., 2005).

Así mismo, se determinó que el contenido de Na y K en las fuentes de los componentes de la mezcla de síntesis para estructuras SAPO tienen influencia en el tamaño de cristal y una cierta preferencia en la formación de una estructura u otra. De acuerdo con lo reportado en la patente, se realizó la síntesis de un material compuesto de SAPO con estructuras tipo CHA/AEI. Se observó que a partir de una mezcla de síntesis con un contenido de 0.1-0.5 g de metal alcalino por mol de Al_2O_3 , el tamaño de partícula promedio fue de 2.2 μm (Mertens et al., 2005).

Al utilizar una fuente de Si con un metal alcalino (por ejemplo, silicato de sodio Na_2SiO_3), se puede evitar las condiciones de pH alto mediante la neutralización *in situ*. Esta neutralización dará pie a la formación de sílice precipitada. A partir de esto, se puede decir que se está utilizando sílice como reactivo y no un silicato de metal alcalino. En este sentido, se prefiere que, si se utiliza alguna fuente de Si o Al con metal alcalino en la mezcla de reacción, sea en una proporción menor del 30% de la proporción global (S. H. Park et al., 2021).

Se ha observado que la presencia de cationes alcalinos en la estructura SAPO-34 pueden modificar el tamaño de poro, la relación Si/Al y la acidez del material, lo que influye directamente

en la capacidad de adsorción de ciertos gases (Fathi et al., 2020; Shang et al., 2012; X. Wang et al., 2021). Estos cationes se han introducido en la estructura SAPO-34 desde la mezcla de síntesis. Por ejemplo, se ha reportado la síntesis de Na-SAPO-34 agregando NaOH como fuente de sodio (Fathi et al., 2020; Lok et al., 1982; Mertens et al., 2005; Rivera-Ramos et al., 2008).

Otros cationes alcalinos y alcalinotérreos se han introducido a partir de intercambio iónico como tratamiento post-síntesis. Este proceso se ha implementado para determinar la adsorción de CO₂ en Na-SAPO-34 intercambiado con Ce³⁺ < Ti³⁺ < Mg²⁺ < Ca²⁺ < Ag⁺ < Na⁺ < Sr²⁺, mostrando una mayor capacidad de adsorción el Sr-SAPO-34, seguido por Na-SAPO-34 (Rivera-Ramos et al., 2008; L. Zhang et al., 2010). En otros estudios se realizó el intercambio iónico con Li⁺, Na⁺, K⁺ y Cs⁺ mostrando una mayor capacidad de adsorción el Li⁺ SAPO-34 (Bellatreche et al., 2018).

El intercambio iónico también se ha realizado en las membranas de SAPO-34 para modificar el tamaño y volumen de poro. Con esto también se aumenta la permeabilidad y la capacidad de separación de ciertas mezclas de gases. Se han utilizado los cationes Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, y Cu²⁺, donde se observó que las membranas Li⁺ SAPO-34 fueron las de mejor permeabilidad de CO₂ y la capacidad en la separación de CO₂/CH₄ (Hong et al., 2007). También se han intercambiado membranas con cationes alcalinotérreos como Mg²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺ y Ba²⁺, siendo este último el que mostró mejor capacidad en la separación de mezclas de CO₂/CH₄ (Chew et al., 2011).

El intercambio iónico con SAPO-34 y membranas SAPO-34 han mostrado una mejora significativa en la adsorción de CO₂ y la separación de gases, respectivamente. La introducción de los cationes desde de la mezcla de síntesis permite disminuir tiempo al no realizar el tratamiento posterior de intercambio iónico. Se ha observado que, a partir de tratamientos post síntesis, los cationes se distribuyen de una manera desigual. Esto da como resultado la formación de depósitos fuera del marco lo que a su vez genera el bloqueo del poro y dificulta la adsorción o permeabilidad de gases (Lomachenko et al., 2016). También, tiene la ventaja de poder utilizar fuentes de Al y Si obtenidos a partir del tratamiento de fusión alcalina de residuos, como los planteados en este proyecto.

Además de modificar el tamaño de poro y mejorar la selectividad en la separación de gases para la zeolita SAPO-34, han surgido estudios donde mencionan que los cationes alcalinos pueden dirigir la formación de estructuras tipo SAPO sin la presencia de agentes director de estructura orgánico (S. H. Park et al., 2018). Esto fue logrado utilizando el método en donde se forma un desajuste en la densidad de carga en la mezcla de síntesis, que inicialmente se planteó con el enfoque de la cooperación multiplantilla, donde se utilizan moléculas orgánicas con diferente densidad de carga y una baja relación Si/Al que condujera a la misma estructura cristalina (Lewis et al., 2004). A partir de este enfoque, se ha logrado la síntesis de estructuras tipo SAPO con topología MER, EDI, GIS y ANA utilizando cationes Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ y Cs⁺ en condiciones totalmente inorgánicas (S. H. Park et al., 2018).

Recientemente, se ha reportado que a partir de la relación MOH/P₂O₅, es posible generalizar el contenido de cationes alcalinos en la síntesis de estructuras tipo SAPO libre de SDA orgánicos. Mientras la relación se encuentre entre 3.3-5.3, la cristalización conducirá a estructuras tipo SAPO, y a su vez se inhibe la formación de fases no zeolíticas como los materiales densos (S. H. Park et al., 2021).

1.9 Rutas de síntesis ambientalmente amigables para la obtención de la zeolita SAPO-34

El proceso de síntesis hidrotermal de SAPO-34 implica diferentes etapas que representan cierto impacto ambiental negativo. Es necesaria cierta cantidad de agua que al final de la síntesis se

convierte en un residuo líquido con alta concentración de iones. También implica la implementación de temperaturas de alrededor de 200°C por periodos largos, lo cual implica un consumo de energía elevado. Una vez terminada la síntesis, es necesario remover la plantilla orgánica de la zeolita para obtener cavidades y canales libres. Esto genera ciertos vapores que son liberados a la atmósfera.

Se han realizado diferentes estudios para disminuir los impactos ambientales derivados de la síntesis de SAPO-34 y la síntesis hidrotermal de zeolitas en general. A continuación, se muestran diferentes alternativas que se han aplicado para la disminución de impactos ambientales derivados de la síntesis de SAPO-34.

1.9.1 Síntesis con reciclado de licor madre y reducción en el uso de SDA

El uso de plantillas orgánicas como SDA en la síntesis de la zeolita SAPO-34 es un componente necesario para obtener la zeolita deseada y alta cristalinidad. Al finalizar la síntesis, el material cristalino se recupera y el sobrenadante se le conoce como licor madre, que finalmente resulta como un desecho líquido de especies orgánicas e inorgánicas.

Existen diferentes trabajos donde se han sintetizado zeolitas en ausencia de algún SDA (Hosseinpour et al., 2020). Esto podría ser una alternativa adecuada para aplicar en la síntesis de SAPO-34, pero hasta el momento no se han reportado algún trabajo al respecto. Lo más cercano a esto, es la síntesis libre de SDA de zeolita SSZ-13 (Nasser et al., 2019) que presenta una estructura tipo chabazita (CHA), la misma que SAPO-34. Para la síntesis común de SSZ-13 se utiliza N, N, N-trimetil-1-adamantamónio (TMAda⁺) como SDA, el cual fue sustituido por fluoruro de amonio (NH₄F), obteniendo un material con eficiencia del 100% en la conversión de metanol a olefinas (MTO).

También, se ha reportado la posibilidad de reutilizar el licor madre resultante de la síntesis de SAPO-34. A partir de las investigaciones realizadas por Xi y colaboradores (Xi et al., 2015), se sintetizó SAPO-34 reutilizando el licor madre hasta cuatro veces. Se han realizado trabajos relacionados en donde se ha reutilizado el licor madre de Cu-SAPO-34 (Bing et al., 2018), generando como resultado, materiales con eficiencia similar considerando a los que se obtuvieron con y sin reciclaje de licor madre.

1.9.2 Síntesis de SAPO-34 libre de solvente

Se ha reportado el proceso de síntesis de SAPO-34 donde eliminan por completo el uso de solventes (Jin et al., 2013). Este proceso consiste en la mezcla mecánica de los precursores de SAPO-34 y otros materiales silicoaluminofosfatos. La única humedad que toma la mezcla es la proporcionada por los precursores líquidos para posteriormente someter la mezcla espesa al tratamiento hidrotermal. A partir de este proceso se obtuvieron materiales con capacidades catalíticas similares a los obtenidos a partir de síntesis hidrotermal convencional.

1.9.3 Síntesis rápida de SAPO-34

Para la síntesis hidrotermal de SAPO-34 se utilizan temperaturas de alrededor de 200°C. Considerando que la SAPO-34 requiere de uno a varios días para su cristalización (Lok et al., 1982), mediante diferentes métodos, se ha podido reducir el tiempo de cristalización hasta lograr el tiempo de síntesis a algunos minutos. Esto a partir de diferentes fuentes de calor como microondas (Ding et al., 2019) o baño de aceite (Q. Sun et al., 2015).

En las últimas décadas se han desarrollado diferentes estrategias para acortar el tiempo de síntesis de la zeolita SAPO-34, como la síntesis asistida por microondas (Ding et al., 2019; S. Lin et al., 2010; Y. Zhang et al., 2019), y la síntesis asistida por ultrasonido (Azarhoosh et al., 2019). Sin

embargo, estos métodos aun contemplan varias horas de calentamiento; además, se considera que a menor tiempo de cristalización se obtiene una combinación de estructuras cristalinas y no solo SAPO-34.

También, se han realizado avances considerables en la reducción del tiempo de calentamiento. Por ejemplo, se ha reportado la síntesis de SAPO-34 en 10 minutos (Q. Sun et al., 2015). Esto se llevó a cabo combinando el método asistido por semilla y el calentamiento rápido en baño de aceite. Así mismo, se han logrado enfoques químicos agregando agentes quelantes al gel de síntesis para reducir el tiempo del tratamiento hidrotermal hasta 40 minutos (X. Liu et al., 2020).

1.9.4 Uso de fuentes alternativas de silicio y aluminio

La síntesis de zeolita a partir de fuentes alternativas de Si y Al es un campo bastante explorado donde uno de los objetivos principales es la disminución de costos o la reducción del impacto ambiental causado por la preparación de fuentes grado reactivo (McCormic et al., 2010). Se ha observado el uso de diferentes fuentes provenientes de residuos industriales, así como minerales naturales. Pocos trabajos han reportado sobre la síntesis de SAPO-34 utilizando fuentes alternativas de Si o Al.

En búsqueda de la sustitución de los precursores convencionales para SAPO-34 se ha reportado el uso de metacaolín, donde se realizó la calcinación previa al residuo; adicionalmente, se agregó $\text{Al}(\text{OH})_3$ para cumplir con la relación y someter las mezclas a un tratamiento hidrotermal a 200°C (Pinheiro et al., 2020). Así mismo, se ha reportado la obtención de SiO_2 a partir del tratamiento de diferentes residuos; por ejemplo, en un reporte se utilizó ceniza de cáscara de arroz, la cual se sometió a un tratamiento de calcinado a 700°C ; posteriormente, se sometió a un tratamiento de lixiviación ácida para la purificación de la sílice que, una vez obtenido, se mezcló con isopropóxido de aluminio para aplicar el tratamiento hidrotermal (Mahdavi Fard et al., 2022).

También, se ha reportado el uso de arcillas como fuente de aluminio y silicio, así como magnesio para la síntesis de SAPO-34 con Mg incorporado. La reacción se realizó mezclando la arcilla con TEAOH durante dos horas para después agregar cristales SAPO-34 preformado en el gel de síntesis y someter a tratamiento hidrotermal a 220°C por 24 h (T. Wang et al., 2020). En el grupo de trabajo se ha reportado la extracción de sílice a partir del tratamiento térmico-alcalino de residuos de arena, además de la obtención de $\text{Al}(\text{OH})_3$ como fuente de aluminio a partir de la digestión alcalina de residuos de aluminio. Cabe resaltar que se realizó la sustitución de fuentes de silicio y aluminio grado reactivo por completo, usando solo las fuentes obtenidas a partir de la valorización de residuos (Palomares-Hernandez et al., 2020).

1.10 Síntesis de membranas SAPO-34

El tamaño de poro SAPO-34 de 0.38 nm da a las membranas la capacidad de separación selectiva. Se han sintetizado membranas con una excelente capacidad de separación mediante tamizado molecular de diferentes mezclas de gases.

Las membranas de zeolita se sintetizan en un soporte poroso mediante el proceso hidrotermal. Es difícil controlar la nucleación de zeolita y el crecimiento de la membrana; por lo tanto, es importante controlar los parámetros de síntesis para obtener una membrana sin defectos. Diferentes métodos permiten el crecimiento de membranas de zeolita libres de defectos. Por ejemplo, crecimiento *in situ* y crecimiento secundario, así como los parámetros de síntesis como lo son el tiempo de cristalización, las fuentes de silicio y aluminio, el SDA, etc.

1.10.1 Tiempo de cristalización en membranas

El tiempo de cristalización puede tener un efecto en la formación de la fase cristalina y en el espesor de la membrana y, por consiguiente, la proporción de defectos. La Tabla 9 presenta los tiempos de síntesis más largos que proporcionan un espesor mayor de la membrana. Así mismo, los tiempos de síntesis más cortos dan lugar a membranas más delgadas que pueden presentar más defectos debido al bajo intercrecimiento de cristales de zeolita. La presencia de defectos afecta significativamente a la separación de gases debido a que la membrana pierde su propiedad como tamiz molecular y los gases se transportan a través de la difusión de Knudsen (Basile et al., 2019).

Tabla 9. Efecto del tiempo de cristalización en SAPO-34 para la separación de gases.

Composición Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ : SiO ₂ : SDA: H ₂ O	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Espesor de membrana (µm)	Permeabilidad (10 ⁻⁸ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	Ref.
1: 1: 0.3: 1 TEAOH: 1.6 DPA: 150	2	220	4	1.82	(B. Liu et al., 2020)
	4	220	7	2.35	
	6	220	7.5	1.73	
	8	220	7	1.68	
1: 1: 0.45: 1,2 TEAOH: 1,6 DPA: 100: 6.5% PDMS	18	180	8	0.8	(Rehman et al., 2020)
1: 1: 0.45: 1,2 TEAOH: 1,6 DPA: 100: 7.5% PDMS			9	0.84	
1: 1: 0.45: 1.2 TEAOH: 1.6 DPA: 100: 8.5% PDMS			12	0.81	
1:1:0.3:1.0 TEAOH:1.6 DPA:150	6	210	6	2.4	(Mu et al., 2019)
	12	210	6	2.5	
	22	210	7	2.4	
1: 1: 0.6: 1.2 TEAOH: 55	6	180	2		(Y. Chen et al., 2017)
	6	180	3		
	12	180	5	1.83	
	12	180	7	1.37	
	18	180	12	0.96	
	18	180	15	0.81	
	24	180	9	1.31	
	24	180	11	1.36	
	30	180	13	1.36	
30	180	11	1.02		

SDA: Agente director de estructura, TEAOH: Hidróxido de tetraetilamonio, PDMS: α , ω -dihidroxipolimetilsiloxano, DPA: Dipropilamina, GPU: unidad de permeabilidad de gases.

El tiempo de cristalización es proporcional al grosor de la membrana. Chen *et al.*, (2017) informan que el tiempo mínimo para la cristalización adecuada de la membrana SAPO-34 es de 8 h. Con un tiempo más corto, disminuye la permeabilidad de CO₂ (Y. Chen et al., 2017). A partir de los datos observados en la Tabla 9, se graficó el tiempo de cristalización respecto al espesor de las membranas. En Figura 7 se observa una tendencia ascendente que demuestra que el tiempo de cristalización tiene un efecto proporcional en el espesor de la membrana. Esto corrobora lo mencionado en la bibliografía (Y. Chen et al., 2017).

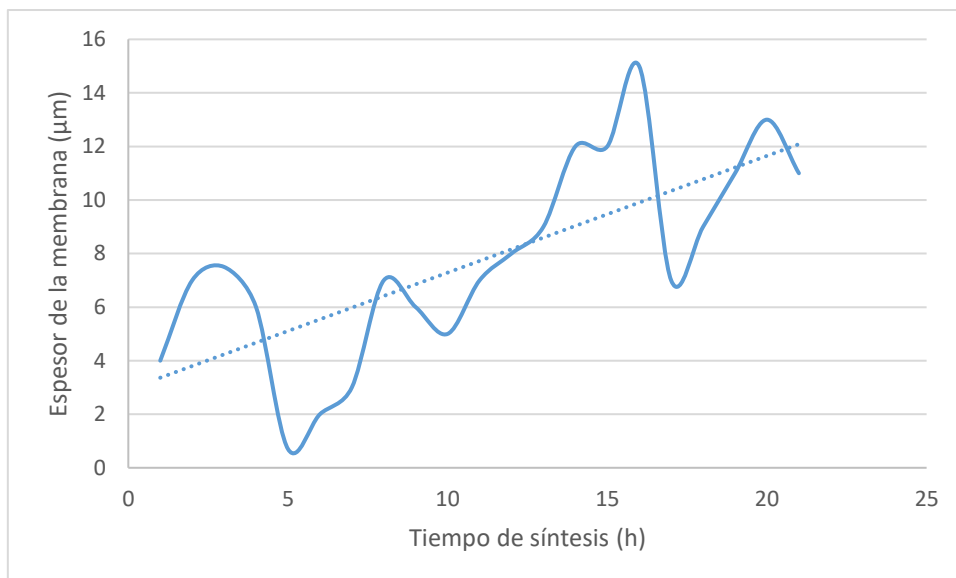


Figura 7. Efecto del tiempo en el espesor de la membrana.

A partir del efecto del tiempo de cristalización en el espesor de la membrana es importante evaluar si el espesor de la membrana tiene un efecto significativo en la permeabilidad de CO₂. A partir de los datos obtenidos de la Tabla 9 se graficó el espesor de la membrana respecto a la permeabilidad de CO₂, (Figura 8). Se observó una tendencia casi lineal con una ligera inclinación ascendente. A partir de esto se sugiere que el espesor de la membrana no afecta en mayor proporción a la permeabilidad de CO₂.

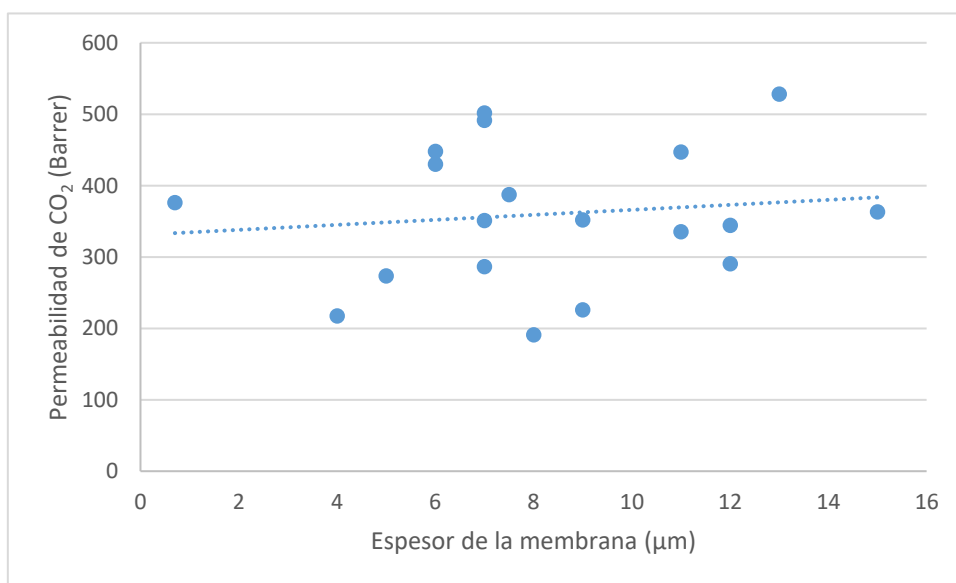


Figura 8. Efecto del espesor de la membrana en la permeabilidad de CO₂.

1.10.2 Naturaleza y concentración de los precursores

La composición del gel de síntesis implica desde la naturaleza y concentración de los precursores de la zeolita, el tipo de plantilla, la concentración, entre otros. Estos factores también influyen en la calidad de la membrana SAPO-34. Se ha demostrado que los geles de alta relación Si/Al forman membranas con menos defectos y mayor estabilidad hidrotérmica (Kosinov et al., 2016). Se realizó una búsqueda de diferentes fuentes de Si utilizados en la síntesis de membranas SAPO-34 para la separación de gases. A partir de esto se observó que la fuente de sílice mayormente utilizada es

la sílice coloidal (Ludox AS-40) así como la sílice pirógena, como se muestra en la Tabla 10. También se observaron algunos reportes donde se utiliza gel de sílice o alcóxidos de sílice.

Tabla 10. Efecto de la fuente de silicio en la separación de gases.

Fuente de silicio	Composición Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ : SiO ₂ : SDA: H ₂ O	Relación Si/Al	SDA	Permeabilidad de CO ₂ x10 ⁻⁸ mol/m ² s Pa	Referencia
Gel de sílice	1: 1: 0.4: 1.2 TEAOH: 47	0.2	TEAOH	4.8	(Talesh et al., 2010)
Gel de sílice	1: 1: 0.6: 1.2 TEAOH: 47	0.3	TEAOH	3.6	
Sílice coloidal (Ludox AS-40)	1: 1: 0.6: 1.0 TEAOH:1.6 DPA: 150	0.78	DPA	2.5	(Mu et al., 2019)
Sílice pirógena	1: 1: 0.8: 2 TEAOH: 55	0.49	TEAOH	2.01	(I.G.B.N. Makertihartha et al., 2020)
Sílice coloidal (Ludox AS-40)	1: 2: 0.6: 4.0 TEAOH: 75	-	TEAOH	2.6	(Bai et al., 2017)
Sílice coloidal (Ludox AS-40)	1: 2: 0.6: 4.0 TEAOH: 75	2.3	TEAOH	1.82	(Mei et al., 2018)
Sílice coloidal (Ludox AS-40)	1: 1: 0.6: 1.2 TEAOH: 55	2.3	TEAOH	1.83	(B. Liu et al., 2020)
Sílice coloidal (Ludox AS-40)	1: 1: 0.6: 1.2 TEAOH: 55	-	TEAOH	60.6	(Rehman et al., 2020)
Sílice coloidal (Ludox AS-40)	1: 2: 0.6: 4.0 TEAOH: 75	-	TEAOH	4.1	(Y. Zhang et al., 2019)
Sílice coloidal (Ludox AS-40)	1: 0.6 :1: 2 TEAOH :60	-	TEAOH	4.02	(Huang et al., 2015)
Sílice coloidal (Ludox AS-40)	1: 1: 0.3: 1.2TEAOH: 80	-	TEAOH	18	(Chew et al., 2011)

DPA: Dipropilamina, SDA: Agente director de estructura.

En cuanto al contenido de Si, se ha demostrado que, a menor concentración de este, mayor es la capacidad de separación de CO₂. Esto es debido a que, a una concentración media-baja de Si, la formación de SAPO-34 aumenta sin presentar la combinación de otras estructuras cristalinas. Se ha realizado estudios donde se varió la relación molar de SiO₂ y se observó que al aumentar la concentración de Si utilizando gel de sílice como reactivo, se observó una disminución en la permeabilidad de CO₂ (Talesh et al., 2010).

También, se han reportado estudios donde sintetizó SAPO-34 utilizando diferentes fuentes de Al. La fuente más utilizada ha sido el isopropóxido de aluminio. A este se le atribuye una mayor

solubilidad lo que permite una mayor creación de núcleos que promueve una alta cristalinidad que da como resultado membranas más uniformes. También se ha utilizado $\text{Al}(\text{OH})_3$, pero, en este caso, se observó que se creaban fracciones de área impermeables en las membranas para CO_2 y He (Funke et al., 2012). Por otro lado, se realizaron diferentes experimentos comparando el $\text{Al}(\text{OH})_3$ con isopropóxido de aluminio y se lograron rendimientos superiores con el $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Zhou et al., 2013).

Del mismo modo que en la fuente de Si, la diferencia radica en la capacidad de cada fuente para disolverse en medio alcalino, lo cual repercute en la morfología, tamaño de cristal y cristalinidad.

Tabla 11. Efecto de fuente de aluminio en la separación de gases.

Fuente de Aluminio	Composición Al_2O_3 : P_2O_5 : SiO_2 : SDA: H_2O	Relación Si/Al	SDA	Permeabilidad de $\text{CO}_2 \times 10^{-6}$ mol / $\text{m}^2 \text{s Pa}$	Referencia
Pseudoboheimita	1: 1: 0.8: 2 TEAOH: 55	0.49	TEAOH	2.01	(I.G.B.N. Makertihartha et al., 2020)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1: 2: 0.6: 4.0 TEAOH: 75	-	TEAOH	2.6	(Bai et al., 2017)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1: 2: 0.6: 4 TEAOH: 75	-	TEAOH	1.08	(Zhou et al., 2013)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1: 2: 0.6: 4 TEAOH: 75	-	TEAOH	0.8	(Chang et al., 2018)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1: 2: 0.32: 1 TEAOH: 0.8DPA: 75	0.16	TEAOH/ DPA	0.44	(Shiguang Li et al., 2010)
Boheimita (SASOL)	1: 0.3: 1: xMorfolina: 66	0.402	Morfolina	1.2	(Jugal K. Das et al., 2012)
Boheimita (SASOL)	1: 0.3: 1: xMorfolina: 66	0.402	Morfolina	2.75	(Jugal Kishore Das et al., 2012)
Isopropóxido de aluminio	1: 1: 0.6: 1.2 TEAOH: 55	-	TEAOH	60.06	(Rehman et al., 2020)
Isopropóxido de aluminio	1: 2: 0.6: 4.0 TEAOH: 75	-	TEAOH	4.1	(Y. Zhang et al., 2019)
Isopropóxido de aluminio	1: 0.6 :1: 2 TEAOH :60	-	TEAOH	4.02	(Huang et al., 2015)
Isopropóxido de aluminio	1: 1: 0.3: 1.2TEAOH: 80	-	TEAOH	18	(Chew et al., 2011)

TEAOH: Hidróxido de tetraetilamonio.

También, se lograron obtener buenos resultados al utilizar $\text{Al}(\text{OH})_3$ en la síntesis de membranas a mayor escala, aumentando la longitud del tubo de 5 a 25 cm. Del mismo modo, se consideró esta fuente de Al ya que se muestra más económica con respecto a los alcóxidos de aluminio comúnmente utilizados (Shiguang Li et al., 2010).

1.10.3 Tipo de agente director de estructura (SDA)

Respecto a la separación de gases, las plantillas que han mostrado mejores resultados son TEAOH, DPA y morfolina, donde este último se ha mostrado como el SDA más económico. Esto ha permitido utilizarla para el escalamiento del proceso de separación de gases con membranas

SAPO-34 (Carreon et al., 2008; Comesaña-Gándara et al., 2019; I.G.B.N. Makertihartha et al., 2020).

La selección de SDA es de suma importancia para la síntesis de SAPO-34, aunque se ha reportado que es posible utilizar varias moléculas orgánicas para la obtención de SAPO-34, cada una de estas tiene un efecto diferente en la fase cristalina, el tamaño de cristal, la pureza de la fase, la cristalinidad relativa, así como las propiedades fisicoquímicas de la membrana (Carreon et al., 2008).

Para diferentes aplicaciones de SAPO-34 como catálisis MTO o NO_x, así como para la obtención de cristal semilla para la síntesis de membranas, el tamaño de cristal y el área superficial son importantes. En la Tabla 12 se muestran diferentes estudios sobre los parámetros de síntesis de SAPO-34. A partir de esta información, se ha observado que cuando se utiliza TEOH es posible obtener cristales más pequeños de hasta 0.1 μm (Chen H. , 2019) que, han sido utilizados como semilla en la síntesis de membranas. Esto aumenta la tasa de nucleación que conduce a membranas más delgadas con mayor selectividad en la separación de gases. También se ha reportado que el uso de morfolina da lugar a cristales pequeños de 0.6 μm (Bakhtiar et al., 2019) y en combinación con TEA es posible reducir el tamaño hasta 0.2 μm (C. Sun et al., 2020).

La obtención de cristales pequeños para la preparación de membranas facilita el llenado de poros de los diferentes soportes, además de promover la creación de una capa fina en la superficie del sustrato que representa membranas más eficientes para la separación de gases. Por ejemplo, se ha informado que el rendimiento de separación de la membrana de capa fina SAPO-34 preparada en el sistema TEOH-DPA- ciclohexilamina es mucho mejor que el de la membrana preparada en el sistema TEOH-DPA (Carreon et al., 2008).

Tabla 12. Efecto de los parámetros de síntesis para SAPO-34.

Fase cristalina	Composición molar Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ : SiO ₂ : SDA: H ₂ O	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Fuentes de Si, Al y P	Plantilla	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de cristal (μ)	Nota	Referencia
SAPO-34	1.0:0.56:1.0:1.72:66.5	12	200		Morfolina		0.6	Síntesis asistida por semilla para la reducción de tamaño del cristal.	(Bakhtiar et al., 2019)
Cu-SAPO-34	0.26:0.1:0.12:0.09:7.2:0.09	48	200	Sílica pirógena pseudoboheimita ácido fosfórico	Morfolina	346		Catalizador Cu/SAPO-34.	(Cheng et al., 2019)
SAPO-34	x:1.0:0.6:3:80: (0.02-2000) PEG (x = 1.0, 1.5 y 2.0)	48	200	Pseudoboheimita TEOS, ácido fosfórico	Morfolina	528	2-4	Se utilizó PEG y alta relación de Al, para obtener una morfología de pétalo.	(S. Zhang et al., 2019)
SAPO-34	1:1:0.6:3:50	48	200	Pseudoboheimita/ isopropóxido de aluminio Gel de sílice, ácido fosfórico	Morfolina/ TEA	598	0.2-0.5	Tratamiento con morfolina para reducir de micro a nano partículas de SAPO-34.	(C. Sun et al., 2020)
SAPO-34	1.0:1.0:(0.3-1):1:50	6, 12, 24, 36 y 48	150, 170, 190 y 200	Isopropóxido de aluminio (sílice coloidal, TEOS, Silicato de sodio), ácido fosfórico	Morfolina	609	0.3-0.8	Las condiciones óptimas fueron temperaturas de 200°C, tiempo mayor a 12 h y la mejor fue sílice coloidal.	(Lu et al., 2019)
SAPO-34	1.0:1.0:0.4:4.7:70	24	180	Sílica pirógena Pseudoboheimita Ácido fosfórico	Trietilamina (TEA)	569	10	Un ataque químico con TEA para creación de poros secundarios más grandes.	(Pan et al., 2019)
SAPO-34 con poros jerárquicos	1.0:1.0:0.6:3:60	48	200	Sol de sílice Pseudoboheimita Ácido fosfórico	TEA	628	2	La creación de poros secundarios más grande se realizó con ácido oxálico y tratamiento térmico.	(Zhonghai Liu et al., 2019)

Tabla 13. Efecto de los parámetros de síntesis para SAPO-34 (continuación).

Fase cristalina	Composición molar Al ₂ O ₃ :P ₂ O ₅ : SiO ₂ : SDA: H ₂ O	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Fuentes de Si, Al y P	Plantilla	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de cristal (μ)	Nota	Referencia
SAPO-18/34	1.0:1:0.3: 7.0:15.7	48	200	Isopropóxido de aluminio sílice coloidal Ácido fosfórico	TEA	604	1	Se realizó la síntesis de dos fases SAPO bajo el método hidrotermal con agitación.	(C. Sun et al., 2020)
Cu-SAPO-34	6.7:6.2:1:7.7:161.3	24	200	Sílice pilógena Isopropóxido de aluminio Ácido fosfórico	(TEAOH)		-	Se puso en contacto el SDA con el precursor de cobre antes de la síntesis para aumentar la actividad catalítica.	(Pétaud et al., 2019)
SAPO-34	1.0:2.0:0.6:4.0:75	7	180	Isopropóxido de aluminio sílice coloidal Ácido fosfórico	TEAOH	501	-	Se realizó la síntesis hidrotermal asistida por microondas, además de ozono asistido para la eliminación de la plantilla.	(Rehman et al., 2019)
Nanosheets-SAPO-34	1:2: 0.6:2:105:0.4 TPOAC	96	180	Sílice coloidal Isopropóxido de aluminio Ácido fosfórico	TEAOH	578	0.1	Se sintetizaron nano hojas de SAPO-34 a partir de un surfactante oragnosilano.	(H. Chen et al., 2019)

PEG: Polietilenglicol.

1.11 Métodos de crecimiento de membrana

Existen diferentes métodos para la fabricación de las membranas donde se busca el crecimiento de una capa uniforme de SAPO-34 sobre un soporte poroso. Estos influyen en el rendimiento de la separación de mezclas CO₂/CH₄. En este sentido, es muy importante comprender las interacciones entre el sustrato y el gel de síntesis, además de los factores de cada uno de los métodos de preparación. Esto permite obtener membranas permeables y selectivas.

1.11.1 Cristalización *in situ*

El soporte se introduce directamente en el gel de síntesis para inducir posteriormente el crecimiento de la membrana en un proceso hidrotérmal (Jia et al., 1994). La formación de membranas en condiciones hidrotérmicas implica la formación de la región de sobresaturación adyacente a la superficie del sustrato, la nucleación, la agregación, la cristalización y el crecimiento de cristales. La fuerza motriz para la deposición de partículas es la gravedad. Cuando el sustrato está en la parte inferior de la autoclave las partículas son atraídas por fuerzas electrostáticas entre la partícula y la superficie del sustrato. El espesor de la membrana resultante de la cristalización *in situ* promedia 10 μm. En este método no existe relación entre la supersaturación local y las condiciones de síntesis (Y. S. Lin et al., 2002).

La primera síntesis *in situ* se reportó como membrana SAPO-34 sobre soporte cerámico de α-Al₂O₃ en forma de disco de 5 mm de diámetro y 3 a 5 mm de espesor y un diámetro de poro del soporte de 0.1-0.3 μm. Al final de la síntesis, no se observó ningún cambio a simple vista. Al realizar las pruebas de permeado de gas, se observaron cambios significativos. Durante la primera síntesis se observaron defectos en la membrana. Después de la segunda síntesis la superficie del sustrato estaba completamente cubierta por cristales reticulados (Jia et al., 1994). La síntesis de las membranas también se llevó a cabo en soportes tubulares de α-Al₂O₃ con un diámetro de 0.7 cm, una longitud de 0.7 cm y un diámetro de poro de 200 nm.

Se utilizó el mismo método de síntesis para el sustrato de la oblea. Los resultados obtenidos mejoraron notablemente con una permeabilidad (mol/(m²·s·Pa)) de N₂ de <7 x 10⁻¹¹. Se observó que la disposición en membranas tubulares dio mejores resultados que las membranas en 2D (Poshusta et al., 1998). La Tabla 13 muestra la cristalización *in situ* de las membranas SAPO-34 y su evaluación en la permeabilidad del CO₂.

Tabla 14. Síntesis de membranas SAPO-34 a partir de cristalización *in situ*.

Composición del gel	Substrato	Tamaño del poro del Substrato	Espesor de Membrana (μm)	Permeabilidad d CO ₂ x10 ⁻⁶ mol/m ² s Pa	Ref.
1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.3 SiO ₂ : 1TEAOH: 1.6 DPA: 150 H ₂ O.	α- Al ₂ O ₃	200nm	6-15	1.82	(B. Liu et al., 2020)
1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.3 SiO ₂ : 1TEAOH: 1.6 DPA: 150H ₂ O	α- Al ₂ O ₃	100nm	6-7	1.0	(Mu et al., 2019)
1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.3SiO ₂ : 1TEAOH: 1.6DPA: 75H ₂ O	α- Al ₂ O ₃	100nm	0.7	0.94-4.02	(Huang et al., 2015)
1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.3SiO ₂ : 1.2TEAOH: 80H ₂ O	α-Al ₂ O ₃	-	4	1.8	(Chew et al., 2011)
1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.3SiO ₂ : 1.2TEAOH: 80H ₂ O	Disco de α-Al ₂ O ₃	-	4	17.5	(Chew et al., 2019)

1.11.2 Crecimiento secundario

El crecimiento de semillas es un método para crear capas delgadas con un espesor menor a 10 μ m apoyados en diferentes sustratos. Este método consiste, en primer lugar, en la cristalización *ex situ* de la semilla. La semilla de SAPO-34 es sintetizada por diferentes métodos que producen cristales con diferentes características. Las características de la semilla afectarán las propiedades de la membrana. La semilla se deposita sobre el sustrato frotando o sumergiendo para formar una película delgada en el proceso de crecimiento secundario (J. Choi et al., 2006).

Las características de la semilla dependerán de las condiciones de síntesis; así mismo, la capa de semilla que cubre la superficie del soporte asegura que el núcleo del soporte sea denso y uniforme. Por lo tanto, la posibilidad de formación de defectos se reduce considerablemente. El tamaño de la semilla es un parámetro importante. En un tamaño más pequeño, la semilla puede entrar en los poros de soporte y reducir el flujo de permeación. El tamaño del cristal debe ser de alrededor de 30-120nm. Si el tamaño de la semilla es demasiado grande, la reticulación de la membrana disminuirá y el grosor de la membrana aumentará (Jiang, 2004).

1.11.2.1 Método de siembra

El método de siembra es la fijación de cristales de semillas (SAPO-34 preformado) en el sustrato. A continuación, se describen las técnicas más utilizadas para la síntesis de membranas SAPO-34.

1.11.2.2 Método de frotamiento

En este método el soporte se frota con polvo de SAPO-34 en su superficie donde crecerá la membrana cuando se someta al proceso hidrotermal. Para promover la interacción entre el sustrato y la semilla, se utiliza una suspensión coloidal cargada positivamente y la superficie del sustrato se carga negativamente para fijar la semilla en el sustrato por fuerzas electrostáticas (Boudreau et al., 1999).

Tabla 15. Síntesis de membranas SAPO-34 a partir de siembra por frotamiento.

Composición del gel	Sustrato	Tamaño del cristal (nm)	Espesor de la membrana (μ m)	Permeabilidad de CO ₂ x10 ⁻⁶ mol / m ² s Pa	Referencia
1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ : 0.6SiO ₂ : 1TEAOH: 55 H ₂ O.	Tubo de 6 canales α -Al ₂ O ₃	800	6	1.67	(Y. Chen et al., 2017)
		290	7	1.86	
		300	10	1.38	
1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ : 0.8SiO ₂ : 2TEAOH: 55 H ₂ O.	Tubo de sílice	200-400	1.7	2.1	(I.G.B.N. Makertih artha et al., 2020)
1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.3SiO ₂ : 1TEAOH: 1.6DPA: 150H ₂ O· Al(OH) ₃	Tubo de Al ₂ O ₃	300-1000	0.8	2.6	(Bai et al., 2017)
1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ : 0.8SiO ₂ : 2TEAOH: 55 H ₂ O.	Tubo de sílice	300	7	1.68	(Rehman et al., 2020)

La Tabla 14 muestra los informes de síntesis de las membranas SAPO-34 utilizando el método de frotamiento como siembra. El tamaño de la semilla es importante debido a que las semillas más pequeñas recubren la superficie uniformemente y la membrana crece de manera homogénea. El tamaño de la semilla se modifica mediante molienda mecánica y se utiliza tamaños de semilla de 800, 290 y 300 nm, obteniendo una selectividad de CO₂/CH₄ en las membranas sintetizadas de 38-43, 59-64 y 118-166 UA respectivamente (Y. Chen et al., 2017).

1.11.3 Método de recubrimiento por inmersión

El soporte se sumerge en una suspensión con cristales de SAPO-34. Los cristales se asientan en la superficie del sustrato donde crecerá la membrana cuando el soporte se introduzca en el gel de síntesis y se someta al proceso hidrotermal (Y. S. Lin et al., 2002). Se ha reportado la implementación de una capa de polivinilpirrolidona (PVP) en el sustrato antes de aplicar la siembra SAPO-34. Posteriormente, se preparó una suspensión al 3% de SAPO-34 con tratamiento ultrasónico durante 2 h. Se utilizó un tubo de mullita como sustrato. A partir de la implementación del recubrimiento PVP fue posible aumentar la selectividad H₂/CO₂ de 2.67 a 4.2 (Jugal K. Das et al., 2012). La Tabla 15 muestra los informes de síntesis de membranas SAPO-34 utilizando el método de recubrimiento por inmersión como siembra.

Tabla 16. Síntesis de membranas SAPO-34 a partir de siembra de revestimiento por inmersión.

Composición del gel	Sustrato	Concentración de semilla	Espesor de la membrana (µm)	Permeabilidad CO ₂ x10 ⁻⁶ mol / m ² s Pa	Ref.
1Al ₂ O ₃ : 0.3SiO ₂ : 1P ₂ O ₅ : 66H ₂ O	Tubo de α-Al ₂ O ₃	34.3%	-	2.75	(Jugal Kishore Das et al., 2012)
1Al ₂ O ₃ : 2P ₂ O ₅ : 0.6SiO ₂ : 4TEAOH: 75 H ₂ O.	Tubo de acero inoxidable	0.042%	3-5	2.8	(Zhou et al., 2013)
1Al ₂ O ₃ : 0.5SiO ₂ : 1P ₂ O ₅ : 1.5TEAOH: 100H ₂ O	Tubos de α-Al ₂ O ₃	1%	1.6	0.6	(Jabbari et al., 2014)
1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.32SiO ₂ : 1TEAOH: 0.8 DPA: 52 H ₂ O,	Tubo de acero inoxidable	1%	1.6	1.12	(Kim et al., 2016)

En la Tabla 15 se muestran dos reportes donde se utilizaron tubos de acero inoxidable como soporte. Se observó que el tratamiento con menor concentración de semilla en la suspensión fue el que tuvo mayor permeabilidad de CO₂. Así mismo, el de menor concentración tubo un mayor espesor de membrana. Con esto se observa que la concentración de la semilla en la suspensión de inmersión favoreció el crecimiento de una membrana con menor cantidad de defectos.

1.12 Tipo de soporte

El soporte o sustrato también juega un papel importante en la calidad de la membrana. El sustrato óptimo debe ser altamente poroso con una superficie razonablemente lisa que pueda sembrarse para formar una capa de siembra uniforme. Es necesario un soporte inorgánico rígido para que la membrana sea mecánicamente estable. Los principales requisitos que debe cumplir el soporte son

alta estabilidad en condiciones de síntesis hidrotermal y alcalina, baja resistencia a la permeación, una superficie lisa sin poros y afinidad por el material de la capa de membrana (Verweij, 2012).

Los principales soportes en su mayoría son materiales cerámicos (α -alúmina, titania, sílice) o acero inoxidable. También se han utilizado otros soportes basados en carbono e incluso zeolita (Kosinov et al., 2016). La selección del soporte está relacionada a diferentes factores. Por ejemplo, la compatibilidad del coeficiente de expansión térmica de la zeolita con la del soporte. Dado que es necesario un tratamiento térmico para la remoción de la plantilla y obtener una membrana con poros libres, esto puede provocar defectos en las membranas si se tiene un desajuste significativo entre los coeficientes de expansión térmica del soporte y la zeolita (Kosinov et al., 2016). Por otro lado, el soporte debe tener una alta permeabilidad sin importar que la selectividad sea baja. Si el soporte presenta resistencia al flujo, la permeabilidad de la membrana será deficiente (Kapteijn et al., 2022).

Hipótesis

La determinación y entendimiento de las condiciones experimentales para la extracción de silicio y aluminio de residuos permitirá el uso de estos elementos en la preparación de SAPO-34 y de membranas de esta zeolita para mejorar la permeabilidad y selectividad de CO₂ en mezcla de gases CO₂/CH₄.

Objetivo general

Determinar las condiciones experimentales para la extracción de silicio y aluminio para la síntesis y preparación de SAPO-34 y de membranas de esta zeolita y mejorar la permeabilidad y selectividad de CO₂ en la mezcla CO₂/CH₄.

Objetivos específicos

- Determinar las condiciones experimentales para la obtención de Al(OH)₃ y SiO₂ como fuentes de aluminio y silicio de residuos.
- Obtener las condiciones experimentales que permitan sintetizar SAPO-34 implementando el silicio y aluminio obtenidos de residuos.
- Utilizar diferentes concentraciones de metales alcalinos para determinar la cantidad mínima que permita la formación de la zeolita SAPO-34 en el gel de síntesis.
- Evaluar y seleccionar el método que permita el crecimiento uniforme de SAPO-34 en los diferentes sustratos de Pumita y Malla US 500 de acero inoxidable.
- Diseñar y construir el sistema de prueba de permeabilidad de gases.
- Evaluar la permeabilidad y selectividad de CO₂ en mezclas CO₂/CH₄ de SAPO-34 soportado en los diferentes sustratos.

Capítulo 2: Metodología Experimental

En este capítulo se aborda la metodología experimental que fue empleada para la preparación de las fuentes de Al y Si a partir de la valorización de residuos, así como la síntesis de SAPO-34 y su posterior crecimiento sobre diversos soportes que finalmente fueron evaluados en la permeabilidad y selectividad de CO₂/CH₄.

2.1 Metodología general.

Para la realización del proyecto en la Figura 9 se presenta la metodología experimental general.

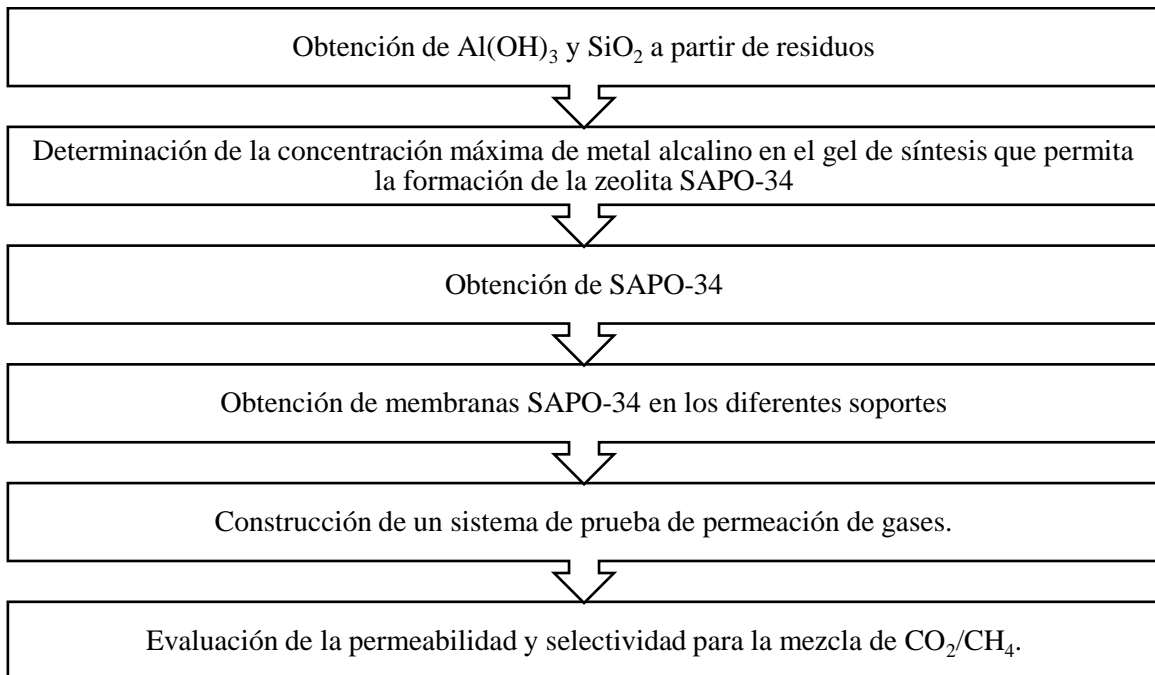
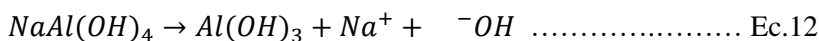
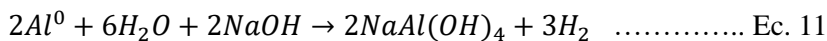


Figura 9. Metodología general propuesta para la elaboración del proyecto.

2.2 Obtención de fuentes de silicio y aluminio a partir de fuentes no convencionales.

2.2.1 Obtención de Al(OH)₃ a partir de residuos de aluminio

El proceso Bayer se ha utilizado para la obtención de alúmina a partir del mineral Bauxita (Bayer, 1888). Este proceso se adaptó para el tratamiento de residuos de aluminio metálico para obtener hidróxido de aluminio que se utilizó como fuente de Al para la síntesis de SAPO-34. Este proceso se realiza de acuerdo con las siguientes reacciones.



El Al metálico se disuelve en soluciones de hidróxido de sodio liberando hidrógeno como subproducto. Esta reacción es ampliamente explorada para la producción de hidrógeno como combustible (H. Z. Wang et al., 2009). El Al disuelto se precipita en forma de hidróxido de aluminio que se puede separar por decantación. La solución alcalina se puede utilizar de nuevo para disolver más Al. El proceso general a seguir para la obtención de Al(OH)₃ se ilustra a continuación.

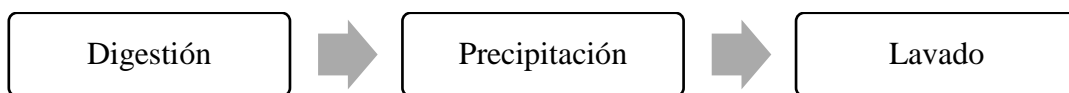


Figura 10. Metodología general para la obtención de Al(OH)₃ a partir de residuos de aluminio.

De acuerdo con el proceso Bayer se requieren soluciones alcalinas a temperaturas superiores a los 270°C para poder extraer el Al de la bauxita (Bayer, 1888). En el caso de los residuos de Al, no es necesario calentar la solución ya que este se disuelve al contacto con la solución alcalina. Por otro lado, en la bauxita existen otros minerales que no se disuelven y se desechan en forma de un residuo llamado lodo rojo que contiene hierro (Klauber et al., 2011). En el caso del Al metálico, este se disuelve por completo y no genera residuos.

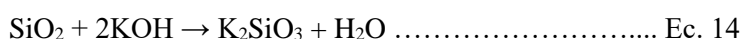
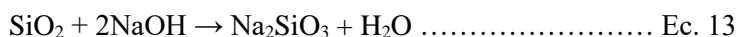
2.2.2 Obtención de la fuente de Silicio

2.2.2.1 Selección de la materia prima

Se utilizaron residuos de arena local, concreto, residuos cerámicos de sanitarios (CSW) y un ladrillo de arena y mortero (block), como fuente de silicio. Los materiales se trituraron en un molino de bolas durante una hora y se tamizaron en malla 60. Cada residuo se analizó por Difracción de rayos X (DRX) y Microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar las fases cristalinas presentes en cada material, así como su composición.

2.2.2.2 Fusión alcalina

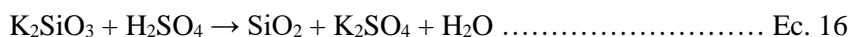
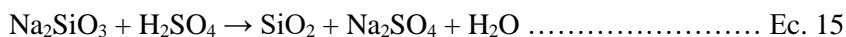
Se utilizó el método de fusión alcalina en cada una de las fuentes de sílice utilizando NaOH y KOH como fuente alcalina con la finalidad de obtener un silicato soluble de acuerdo con las siguientes reacciones. Cabe destacar que pueden formarse diferentes fases de silicatos ya que esto depende de la relación SiO₂/M₂O (M: Na, K y Li) y considerando que son residuos, el contenido de SiO₂ es variado (Weldes et al., 1969).



Los residuos se mezclaron con la fuente alcalina correspondiente en una relación másica de 1residuo:1.5MOH (M: Na y K) respectivamente y se trataron térmicamente a 250 °C durante dos horas. El producto se trituró en molienda mecánica durante una hora y luego se trató térmicamente a 550 °C durante dos horas. El producto resultante de la fusión alcalina se analizó por DRX y SEM-EDS para determinar las fases presentes en los productos del tratamiento de cada uno de los residuos, así como su composición.

2.2.2.3 Neutralización

Para determinar el rendimiento en la producción de sílice a partir del tratamiento de cada uno de los residuos el producto de la fusión alcalina se disolvió en agua y se agitó durante treinta minutos. La solución se filtró y el sedimento se separó de la parte soluble. El sedimento se secó y se pesó. Con el peso final del sedimento se calculó la cantidad de residuo que se solubilizó después del tratamiento de fusión alcalina. La parte soluble se neutralizó con una solución de H₂SO₄ al 40% para obtener sílice precipitada de acuerdo con la siguiente reacción.



El producto final se lavó y secó para su respectiva caracterización por DRX para determinar las fases cristalinas presentes y por SEM-EDS para determinar morfología y composición elemental.

2.3 Síntesis de SAPO-34

Para la síntesis de SAPO-34 se utilizaron el $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenida a partir del tratamiento de residuos aluminio, así como el SiO_2 obtenida a partir del tratamiento de los residuos de la construcción. En cuanto a la composición del gel de síntesis, se realizó una modificación de la relación molar establecida por la International Zeolite Association (IZA) para la síntesis de SAPO-34 (Mintova, 2016). La relación molar del gel de síntesis se muestra a continuación:



El tratamiento hidrotermal se realizó durante 24 h a 200°C . No se considera la relación molar de cationes alcalinos, pero se sabe que existe cierto porcentaje en la mezcla de reacción proporcionado por las fuentes de Si y Al utilizadas.

2.3.1 Concentración máxima de metales alcalinos en el gel de síntesis que permita la formación de la zeolita SAPO-34.

La variación del contenido de cationes de metales alcalinos en el gel de síntesis se realizó a partir de la concentración global de sílice. La sílice precipitada obtenida a partir del proceso descrito en la sección 2.2 fue la fuente principal de sílice. En el caso del sodio, se utilizó Na_2SiO_3 35% y $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para introducir los cationes al gel de síntesis. En el caso del litio, se utilizó el silicato de litio sintetizado (Li_2SiO_3). Considerando la relación molar del gel de síntesis, la sílice tiene una relación molar de 1.08SiO_2 . Este se considera como el 100% del contenido de sílice en el gel de síntesis. La variación para la concentración de Na y Li se realizó de acuerdo a la Tabla 16.

Tabla 17. Experimentación para SAPO-34 en presencia de Sodio y Litio.

Composición del gel de síntesis			
$1\text{Al}_2\text{O}_3:1.06\text{P}_2\text{O}_5:1.08\text{SiO}_2:2.09\text{Morfolina}:x\text{M}_2\text{O}:170\text{H}_2\text{O}$			
Fuente de SiO_2	SiO_2 precipitada	M_2SiO_3 35%	M_2O
Relación molar	1.08	0	0
	1.026	0.054	0.0009
	0.97	0.108	0.001
	0.864	0.216	0.003
	0.756	0.324	0.005

M: Litio o Sodio.

Las muestras de zeolita SAPO-34 se caracterizaron por la técnica de SEM-EDS para determinar la morfología, composición y tamaño de partícula, y DRX para determinar la estructura cristalina y porcentaje de cristalinidad.

El procedimiento para la síntesis de SAPO-34 se realizó de acuerdo con lo establecido por la International Zeolite Association (Mintova, 2016), realizando la modificación de incluir cationes alcalinos en el gel de síntesis. Cada uno de los experimentos se realizó de acuerdo con el procedimiento que se muestra a continuación.

2.4 Síntesis de SAPO-34 soportado en Pumita

2.4.1 Obtención y caracterización del soporte

Se localizó una mina local de pumita en la comunidad de San Clemente del municipio de Pedro Escobedo, Qro con coordenadas $20^\circ 31' 04.1''\text{N}$ $100^\circ 04' 39.3''\text{W}$. Se tomaron 5 muestras de

diferentes puntos de la mina. Se consideró que predominaban dos tipos de rocas con diferente aspecto: una de color azul-gris y otra con tonalidad amarilla. Se realizó la caracterización correspondiente para determinar la estructura cristalina, composición, porosidad y permeabilidad. La estructura cristalina se determinó a partir del análisis por DRX: Además, la morfología y composición elemental se determinó con la técnica de SEM-EDS.

La porosidad de las muestras se determinó a partir del cálculo de la densidad que se llevó a cabo con base a la norma estandarizada ASTM C 20-97 (Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water). Para determinar la porosidad se calculó el peso suspendido (S) que se obtuvo al sumergir la muestra suspendida en un recipiente con agua y se registró el peso del recipiente. Posteriormente, se removieron las gotas de la superficie y se registró su peso nombrado peso saturado (W). Con esto, el volumen de la muestra se calculó con la siguiente fórmula.

$$V(\text{cm}^3) = W - S \dots \dots \dots \text{Ec. 18}$$

La porosidad aparente, P, se expresó como un porcentaje que relaciona el volumen de los poros abiertos en el espécimen y el volumen exterior. Se calculó de la siguiente manera:

$$P(\%) = [(W - D) / V] \times 100 \dots \dots \dots \text{Ec. 19}$$

Donde D es el peso seco de la muestra expresada en gramos. Se determinó la permeabilidad del material con la finalidad de observar si los poros están conectados y de esta manera permitan el flujo del gas. Para definir la permeabilidad se deben combinar aspectos de fluidez, estructura porosa y flujo. Se utilizó la ecuación de Forchheimer para expresar la relación parabólica entre la caída de presión (ΔP) a través del medio y la velocidad (Innocentini et al., 1999):

$$\Delta P = \frac{P_i^2 - P_o^2}{2PL} \dots \dots \dots \text{Ec. 20}$$

Donde P_i y P_o son las presiones absolutas del fluido a la entrada y salida del material; P es la presión (ya sea P_i o P_o) para la cual la velocidad se mide o calcula y L es el espesor del material. Para realizar las pruebas se cortaron discos de pumita de 0.8 cm de espesor y un diámetro de 4 cm (Figura. 11a). Se fijaron en un molde tipo sándwich con placas de acrílico y las juntas se sellaron con adhesivo de poliuretano. Las placas de acrílico se perforaron con un diámetro de 2 cm para hacer pasar el gas por este orificio (Figura 11b).

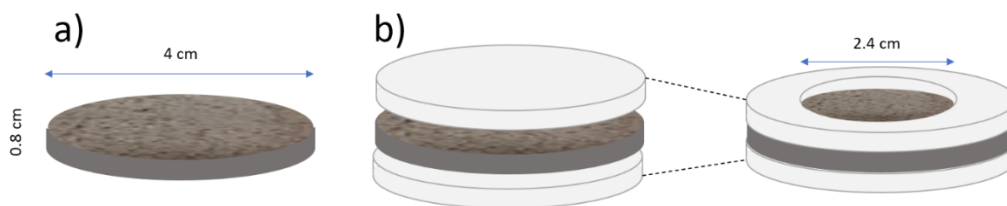


Figura 11. Discos de pumita para las pruebas de permeabilidad.

Las muestras se montaron en un sistema que permitió hacer pasar gas a través de la pumita y poder medir la caída de presión. Se colocaron empaques de silicona en cada extremo de la muestra y se presionaron con un soporte externo para evitar fugas. Se colocó un manómetro en cada extremo para medir la presión de entrada y de salida como se muestra en la Figura 12. Se utilizó N_2 como gas de prueba.

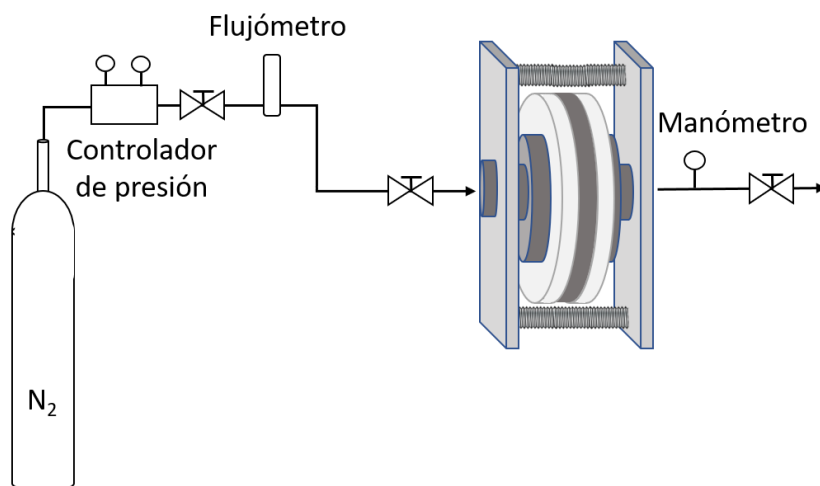


Figura 12. Sistema para pruebas de permeabilidad.

2.4.2 Síntesis de Pumita-SAPO-34

La síntesis de membranas SAPO-34 se realizó por el método de crecimiento secundario. La preparación del cristal semilla se realizó bajo las condiciones ya establecidas en este proyecto donde las relaciones molares del gel de síntesis se muestran a continuación:



El tratamiento hidrotermal se realizó durante 24 h a 200°C. El material resultante se caracterizó por DRX para identificar la formación de SAPO-34 y SEM-EDS para observar la morfología. Una vez obtenido el material se procedió a realizar el sembrado de soporte, que se realizó por el método de inmersión. Se preparó una solución al 5% en peso de SAPO-34 con agua desionizada y se sometió a sonicación durante 10 min. Los soportes se sumergieron en la solución durante 2 min bajo sonicación y posteriormente se secaron a una temperatura de 80°C durante 4 h.

El soporte sembrado se sometió a tratamiento hidrotermal para el crecimiento de la membrana. La relación molar para el gel de síntesis fue la misma que se utilizó para la síntesis del cristal semilla. Se realizaron diferentes variaciones en el tratamiento hidrotermal. La temperatura fue de 200°C en todos los experimentos y se utilizaron tiempos de 24, 48 y 72 h. Por otro lado, se realizaron experimentos con uno, dos y tres tratamientos de 24 h. Los productos obtenidos se calcinaron a 550°C y se caracterizaron por DRX para verificar la formación de SAPO-34 en la superficie del soporte. Además, se realizó la caracterización por SEM-EDS para determinar la morfología de las membranas.

2.4.3 Síntesis de SAPO-34 sobre malla US 500

Se utilizó como soporte, Malla US 500 de acero inoxidable 316 con un tamaño de abertura de 25 µm. Los experimentos de síntesis se realizaron por el método de crecimiento secundario. La preparación del cristal semilla se realizó bajo las condiciones ya establecidas en este proyecto.

El método de sembrado de este tipo de soporte se realizó por frotación húmeda. Las muestras de malla se humedecieron con agua desionizada para posteriormente frotar polvo de SAPO-34 hasta recubrir la superficie de la muestra de malla.

El soporte sembrado se sometió a tratamiento hidrotermal para el crecimiento de SAPO-34. La relación molar para el gel de síntesis fue la misma que se utilizó para la síntesis del cristal semilla. Se realizaron diferentes variaciones en el tratamiento hidrotermal. La temperatura fue de 200°C

en todos los experimentos y se utilizaron tiempos de 24 y 48 h. También, se realizaron experimentos con 1, 2 y 3 tratamientos de 24 h. Los productos obtenidos se calcinaron a 550°C durante 6 h a una velocidad de calentamiento de 0.3°C/min para, posteriormente, realizar la caracterización por DRX para verificar la formación de SAPO-34 en la superficie del soporte. Además, se realizó la caracterización por SEM-EDS para observar el crecimiento de SAPO-34 sobre malla US 500.

2.4.4 Preparación de pastillas SAPO-34

Se realizó la preparación de pastillas utilizando zeolita SAPO-34 en polvo sintetizada previamente. Se tomaron 1.2 g de polietilenglicol (PEG) y se mezclaron con 4mL de etanol hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se agregó la mezcla a 10 g de zeolita sin calcinar y se mezclaron en el mortero. Se colocó en el horno de secado a 60°C durante 30 minutos para eliminar la humedad.

Posteriormente la mezcla se colocó en un dado de 1pulgada. Se sometió a presión en una prensa hidráulica con temperatura donde se aplicaron 5 toneladas a 180°C durante 40 minutos. Finalmente, se extrajo la pastilla y se sometió tratamiento térmico a 550°C durante 6 h a una velocidad de calentamiento de 0.3°C/min.

2.5 Sistema para pruebas de separación de gases

Tanto las muestras de SAPO-34 sobre Malla US 500 y Pumita, se fijaron en un molde tipo sándwich con placas de acrílico y las juntas se sellaron con adhesivo de poliuretano como se observa en la figura 11. Las muestras se montaron en el sistema que se muestra en la figura 13. Para la determinación de la concentración del gas de rechazo y el gas permeado, se tomaron muestras en bolsas Tedlar® de 400mL para después realizar el análisis en cromatografía de gases.

La evaluación de permeabilidad y selectividad se realizó variando la presión de alimentación de la mezcla de gases, así mismo, se registró el flujo con un flujómetro digital

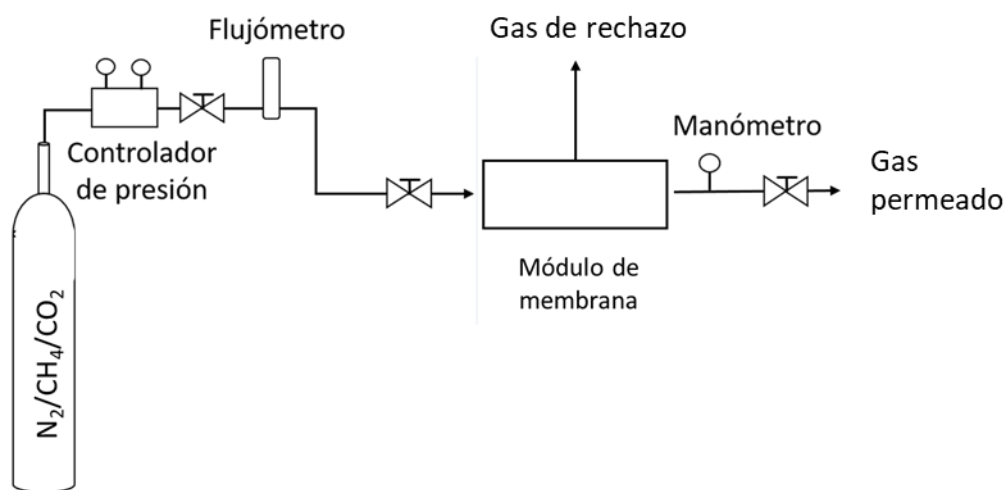


Figura 13. Sistema 2 para pruebas de permeabilidad.

2.6 Método cromatográfico para el análisis de permeabilidad y selectividad de CO_2/CH_4 .

Para realizar las pruebas de separación de gases y poder estimar la permeabilidad y selectividad de los materiales sintetizados se utilizó la técnica de cromatografía de gases. El cromatógrafo de gases utilizado es de la marca Thermo scientific Trace 1300 con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna de la misma marca (longitud de 30 m y un diámetro interno de 0.32

mm). Se realizó un método cromatográfico para la detección de N₂, CO₂ y CH₄ con las condiciones que se muestran en la Tabla 17.

Tabla 18. Condiciones del método cromatográfico para el análisis del N₂, CO₂ y CH₄.

Condición	Detección de N₂, CO₂ y CH₄
Columna	Thermo scientific
Temperatura puerto inyección (°C)	120
Temperatura horno (°C)	40
Temperatura del detector (°C)	100
Detector	TCD
Gas de arrastre	Nitrógeno
Flujo de gas de arrastre	30 mL/min

*TCD: Detector de Conductividad Térmica.

Para los experimentos se contó con una mezcla de 24.98% CO₂, 69.98% CH₄ balanceado con 5.04% N₂, de la cual se tomó una muestra y, una vez montado el método, se analizó. Para determinar la composición de las muestras obtenidas a partir de los experimentos de separación de gases se realizó una curva de calibración para determinar la concentración de CO₂. Para esto, se inyectaron muestras de 30µL de una mezcla de 24.98% CO₂, 69.98% CH₄ balanceado con 5.04% N₂.

Capítulo 3: Resultados y discusión

3.1 Caracterización de las fuentes de aluminio y silicio a partir de fuentes no convencionales.

3.1.1 Caracterización de Al(OH)_3 obtenido a partir de residuos de aluminio.

Se realizó un proceso de digestión alcalina a residuos de aluminio como papel aluminio utilizado para conservar alimentos, así como latas de aluminio utilizadas como envases de bebidas carbonatadas. Se preparó una solución alcalina con NaOH, en donde se agregó el Al^0 de manera gradual y con precaución, ya que durante la reacción se produce espuma a partir de la liberación de hidrógeno. También, es importante considerar que esta reacción es exotérmica por lo que se tuvo precaución durante la digestión del Al^0 . A medida que se agregaba mayor cantidad de Al^0 , la solución se tornaba oscura, al mismo tiempo se satura de especies de Al^0 lo que provocó que cierta cantidad de Al^0 comenzara a precipitar en forma de Al(OH)_3 .

Una vez detenida la reacción, la solución se filtró para separar las partículas de aluminio que no se disolvieron, además del Al(OH)_3 que se precipitó durante la reacción y se mezcló con las partículas oscuras en la solución. A la solución resultante se le agregó 10 g de Al(OH)_3 como semilla para propiciar la cristalización y se agitó durante 24 h. Finalmente, el precipitado resultante se lavó entre 4 y 6 veces y se secó para posteriormente ser analizado por DRX (Figura 14).

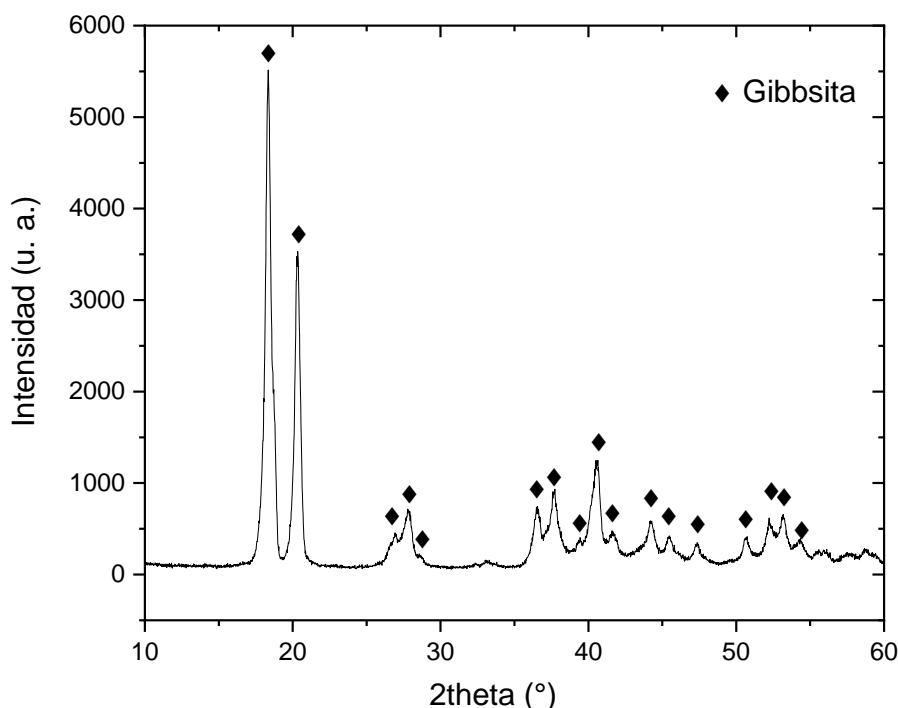


Figura 14. Difractograma de Al(OH)_3 .

El difractograma de la Figura 14 se identificó como Al(OH)_3 en su forma gibbsita, también descrita como $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ o $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ que correspondió con la tarjeta PDF-33-0018. En el análisis por SEM se observaron partículas formadas por aglomerados de Al(OH)_3 con un tamaño aproximado de $3\mu\text{m}$.

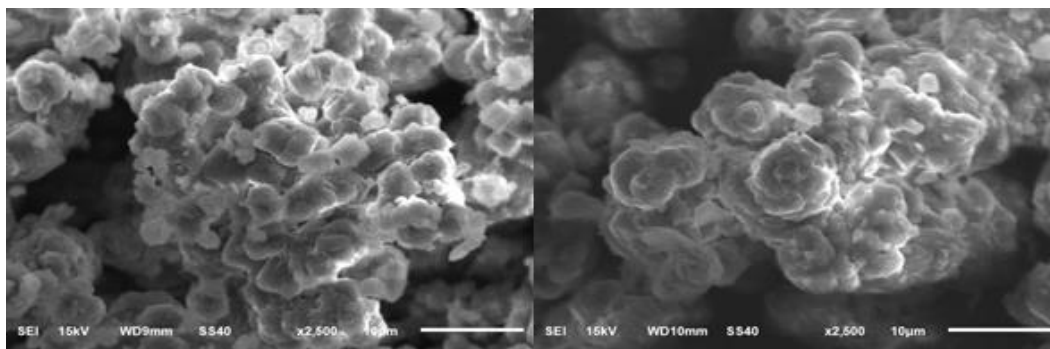


Figura 15. Morfología de $Al(OH)_3$ obtenido a partir de residuos de aluminio.

Se realizó un proceso de lavado para $Al(OH)_3$ con el fin de obtener un material con la menor cantidad de impurezas posibles pudieran afectar a la síntesis de la zeolita SAPO-34. Se obtuvo un material con mayor porcentaje de aluminio como se observa en la tabla 18, por otro lado, el elemento en segundo lugar es el sodio en una concentración del 18%, así mismo, también se observaron elementos como Si, Fe, Cu y Zn en una concentración menor al 1% en total. Dado que los lavados se realizaron solo con agua desionizada, se dificultó disminuir la concentración de sodio.

Tabla 19. Composición elemental a partir de XRF de $Al(OH)_3$ obtenido a partir de residuos de aluminio.

Elemento	Al	Na	O	Si	Fe	Cu	Zn
% Concentración	40.2	18.35	40.5	0.22	0.66	0.032	0.027

A partir del proceso realizado se logró obtener un material con casi el 99% de contenido de Al_2O_3 lo que indica una pureza superior a lo establecido como objetivo. La disminución en la concentración de sodio es un objetivo importante debido a que las altas concentraciones de este catión pueden intervenir en la síntesis de silicoaluminofosfatos. Por otro lado, en el presente trabajo, se pretende determinar el efecto del contenido de cationes alcalinos en la síntesis de SAPO-34. Una hipótesis que se plantea es que la concentración de estos cationes en las fuentes de aluminio y silicio deben ser mínimas para poder tener mayor control en las relaciones molares de $SiO_2:Al_2O_3:M_2O$ donde M es el catión alcalino.

3.1.2 Caracterización de SiO_2 obtenido a partir de residuos de la construcción.

La composición elemental de los residuos de arena local, concreto, residuos de cerámica sanitaria (CSW) y block se muestra en la Tabla 19. El análisis se realizó después de triturar los residuos en un molino de bolas durante 1 hora y tamizar en malla con abertura de poro 0.25mm. Cabe destacar que no se realizó ningún tratamiento previo para eliminar impurezas. La composición de los residuos se determinó a partir de la distribución elemental mediante análisis XRF. Considerando que la composición de cada residuo puede ser muy heterogénea, se realizaron tres análisis en cada muestra, se obtuvo un promedio y su desviación estándar como se muestra en la Tabla 19.

Tabla 20. Composición elemental de los residuos de la construcción (cita).

Elemento	Arena	Block	CSW	Concreto
O	54.04 ± 2.37	44.79 ± 4.72	46.91 ± 5.24	46.55 ± 4.08
Si	27.75 ± 7.36	24.225 ± 0.99	20.61 ± 7.2	17.785 ± 8.19
Ca	5.46 ± 7.82	11.18 ± 3.4	0.45 ± 0.36	14.94 ± 6.42
Al	5.78 ± 1.83	4.72 ± 0.13	10.195 ± 3.14	9.675 ± 4.7
K	2.43 ± 0.65	3.26 ± 0.26	1.86 ± 0.38	0.935 ± 0.79
Fe	1.44 ± 0.48	1.46 ± 0.18	0.66 ± 0.35	0.62 ± 0.25
Na	1.58 ± 0.51	0.92 ± 0.33	2.195 ± 0.71	2.925 ± 1.19
Mg	1.58 ± 1.01	0.495 ± 0.007	0.305 ± 0.007	0.355 ± 0.16
S	-	0.135 ± 0.06	-	0.51 ± 0.25
Ti	-	0.01	0.235	-

El Si es el elemento con mayor porcentaje de todos los residuos, seguido del Al y Ca. En el block y concreto, el Ca es más abundante que el Al debido a su contenido de cemento Portland. En CSW, el contenido de Ca es muy bajo y el Al es más abundante. Esto se debe a que se utiliza caolín para fabricar estas piezas cerámicas (Reig et al., 2015). Otros elementos como el Na y el K están presentes con un porcentaje entre el 1 y el 3.5%; el Fe y el Mg están entre el 0.3 y el 2%, el S y el Ti también se encuentran en porcentajes inferiores al 0.5%.

El patrón DRX de la arena (Figura. 16) indica los principales picos de difracción a 20° y 40° señalando la naturaleza amorfa de la sílice relacionada con la forma desordenada de cristobalita (Liou, 2011). También, se muestran las señales correspondientes al Si en forma de cuarzo (PDF-46-1045), además de otros silicatos como sanidina, un tectosilicato de potasio con la fórmula química (K, Na) (Si, Al) 4O₈ (PDF-19-1227) que pertenece al grupo de los feldspatos, así como su otro extremo con sodio la albita (PDF-10-0393) con la fórmula química NaAlSi₃O₈. También se muestra nefelina (NaAlSiO₄), (PDF-35-0424) un tectosilicato de Al y Na.

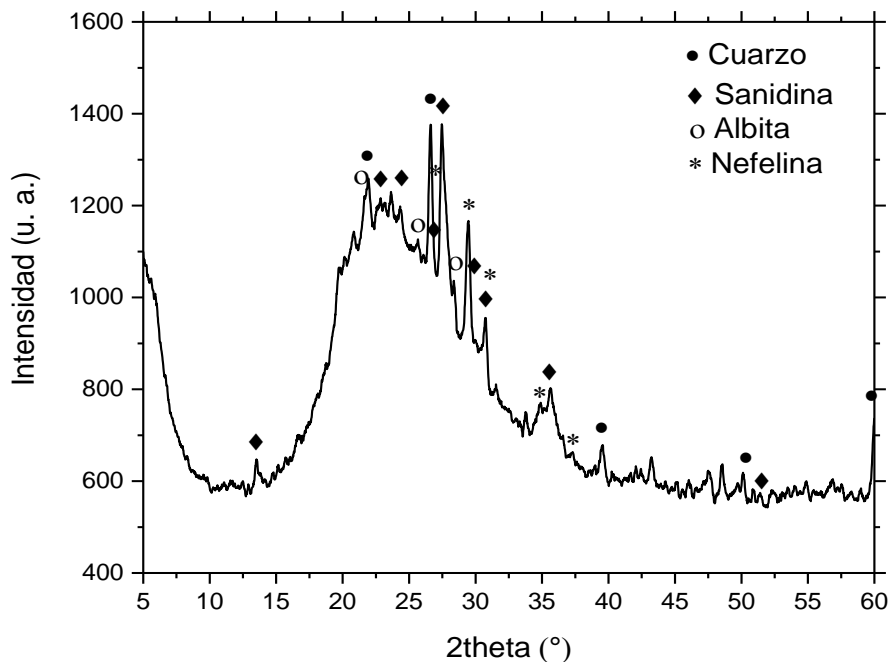


Figura 16. Difractograma de arena.

El patrón DRX de los desechos de los bloques de construcción se muestra en la Figura 17. Se muestran las señales correspondientes a la sílice amorfa y al cuarzo. Considerando el contenido de Ca, también se muestran calcita (PDF-05-0586) y silicato de calcio (PDF-510092). Los minerales de Ca provienen del cemento o mortero utilizado en la fabricación de los bloques.

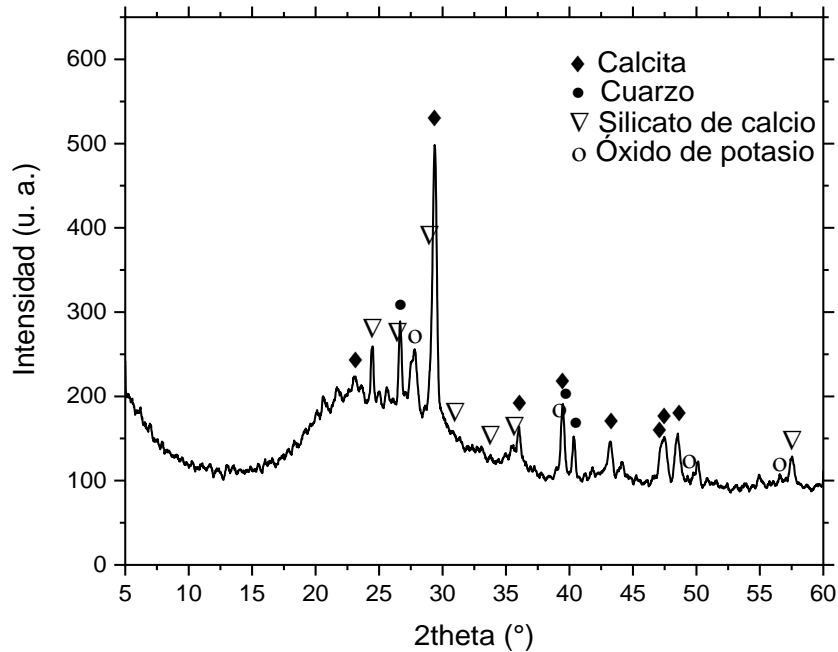


Figura 17. Diffractograma de residuo de block de construcción.

El patrón DRX de los residuos de sanitarios cerámicos (CSW) se muestra en la Figura. 18. Los elementos en mayor proporción según el análisis elemental semi-cuantitativo son el Si y el Al, por lo que las fases representativas son el cuarzo (PDF-46-1045) y la mullita con fórmula química $Al_6Si_2O_3$ (PDF-15-0776). Este último es un neosilicato que se encuentra comúnmente en materiales cerámicos.

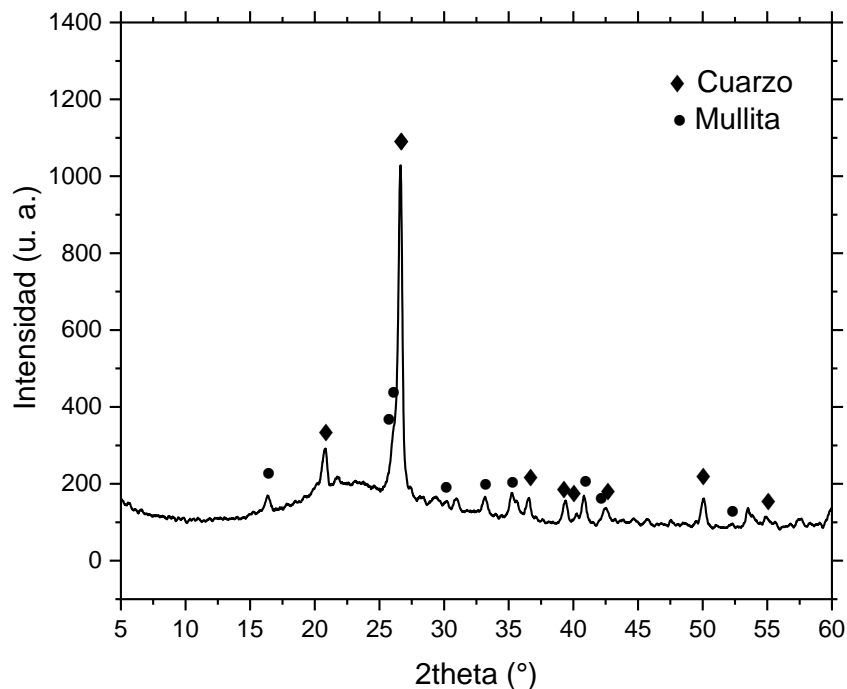


Figura 18. Difractograma de residuos de sanitarios cerámicos (CSW).

El resultado de DRX del concreto se muestra en la Figura. 19. En este caso, la composición tiene un mayor contenido de Ca en comparación con el resto de los residuos. El Ca forma parte de la calcita (PDF-05-0586), un mineral formado por carbonato cálcico (CaCO_3), utilizado para la fabricación de morteros y cementos. También se encontró albita (PDF-19-1187), que puede derivarse del contenido de arena presente en los residuos de concreto.

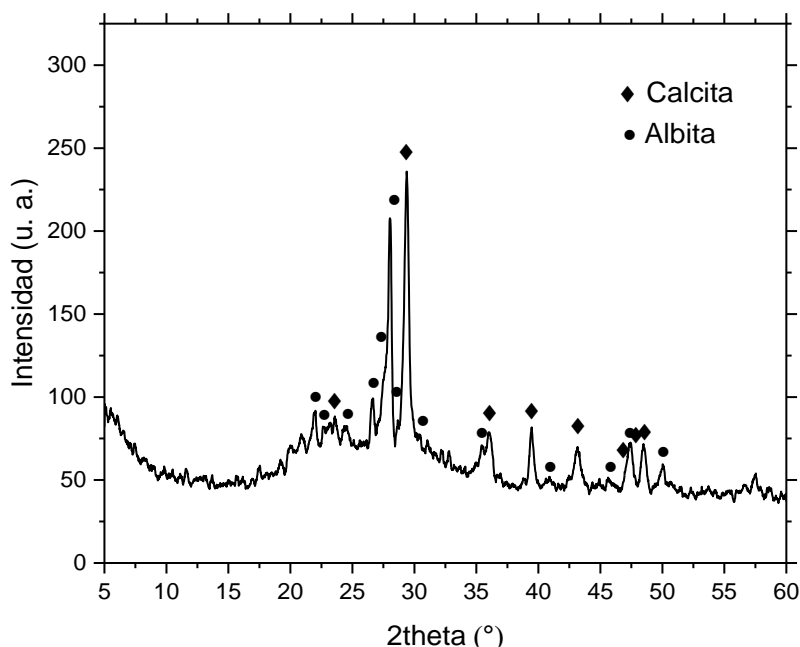


Figura 19. Difractograma de residuos de concreto.

El tratamiento de fusión alcalina se realizó a cada uno de los residuos con la intención de formar un silicato soluble para su posterior uso en la obtención de sílice. En el caso de la fusión alcalina con NaOH es posible la formación de diferentes fases de silicato de sodio según la relación Si/Na y la temperatura de fusión. Según el diagrama de fase de equilibrio del sistema binario $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ obtenido de la fusión de cuarzo y carbonato de sodio, se establece que es posible obtener Na_4SiO_4 a partir de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ y con aproximadamente un 40% de SiO_2 (Kracek, 1929). En este caso, fue la fase predominante según las condiciones establecidas en este estudio. Cada uno de los residuos tratados mostró la formación de Na_4SiO_4 (PDF-32-1154) que se puede relacionar con la siguiente reacción química.



También, se observa el predominio en la formación de silicatos debido a que no se observa la formación de otro compuesto de Al, Fe o Mg. El Na_4SiO_4 es un silicato soluble que ha funcionado para obtener nanopartículas de sílice (Gan et al., 1996). En el caso de los residuos de concreto y block, se formó $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ (PDF-24-1069) debido al mayor contenido de Ca en ambos materiales. Dado que el análisis elemental muestra el contenido de otros minerales como Mg, Fe, Ti, K, no se muestran señales de la formación de algún compuesto en los que se encuentren incluidos, de modo que la concentración de estos elementos no es significativa. Del mismo modo, tampoco se observó la formación de ningún aluminosilicato a partir del tratamiento de fusión alcalina.

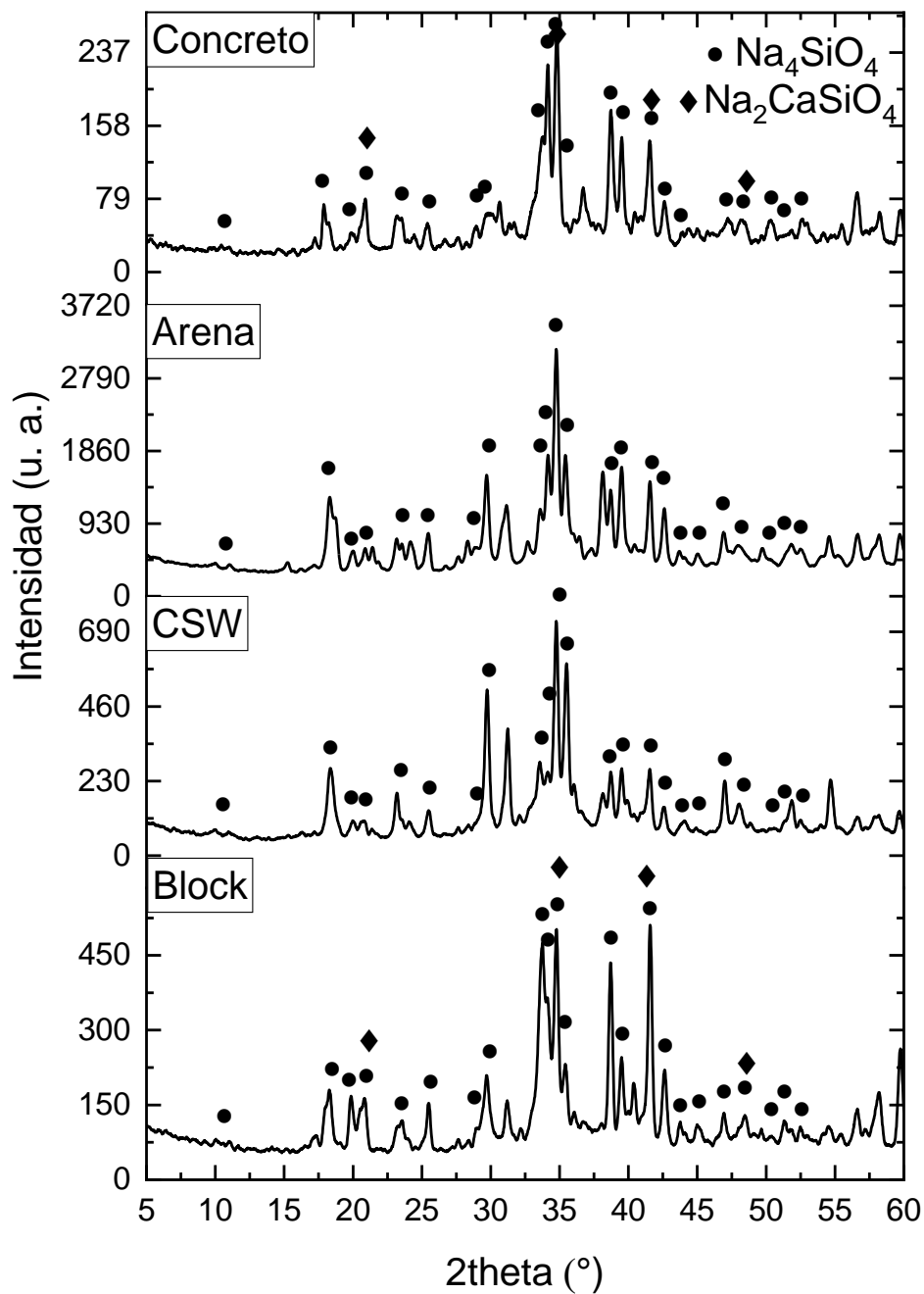


Figura 20. Difractograma de los productos del tratamiento de fusión alcalina con NaOH.

A partir de la siguiente ecuación, se calculó la cantidad de residuo que se disolvió del tratamiento térmico alcalino.

$$\%WR = \left(\frac{W_i - W_f}{W_i} \right) \times 100 \dots\dots\dots \text{Ec. 22}$$

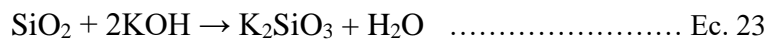
Donde W_i es la cantidad inicial de residuo que se sometió a fusión alcalina y luego se disolvió en agua, la solución se filtró y el sedimento se secó y se pesó (W_f) para determinar la pérdida de peso del residuo. Este cálculo se realizó en los tratamientos donde se utilizaron NaOH y KOH. Los resultados se muestran en la Tabla 20.

Tabla 21. Solubilidad de los residuos después de la fusión alcalina.

	Solubilidad con NaOH (%)	SiO₂/Kg residuo (g)	Solubilidad con KOH (%)	SiO₂/Kg residuo (g)
Arena	52.98	388.15	47.26	284.24
Block	33.37	196.4	19.34	167.38
CSW	28.18	211.78	15.24	134.18
Concreto	18.52	161.3	16.97	156.7

La fusión alcalina con NaOH disuelve más del 50% de arena, el cual fue el porcentaje más alto obtenido en comparación con KOH, así mismo en la composición se muestra el residuo con mayor contenido de Si. En los demás residuos, el Si se encuentra en fases tipo cuarzo, albita y mullita por lo que la reacción con el álcali es limitada comparada con la sílice en fase amorfa. La fusión alcalina hace que la reacción se produzca desde el interior de la partícula, por lo que también influye el tamaño de partícula. En este caso todos los residuos se tamizaron en malla No. 60 por lo que el tamaño de partícula no excede los 250µm.

La Figura 22 muestra los resultados de DRX de la fusión alcalina con KOH para cada uno de los residuos usados en este estudio. La reacción esperada de este tratamiento se muestra a continuación.



Los resultados muestran que no se formó alguna fase de silicato de potasio y solo se muestra la señal característica de hidróxido de potasio y sílice en su fase amorfa. Esto se atribuye al hecho de que, para formar una fase cristalina de silicato de potasio, es necesaria una temperatura superior a 700 °C (NIIR, 2017). Este tratamiento sirvió para disolver el 47% de la arena y menos del 20% en los demás residuos, lo que indica que será posible obtener sílice precipitada neutralizando las soluciones de estos productos.

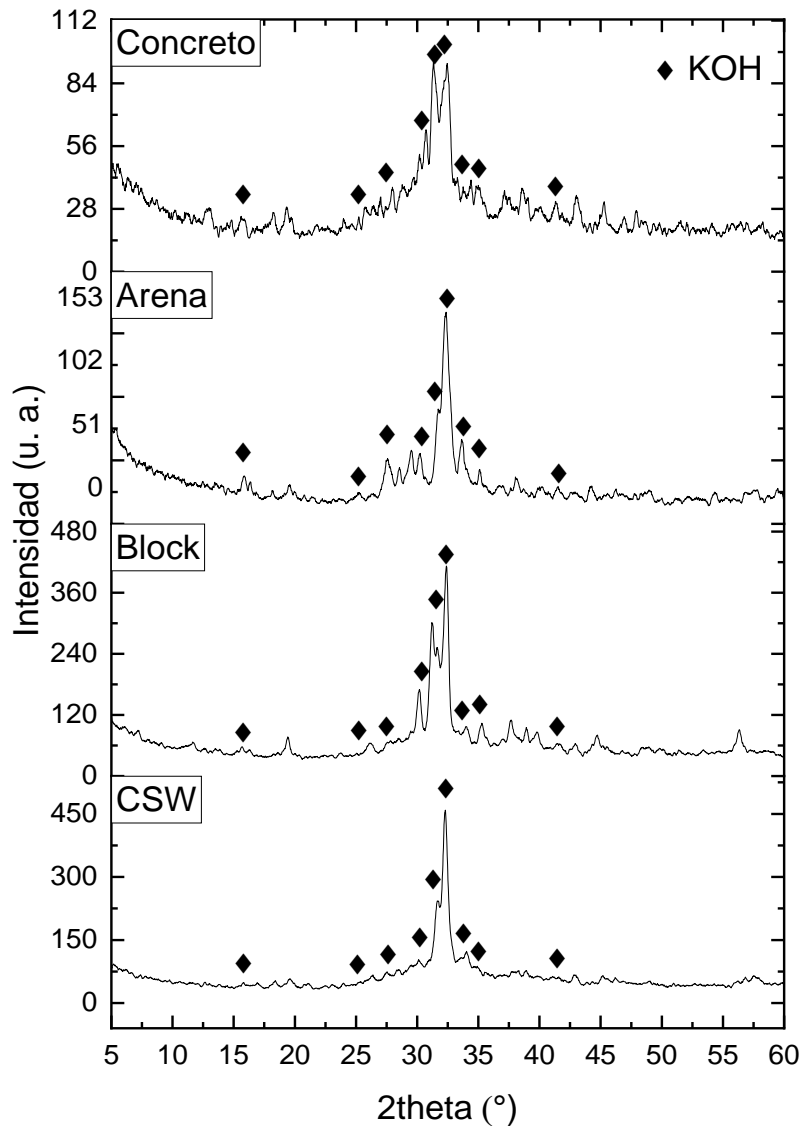
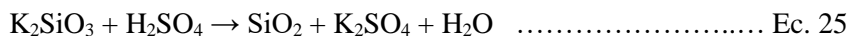
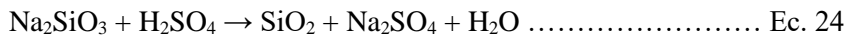


Figura 21. Difractograma de los productos del tratamiento de fusión alcalina con KOH.

3.1.3 Caracterización de sílice precipitada

Los materiales obtenidos de la fusión alcalina de cada residuo se solubilizaron, filtraron y, la solución final, se neutralizó con una solución de H₂SO₄ de manera que el Si disuelto precipitó en forma de sílice amorfa, de acuerdo con las siguientes reacciones.



La sílice obtenida se caracterizó para determinar si existía alguna fase cristalina presente en combinación con la fase amorfa de la sílice. En la Figura 22 se muestran los difractogramas de la sílice obtenida a partir de la neutralización de los productos de fusión alcalina con NaOH y KOH. En ninguno de los experimentos se observa alguna señal definida que corresponda a alguna fase cristalina, ya que solo se muestra la señal característica de la sílice amorfa. Con esto se muestra que con todos los materiales empleados es factible obtener sílice amorfa.

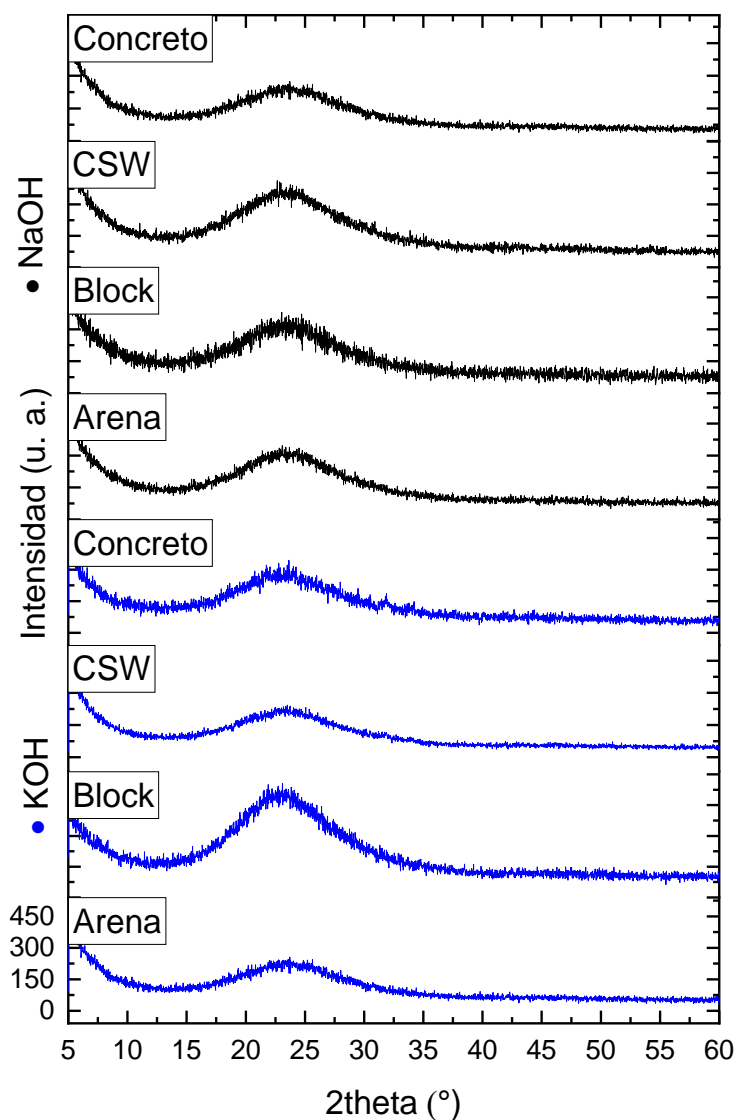


Figura 22. Difractograma de la sílice obtenida a partir de cada uno de los residuos tratados con NaOH y KOH

En la Tabla 21 se muestra la composición elemental a partir del análisis EDS de la sílice obtenida de cada uno de los experimentos.

Tabla 22. Composición elemental de la sílice obtenida a partir de los residuos de la construcción (cita).

Elemento	Arena		Block		CSW		Concreto	
	NaOH	KOH	NaOH	KOH	NaOH	KOH	NaOH	KOH
O	52.8 ± 1.73	54.18 ± 0.14	53.31 ± 2.13	53.25 ± 5.22	54.88 ± 1.12	52.29 ± 7.5	53.48 ± 2.9	59.38 ± 9.19
Si	34.14 ± 3.09	34.58 ± 0.35	34.71 ± 2.94	34.76 ± 5.2	28.28 ± 0.07	35.04 ± 3.53	30.58 ± 3.29	33.32 ± 5.08
Ca	0.038 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.015 ± 0.007	0.11 ± 0.2	0.36 ± 0.07	0.01 ± 0.01	0.004 ± 0.008	0.05 ± 0.04
Al	2.72 ± 0.57	1.3 ± 0.17	2.67 ± 0.11	0.56 ± 0.15	2.12 ± 0.08	0.805 ± 0.21	0.316 ± 0.08	0.3 ± 0.15
K	0.34 ± 0.08	2.09 ± 0.28	0.65 ± 0.04	3.67 ± 2.51	0.25 ± 0.04	2.63 ± 2.55	0.116 ± 0.04	3.75 ± 0.71
Fe	0.38 ± 0.1	0.29 ± 0.06	0	0.01 ± 0.02	0.03 ± 0.04	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.03	0.026 ± 0.03
Na	2.002 ± 0.34	0.01 ± 0.01	2.64 ± 0.14	0.24 ± 0.41	3.31 ± 0.01	0.04 ± 0.04	3.506 ± 1.39	0.156 ± 0.18
Mg	0.12 ± 0.02	0.035 ± 0.02	0.13 ± 0.04	0.05 ± 0.05	0.18 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.058 ± 0.05	0.058 ± 0.05
S	0.102 ± 0.02	0.03 ± 0.11	0.075 ± 0.02	3.05 ± 0.99	0.81 ± 0.12	1.05 ± 1.08	2.38 ± 0.81	1.57 ± 0.29
Ti	0.02 ± 0.02	0	0	0.02 ± 0.02	0	0.095 ± 0.02	0.006 ± 0.01	0

El Si y el O representan los elementos con mayor porcentaje en cada muestra. Dado que al neutralizar con los productos alcalinos con H_2SO_4 , además de la sílice, los iones alcalinos precipitan en forma de sulfato de sodio o potasio, en cada caso. Sin un lavado adecuado, éstos podrían aparecer en los resultados de DRX y, en el análisis elemental, podría aparecer un residual de Na, K y S. En los resultados de DRX no se observó ninguna fase correspondiente a sulfato de sodio o potasio y, en el caso de la composición, el mayor porcentaje de Na observado fue de 3.5%. El K se observó con un máximo de 3.75% y, el S, con un máximo de 3.05%.

Salvo el Al que se observó con un máximo del 2.7%, los elementos restantes no superaron el 0.3%. Cabe mencionar que, a partir del tratamiento de fusión alcalina y la neutralización, la proporción de Fe, Mg, Ti y Ca disminuyó comparado con el porcentaje que mostraban los residuos. Por ejemplo, en el caso del concreto el Ca inicialmente estaba en un 15%; en la sílice disminuyó hasta el 0.05%. Esto indica que, a partir de la neutralización, estos elementos no precipitaron.

Mediante la técnica de SEM se realizó un análisis de la morfología de las diferentes muestras de sílice obtenidas con los residuos de la construcción (Figura 23). No se observa una morfología definida para alguna de las muestras.

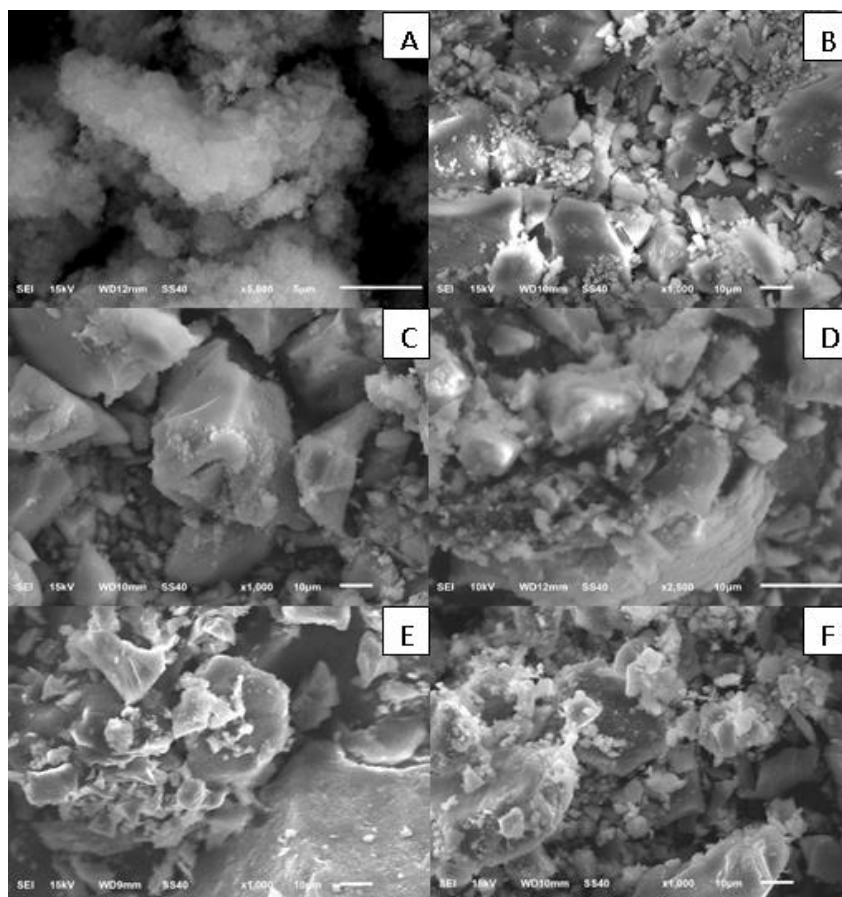


Figura 23. Morfología de la sílice obtenida a partir de los residuos de construcción. (A: Arena NaOH, B: Arena KOH, C: Block NaOH, D: Block KOH, E: CSW NaOH y F: Concreto NaOH)

Se observa principalmente partículas amorfas densas a excepción de la Figura 23A, que corresponde a la sílice obtenida a partir de la arena tratada con NaOH. Esta muestra presenta un material en forma de esponja sin una morfología específica. Aquí las partículas tienen un aspecto menos denso lo que sugiere aglomerados de partículas de menor tamaño. Del mismo modo, esto

se corrobora con lo observado al almacenar cada muestra obtenida ya que, ésta en específico, ocupaba un volumen mayor comparado con las otras muestras.

La diferencia en cuanto a la composición no fue significativa. No obstante, en cuanto a la morfología, si se observa una diferencia. En el caso de utilizar las muestras de sílice, para síntesis de materiales zeolíticos, esto puede favorecer la dispersión de las partículas y, por lo tanto, aumentar la reactividad de la sílice comparado con las muestras con partículas densas. Con base en los resultados obtenidos se optó por utilizar la arena como fuente de sílice ya que es el residuo con el que se obtuvo mayor rendimiento. Por lo tanto, se realizó una serie de experimentos para determinar la factibilidad para obtener SAPO-34 utilizando la sílice obtenida a partir de cada uno de los experimentos.

3.2 Síntesis de SAPO-34 utilizando fuentes de Si y Al obtenidas a partir de residuos.

Se realizó una serie de experimentos para sintetizar SAPO-34 donde se utilizó el $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenido a partir de los residuos de Al y el SiO_2 obtenido de cada uno de los residuos de la construcción. Estos experimentos se realizaron con bases a la siguiente relación molar:



No se consideró la relación molar de cationes alcalinos, pero se sabe que existe cierto porcentaje en la mezcla de reacción proporcionado por las muestras de sílice utilizadas.

En cuanto a los resultados observados en la caracterización de las diferentes muestras de sílice, no se observaron diferencias significativas que pudieran impactar en la síntesis de SAPO-34. La composición fue similar en todas las muestras, considerando que las muestras en donde la sílice se extrajo a partir de los residuos tratados con NaOH en la fusión alcalina mostraron un mayor porcentaje de Na y, las muestras tratadas con KOH, mostraron un mayor contenido de K. La sílice obtenida a partir de arena tratada con NaOH muestra cierta diferencia en la morfología y todas las muestras presentan la señal característica de sílice amorfa en los resultados de DRX.

A partir de SEM se analizó la muestra de SAPO-34 preparada con sílice obtenida a partir del tratamiento térmico-alcalino de la arena. En la Figura 24 se observa la morfología típica de SAPO-34, la cual se muestra como cubos de diferentes tamaños que van desde 10 a $0.5\mu\text{m}$.

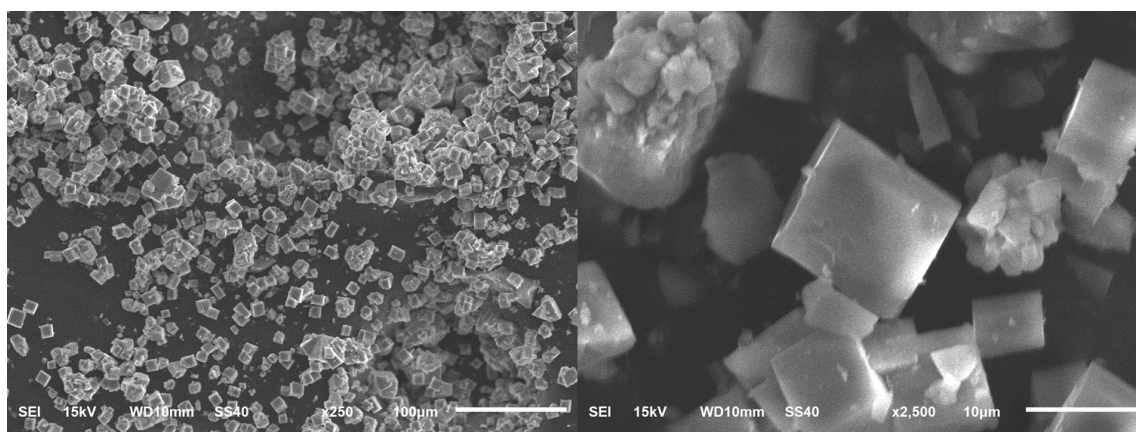


Figura 24. Morfología SAPO-34 sintetizado a partir de sílice obtenido de arena y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a partir de residuos de aluminio.

Se ha observado que las condiciones de síntesis por tratamiento hidrotérmico reportados en la literatura promueven un tamaño de cristal que se encuentra en el rango que se obtuvo en los

experimentos realizados (Sima Askari et al., 2016b). Esto se atribuye a las fuentes de silicio y aluminio, ya que estas se han reportado como reactivos con baja solubilidad. Esto dificulta la formación de núcleos y en lugar de formar cristales independientes y pequeños, se forman pocos núcleos que dan lugar a cristales de mayor tamaño.

Considerando a la composición de los diferentes productos de SiO_2 obtenidos de los residuos, y de acuerdo con los resultados DRX de las muestras de SAPO-34 que se observan en la Figura 25, las diferencias no fueron significativas como para que se formaran otras fases diferentes de SAPO-34. Del mismo modo, la concentración de cationes alcalinos no fue lo considerablemente alta para afectar a la formación de SAPO-34.

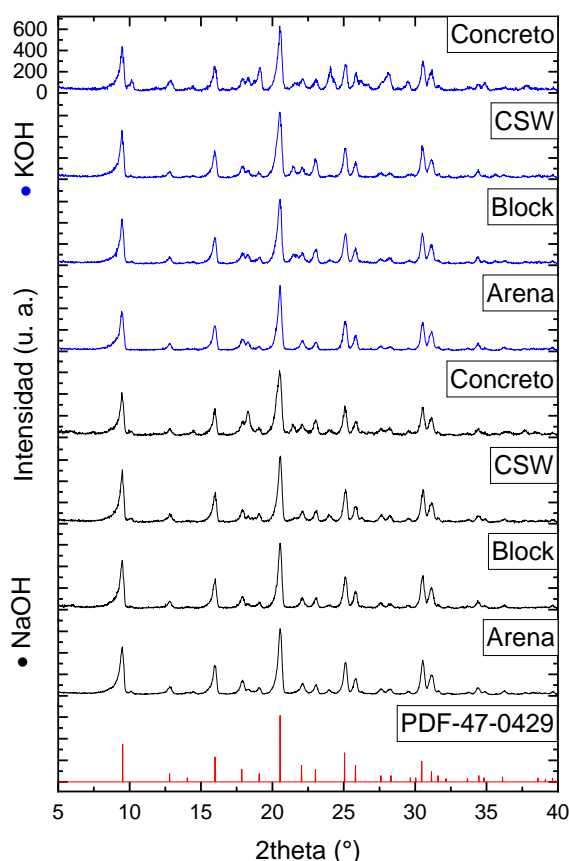


Figura 25. Difractogramas de SAPO-34 sintetizada con las muestras de sílice obtenida a partir de los residuos de la construcción.

3.3 Caracterización de los experimentos de síntesis de SAPO-34 en presencia de metales alcalinos

Se realizó una serie de experimentos con la finalidad de obtener una aproximación de la concentración máxima de Na en el gel de síntesis que permita la formación de SAPO-34. Para estos experimentos se utilizó $\text{Al}(\text{OH})_3$ obtenido de residuos de Al y SiO_2 obtenido a partir del tratamiento de arena. Se utilizó $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para sustituir la sílice en la relación molar global. Las concentraciones de SiO_2 amorfa y $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se muestran en la Tabla 22.

Tabla 23. Experimentos para SAPO-34 con $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y sílice obtenida de la arena.

Composición del gel de síntesis		
1Al ₂ O ₃ :0.73P ₂ O ₅ :0.509SiO ₂ :xM ₂ O:1.97Morfolina:66H ₂ O		
SiO₂	Na₂SiO₃·9H₂O	Identificación
0.509	0	SNa1
0.45	0.05	SNa2
0.43	0.07	SNa3
0.40	0.10	SNa4
0.38	0.12	SNa5
0.35	0.15	SNa6

Cada uno de los experimentos se realizó bajo las mismas condiciones experimentales que fueron 200°C por 24 h. De acuerdo con la composición utilizada, se logró obtener SAPO-34 sin incluir una fuente de Na. Así mismo, esta fue la concentración de partida para realizar las variaciones en la concentración de silicato de sodio.

Se sabe que a mayor concentración de metales alcalinos en el gel de síntesis de silicoaluminofosfatos, la síntesis se orienta a la formación de esferas densas de AlPO₄ con estructuras tipo cuarzo como berlinita y tridimita (Lok *et al.*, 1982). Los metales alcalinos se introducen principalmente al utilizar fuentes de Si o Al que los tengan presentes. Se realizaron experimentos en donde la relación molar de Si para el gel de síntesis se proporcionó por SiO₂ y Na₂SiO₃, donde la concentración de silicato de sodio fue aumentando y la concentración de SiO₂ fue disminuyendo con la finalidad de tener una aproximación de la cantidad de silicato de sodio que se puede introducir en el gel de síntesis sin impedir la formación de SAPO-34. Esto se observó a partir del análisis por DRX que se muestra en la Figura 26, donde al aumentar la concentración de silicato de sodio comenzarán a aparecer picos de fases que no pertenecen a SAPO-34.

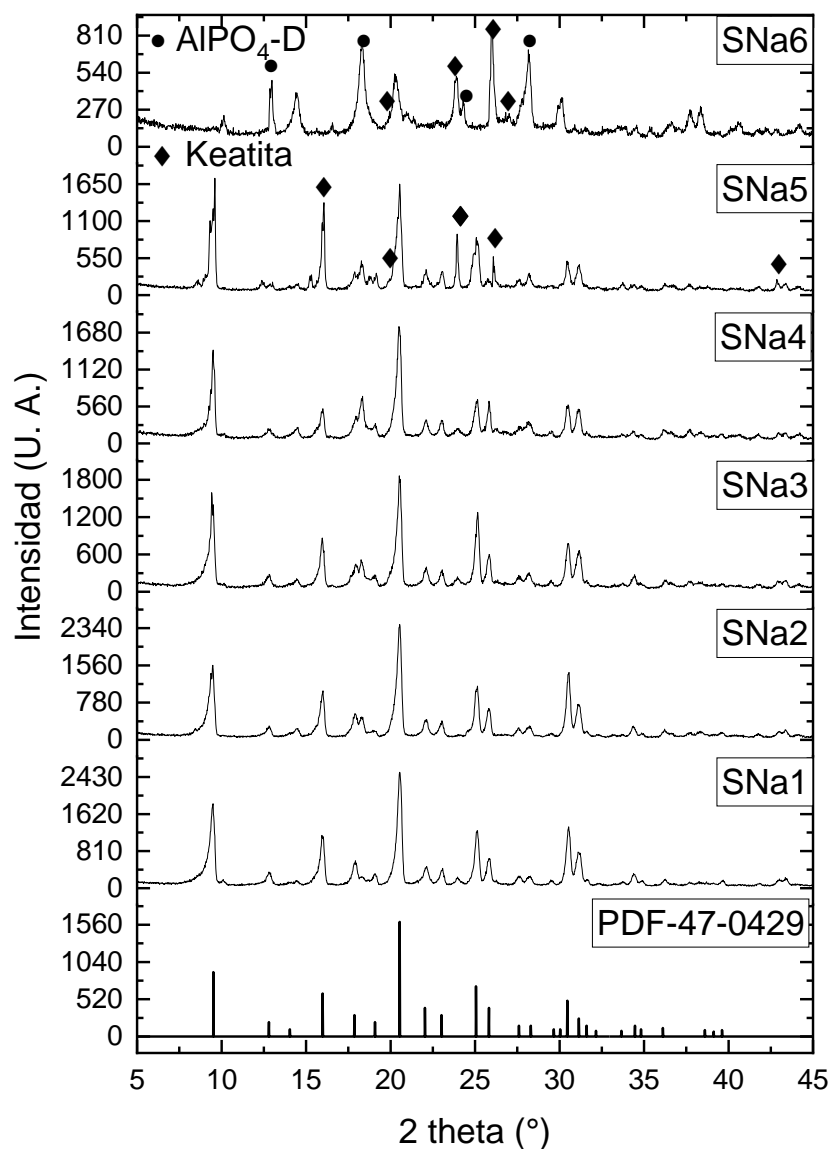


Figura 26. Difractogramas de experimentos de SAPO-34 en presencia de sodio.

Al utilizar estas fuentes de Si y Na, se observó la formación de SAPO-34. No fue sino hasta el experimento SNa5 donde se comenzaron a observar señales que no pertenecen a SAPO-34. A partir de la relación molar $0.12\text{Na}_2\text{SiO}_3$ aparecen las señales identificadas como una estructura tipo sílice que es la Keatita (PDF 11-0046) cabe destacar que aún se observan las señales de SAPO-34. Al aumentar la relación molar a $0.15\text{Na}_2\text{SiO}_3$ las señales de SAPO-34 son nulas y aparece una fase de $\text{AlPO}_4\text{-D}$ (PDF 41-0562) (Keat, 1954).

A partir de SEM se observó la morfología de las muestras SNa1 (a) y SNa6 (b). La morfología concuerda con los resultados por DRX ya que en la Figura 27a, se muestran partículas en forma de cubos que son característicos de la zeolita SAPO-34. Por otro lado, en las imágenes 27b se observan partículas con una morfología esféricas de mayor tamaño que son atribuidas a la formación de AlPO_4 y partículas de Keatita.

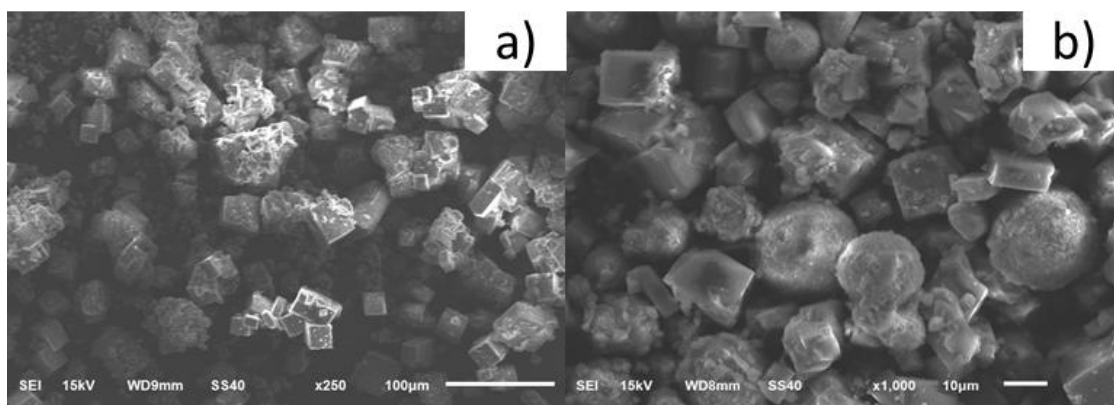


Figura 27. Morfología de los experimentos a)SNa1 y b)SNa6.

La formación de fases densas también es atribuida a la fuente de Si, así como al tamaño de partícula. En otros estudios se evaluaron diferentes fuentes de Si en la síntesis de SAPO-34. Se observó que al utilizar TEOS condujo a un material con mayor cristalinidad. En el caso donde se utilizó sílice precipitada bajo las mismas condiciones de síntesis, se observó la formación de fases densas tipo $AlPO_4$. Esto se le atribuyó al tamaño de partícula y la solubilidad de cada fuente de silicio (A. Izadbakhsh et al., 2009).

Así mismo, se ha reportado a partir de la caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), que la mayor parte de los átomos de Si (aproximadamente el 80%) se incorpora en la estructura SAPO-34 durante las primeras 2.5 h de cristalización, esto por participación directa, antes de iniciar la sustitución del fósforo. Por lo tanto, se puede argumentar que la rápida incorporación del Si requiere una alta disolución de este, especialmente cuando su concentración es baja (Tan et al., 2002).

Se realizó la caracterización del área superficial a partir de la adsorción de nitrógeno (BET) así como la obtención de las isothermas de adsorción-desorción. Se analizaron las muestras SNa1 y SNa6 para determinar el efecto de la concentración de sodio en el área superficial, así como el volumen de poro.

Tabla 24. Análisis BET para muestras SNa1 y SNa5.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
SNa1	451.86	0.2497	2.21
SNa5	221.15	0.1639	2.96

De acuerdo con los datos que se muestran en la Tabla 23, el área superficial y el volumen de poro disminuyeron significativamente en la muestra SNa5 comparado con SNa1. Esto corrobora la presencia de fases densas no porosas que aparecen a partir del aumento en la concentración de Na en el gel de síntesis. Se realizó un análisis elemental para comprobar la presencia de Na en la zeolita.

Tabla 25. Análisis elemental de los experimentos SNa25-SNa30.

Experimento	Na %peso	Relación Si/Al	Relación Al/P
SNa1	0.57	0.19	1.34
SNa2	0.76	0.31	1.77
SNa3	2.87	0.35	1.36
SNa5	0.97	0.59	1.58
SNa5	1.33	0.42	1.73

Con el análisis elemental realizado se puede sugerir que el Na se encuentra incluido en SAPO-34. Al igual que en el gel de síntesis, la concentración de sodio se mostró de manera ascendente. Se ha dicho los metales alcalinos presentes pueden funcionar como iones de equilibrio de carga para los tetraedros de Al_2^- no asociados con un PO_2^+ (Davis et al., 1992).

A mayor contenido de cationes alcalinos, el pH del gel de síntesis aumenta. Esto también contribuye a la presencia de fases densas ya que se ha reportado que las estructuras tipo SAPO se sintetizan en condiciones ácidas o levemente básicas. A pH inferior a 3 puede ocurrir una baja cristalinidad y un rendimiento disminuido. Por otro lado, a pH superior a 10 se puede generar la formación de fases densas (P. Tian et al., 2013).

Se realizaron experimentos donde se utilizó Li como catión para determinar su efecto en la síntesis de SAPO-34. Se utilizó silicato de litio (Li_2SiO_3) y la SiO_2 amorfa obtenidos del tratamiento de la arena. Las concentraciones utilizadas se muestran en Tabla 25.

Tabla 26. Relación molar del gel de síntesis de SAPO-34 en presencia de Li_2SiO_3 .

Composición del gel de síntesis		
$1Al_2O_3:0.73P_2O_5:0.509SiO_2:xLi_2O:1.97Morfolina:66H_2O$		
SiO_2	Li_2SiO_3	Identificación
0.45	0.05	SLi1
0.43	0.076	SLi2
0.40	0.101	SLi3
0.38	0.12	SLi4
0.35	0.15	SLi5
0.33	0.17	SLi6
0.305	0.203	SLi7

Cada uno de los experimentos se realizó bajo las mismas condiciones hidrotermales que fueron 200°C por 24 h. Los productos de cada experimento se caracterizaron mediante DRX. Los resultados se muestran en la Figura 28.

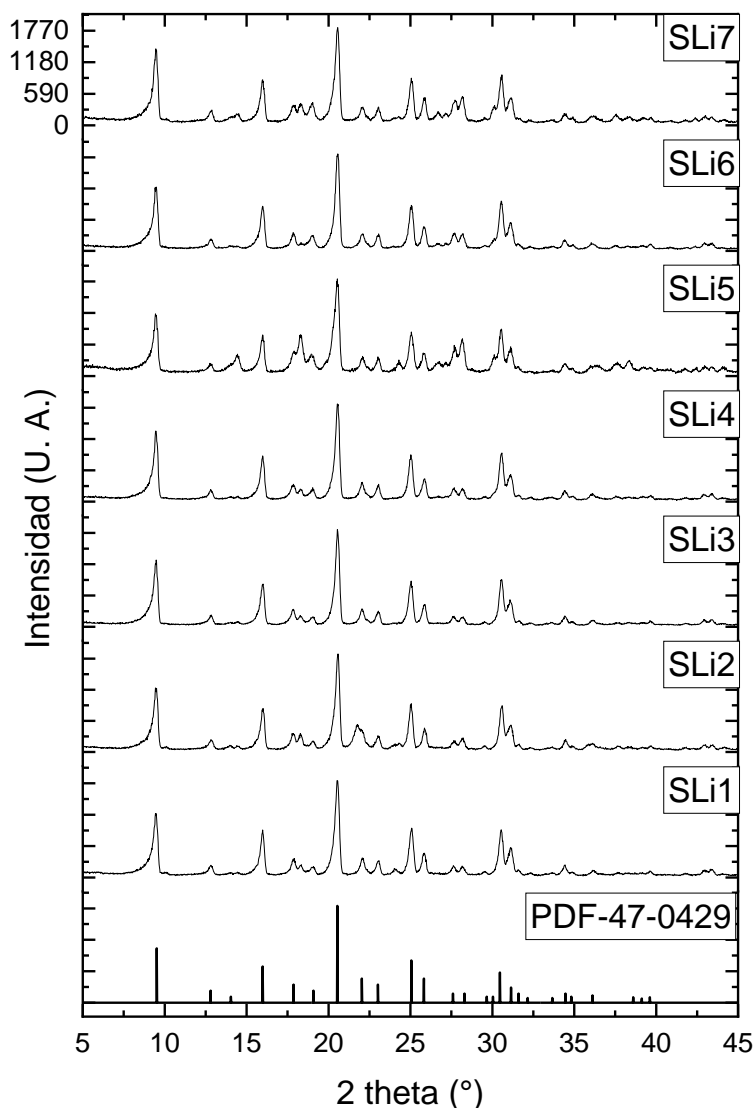


Figura 28. Difractogramas de experimentos de SAPO-34 en presencia de litio.

Se muestran en la Figura 28 que la relación molar utilizada de $0.203\text{Li}_2\text{SiO}_3$ no interviene en la formación de SAPO-34 comparado con el Na_2SiO_3 , que, a una relación más baja, se observó la formación de fases diferentes a SAPO-34.

Para explicar el fenómeno de la interferencia de los cationes en la síntesis de SAPO-34 es importante considerar que los cationes alcalinos desempeñan un papel en la dirección de estructura de zeolitas, aunque estos tienen un menor efecto que las moléculas orgánicas como la morfolina o el TEAOH, entre otros (Davis et al., 1992). En un sistema hidrotermal los cationes alcalinos cargados interactúan con las moléculas de agua y se hidratan. Esto da como resultado la sobresaturación de la solución. En el medio básico, las especies de Si y Al cargadas negativamente interactúan con los cationes y remplazan gradualmente las moléculas de agua alrededor de estos para formar centros de nucleación. Los núcleos precipitan debido a la saturación de la solución donde la precipitación está en función de la densidad de carga y el radio iónico de los cationes. La fuerza de precipitación de los cationes alcalinos disminuye en el siguiente orden: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ (Gabelica et al., 1983). Los cationes alcalinos con diferentes tamaños compiten por los precursores cargados negativamente y, por lo tanto, se favorece o se inhibe la formación de núcleos específicos de una estructura microporosa (Aiello et al., 1991).

Esto genera la formación de diferentes fases durante la síntesis de SAPO-34 debido a la competencia de los cationes alcalinos con el Si y la morfolina para compensar las cargas negativas. Por esto se forman estructuras tipo $AlPO_4$ por la falta de Si y, otras estructuras densas, por falta de la morfolina.

3.4 Síntesis de membranas SAPO-34

3.4.1 Caracterización de Pumita como soporte para SAPO-34

Se tomaron seis muestras de pumita de la mina ubicada en Pedro Escobedo, Qro., y se determinó la porosidad a partir de lo establecido en la norma estandarizada ASTM C 20-97. En la Tabla 26 se muestra la porosidad de las muestras tomadas.

Tabla 27. Porosidad aparente en muestras de pumita.

Muestra	P1	P2	P3	P4	P5
Porosidad aparente %	76.94	86.26	81.74	81.83	84.13

Se observa que la porosidad es de alrededor del 80% en todas las muestras sin considerar el aspecto de estas. Para determinar si las muestras tienen poros conectados, se realizaron pruebas de permeabilidad como se muestra en la Figura 29.

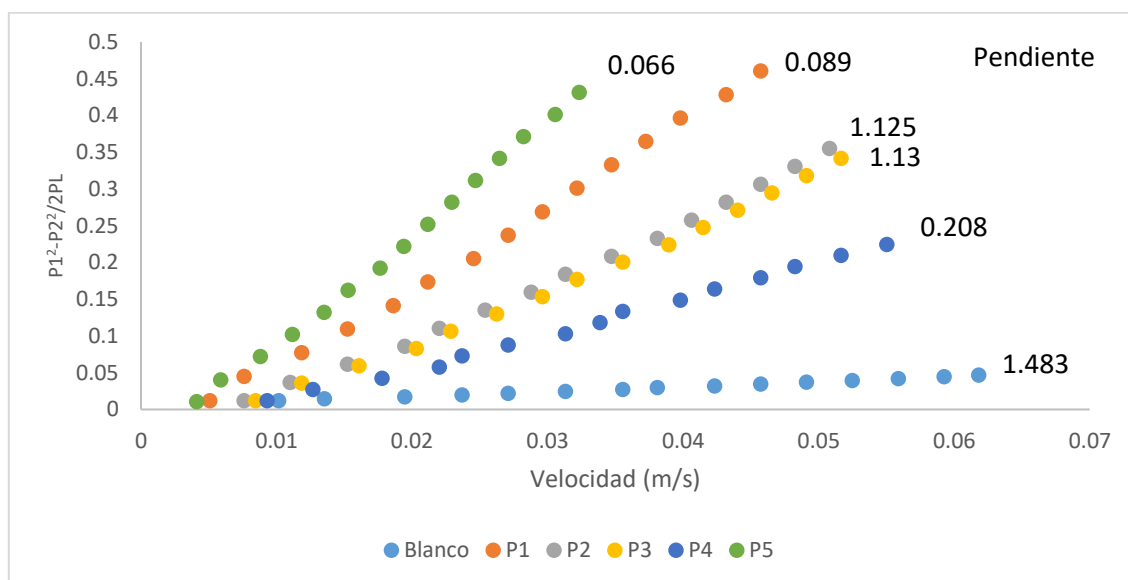


Figura 29. Resultados de permeabilidad en muestras de pumita.

Se varió la presión de entrada para determinar si había un cambio en el flujo. Se realizó una corrida sin ninguna muestra para observar el flujo que corresponde a un sistema completamente permeable (blanco o control). De acuerdo con los resultados, todas las muestras presentan permeabilidad, lo que indica que todas tienen poros conectados. Así mismo, los valores no se alejan demasiado de los valores de permeabilidad del control.

Se realizó un análisis por DRX para determinar su estructura cristalina de las muestras de pumita. Este material es una roca ígnea que está compuesta principalmente por feldespatos potásicos, cuarzo y plagioclasa. Se han identificado otras fases como apatita, hematita y forsterita. Y, de acuerdo con los resultados que se muestran en la Figura 30, se observan las señales correspondientes a la sílice amorfa y en algunas muestras se identifica la señal de cuarzo.

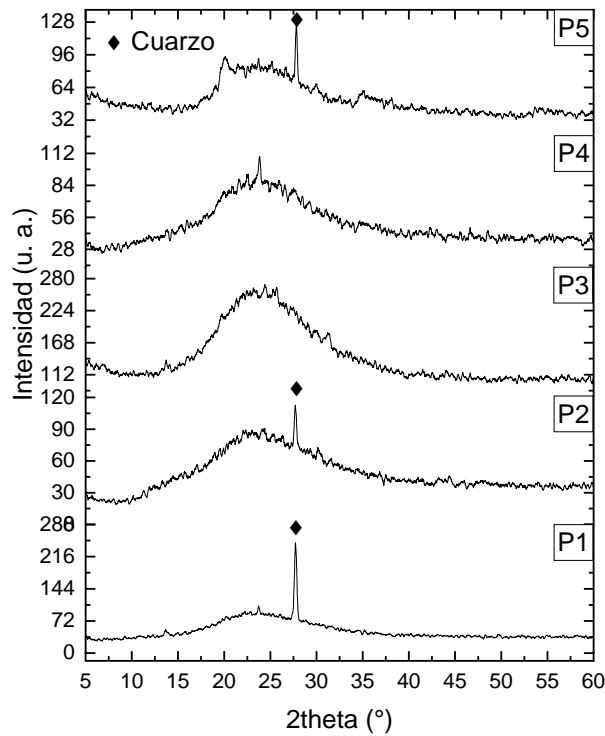


Figura 30. Difractograma de muestra de pumita.

Se realizó el análisis SEM-EDS de la muestra. Se observó que los poros presentes en la muestra eran menores a las 5µm, pero también los poros presentaban tamaños de escala de milímetros. En cuanto a la composición, el elemento prioritario fue el silicio lo que corrobora la presencia de sílice amorfa, así como sílice tipo cuarzo. También se encontraron otros minerales en menor proporción como aluminio, sodio y potasio.

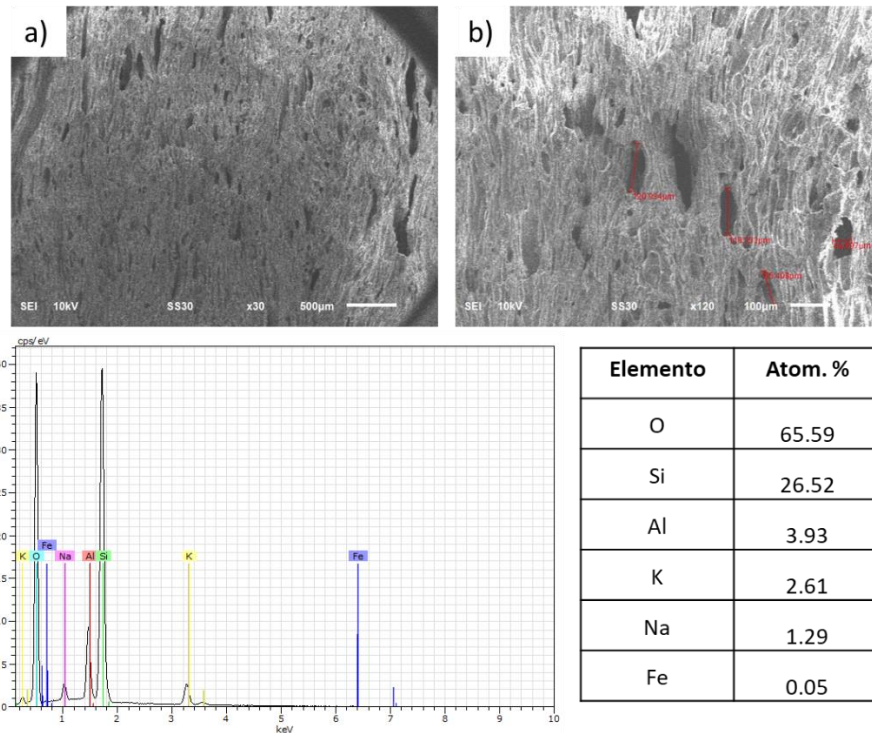


Figura 31. Análisis SEM-EDS de muestras de pumita.

3.4.2 Síntesis de SAPO-34 soportado en pumita

Se tomó la muestra P1 y se fraccionó para realizar los experimentos de síntesis de SAPO-34 soportado en pumita. A partir de la caracterización por DRX de las muestras obtenidas después de la síntesis a 24 y 48 h de tratamiento hidrotérmal se observa que en ambas muestras se formó SAPO-34 en la superficie como lo demuestran los resultados de DRX de la Figura 32.

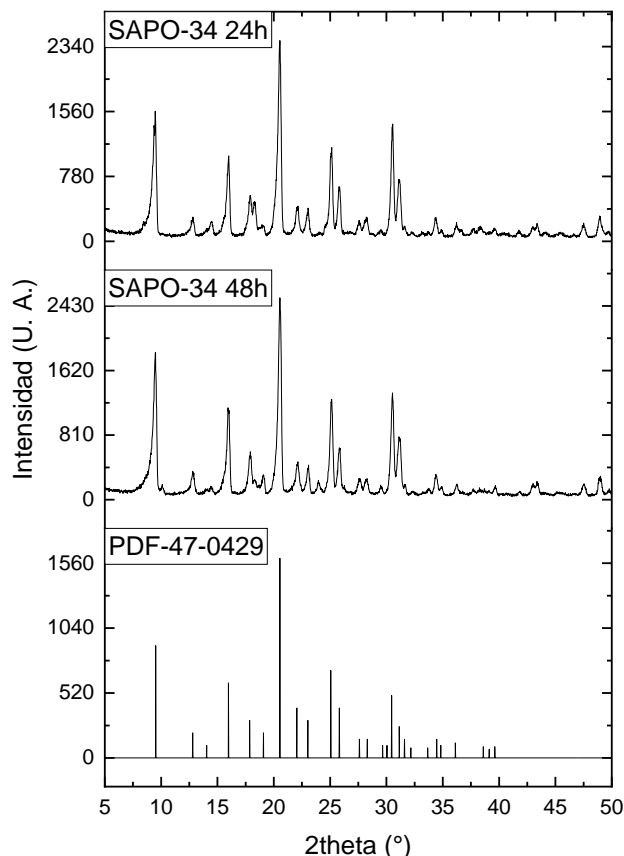


Figura 32. Difractograma de muestras de SAPO-34 sobre pumita

Se identificó la formación de SAPO-34 en la superficie del soporte de pumita. Antes del análisis, el material se sometió a sonicación para desprender el material que no estuviera adherido a la superficie. Posteriormente se llevó a cabo el análisis por SEM para observar la superficie del material. Los resultados observados en la Figura 33a, 33b, y 33c, corresponden al tratamiento hidrotérmal de 24 h. La Figura 33a corresponde a la muestra obtenida de la síntesis sin realizar el tratamiento de sembrado previo a la síntesis hidrotérmal. En este caso, el recubrimiento de la superficie de pumita se muestra más uniforme en la Figura 33b y 33c comparado con 33a. En la Figura 33d, 33e, y 33f se observan las muestras con tratamiento hidrotérmal de 48 h. Así mismo, la superficie de pumita se muestra completamente cubierta por SAPO-34; además, se observa en la Figura 33f un crecimiento de los cristales en las paredes de los poros.

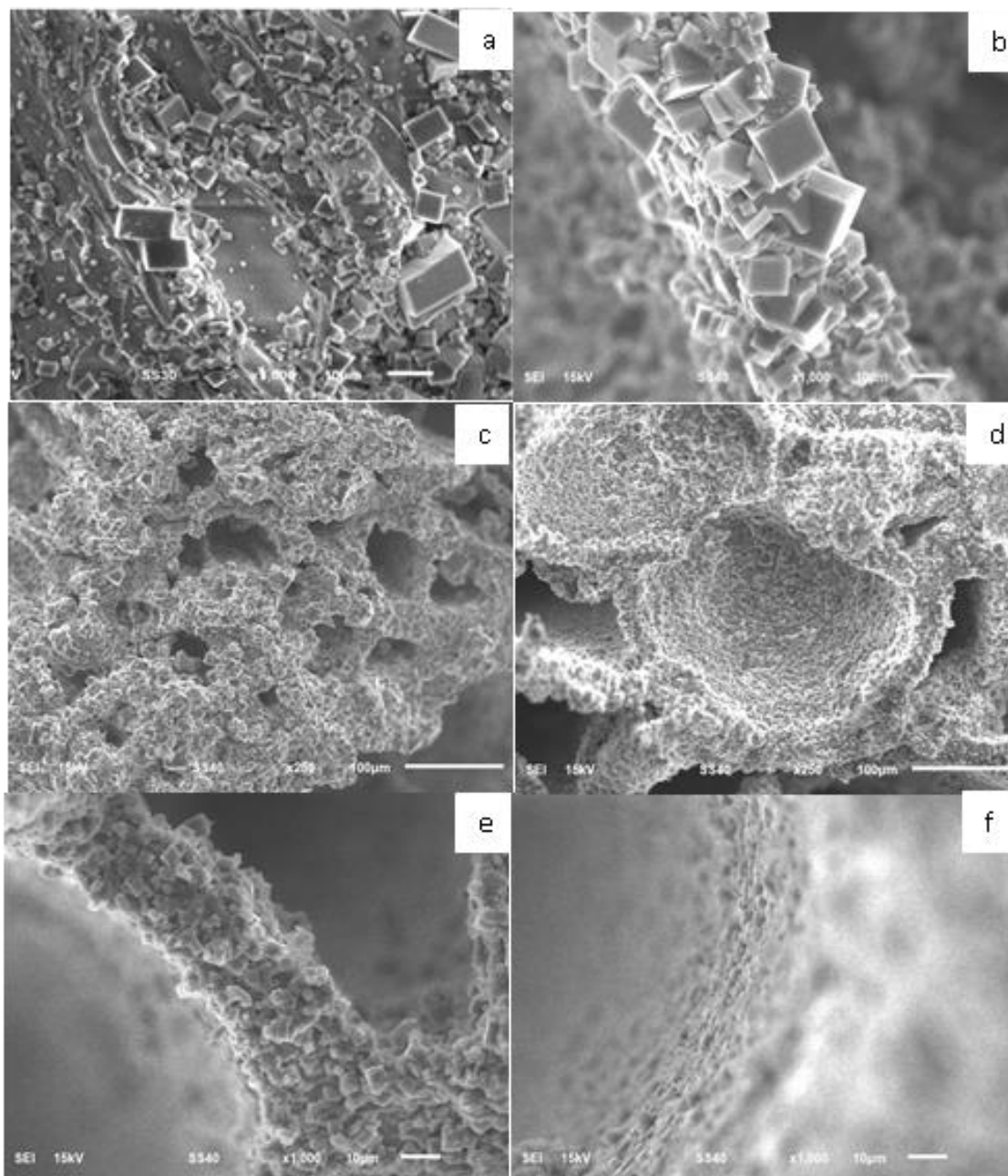


Figura 33. Análisis SEM muestras de pumita después del tratamiento hidrotérmal a 24 y 48 h.

Se observó una excelente afinidad de soporte de pumita con la zeolita SAPO-34 lo que permitió un buen recubrimiento en la superficie de los poros del soporte. No obstante, aún se observaron poros con un tamaño de alrededor de los $100\mu\text{m}$, los cuales son muy grandes para los fines de este proyecto.

Posterior a esto, se realizaron una serie de experimentos con el objetivo de disminuir el tamaño de poro de los soportes de pumita. Esto se llevó a cabo sometiendo las muestras hasta seis tratamientos de síntesis hidrotérmal de 24 h. En la Figura 34 se muestra la caracterización por DRX del cuarto, quinto y sexto tratamiento donde se observa la formación de SAPO-34 en la superficie del soporte de pumita.

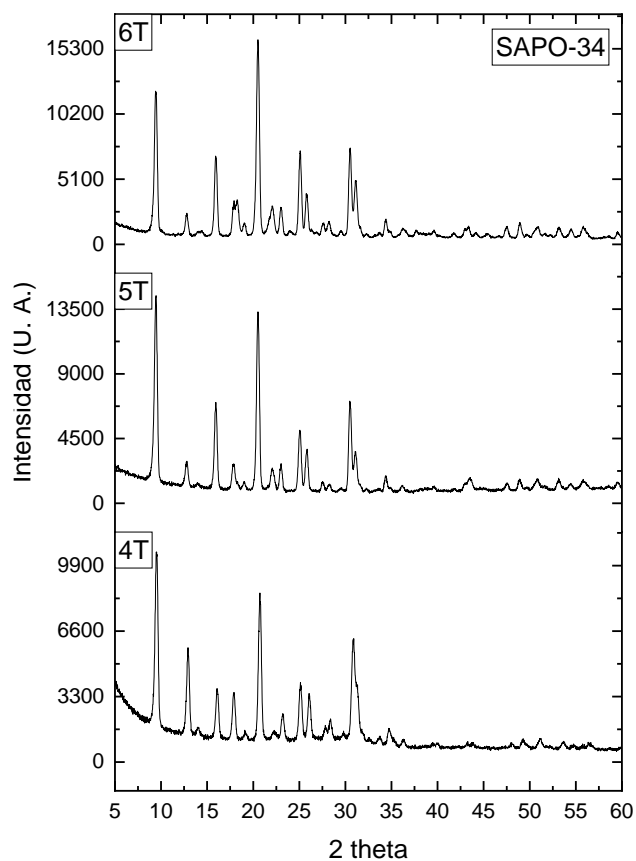


Figura 34. Difractograma de muestras de SAPO-34 sobre pumita con 4, 5 y 6 tratamientos de síntesis.

Así mismo, se realizó la caracterización por SEM donde se observa la superficie con un recubrimiento homogéneo. En la Figura 35a aún se observan poros, pero al hacer el enfoque en el mismo sitio, se observa el espacio recubierto con zeolita (Figura 35c). Es importante resaltar que las muestras de pumita son materiales macroporosos, por lo que hay una alta dificultad para obtener un recubrimiento uniforme, considerando que cada tratamiento hidrotermal proporciona una capa de algunas micras.

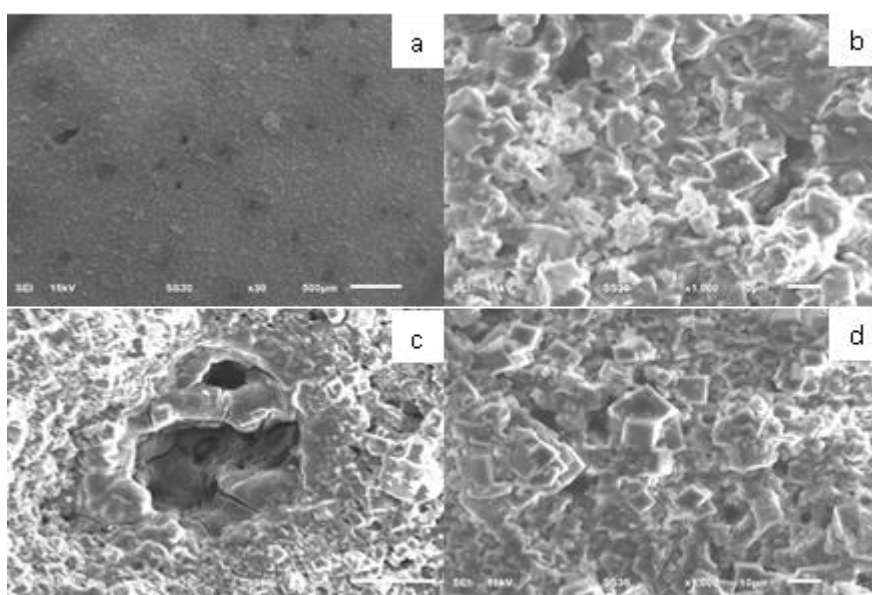


Figura 35. Análisis SEM muestras de pumita después del sexto tratamiento hidrotermal a 24 h.

3.4.3 Síntesis de SAPO-34 soportado en Malla US 500 de acero inoxidable 316

Adicional a las pruebas con pumita, se realizaron experimentos de síntesis utilizando como soporte Malla US 500 de acero inoxidable 316 con un tamaño de poro de 25 μ m. Se realizaron tratamientos de 24 y 48 h con la misma composición en el gel de síntesis. Después de un tratamiento de síntesis de 48 h, gran parte de la superficie de la malla se encuentra recubierta (Figura 36). Así mismo, se observa crecimiento de SAPO-34, tanto en la superficie de los alambres de la malla, así como en las aberturas. Aunque aún se observa espacios en donde no ha crecido la zeolita. Se asume que, con un tratamiento adicional, se cubrirán la totalidad de los poros.

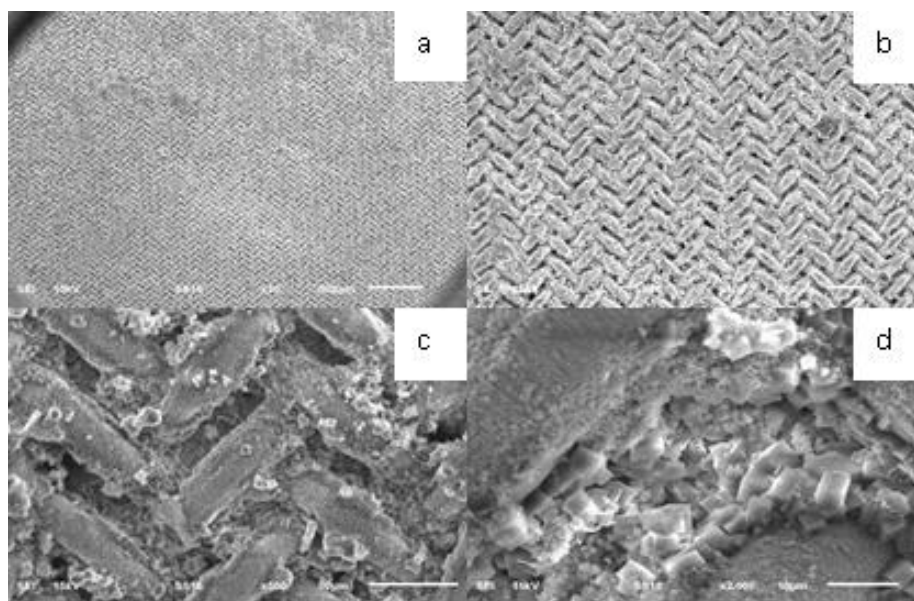


Figura 36. Análisis SEM muestras de Malla US 500 después del tratamiento hidrotérmico a 48 h.

En los experimentos realizados en la síntesis de SAPO-34 sobre pumita se observó que el recubrimiento uniforme de la superficie se obtenía a partir de someter la muestra a 3 o 4 tratamientos hidrotérmicos de 24 h. Con base en lo anterior, para los soportes de malla se aplicaron 3 tratamientos y se realizó la caracterización por SEM-EDS en búsqueda de huecos en el recubrimiento de la superficie de los soportes. Durante la síntesis, los soportes en forma de disco se colocaron en la autoclave de tal manera que no tocaran el fondo. Se observó un recubrimiento diferente en cada uno de los lados de la malla.

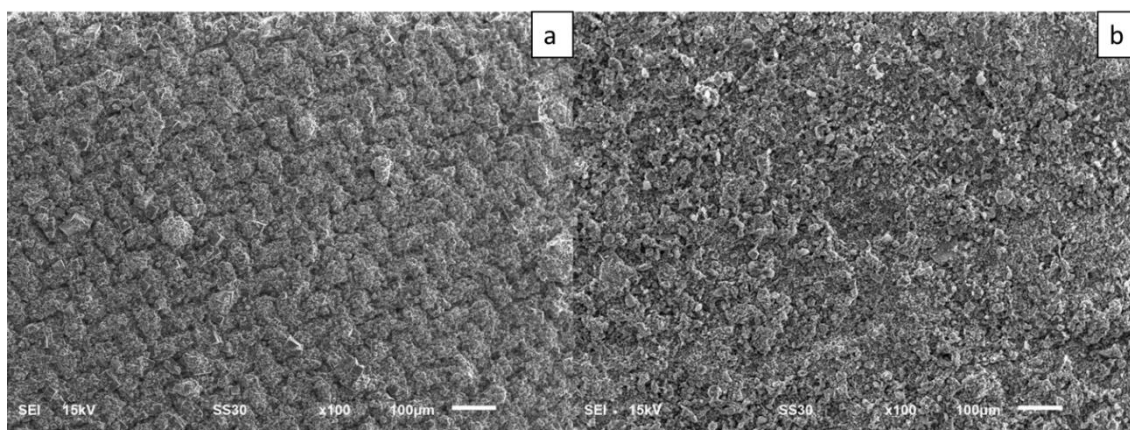


Figura 37. Análisis SEM muestras de Malla US 500 después de tres etapas de 24 h de tratamiento hidrotérmico.

En la Figura 37a se observa el lado de la muestra que durante la síntesis se orientó hacia el fondo de la autoclave (lado a). En la Figura 37b se observa el lado contrario de la muestra orientado hacia la parte superior de la autoclave (lado b). Se observó una cristalización más homogénea en el lado a de la muestra. En el lado b se observan una mayor cantidad de aglomerados de cristales. Esto se atribuye a que, durante la síntesis, los cristales se depositaron en la superficie de la muestra formando aglomerados que no permiten el crecimiento de los cristales en el sustrato.

Se realizó un enfoque en la muestra para ubicar los espacios entre partículas que pudieran representar fugas en la membrana y, por lo tanto, afectar la separación de gases. En la Figura 38 se observa el análisis de un sitio de la muestra donde hay un espacio que sugiere un hueco. Al realizar el análisis por mapeo elemental, se observa la presencia de Si, Al y P. Esto se atribuye a que existe la formación de cristales en el sitio de análisis. Además, se realizó la identificación de Fe para determinar si en el espacio entre cristales existía una parte de la malla descubierta. Dado que en el análisis se observa la señal difusa del Fe, se descarta una posible fisura.

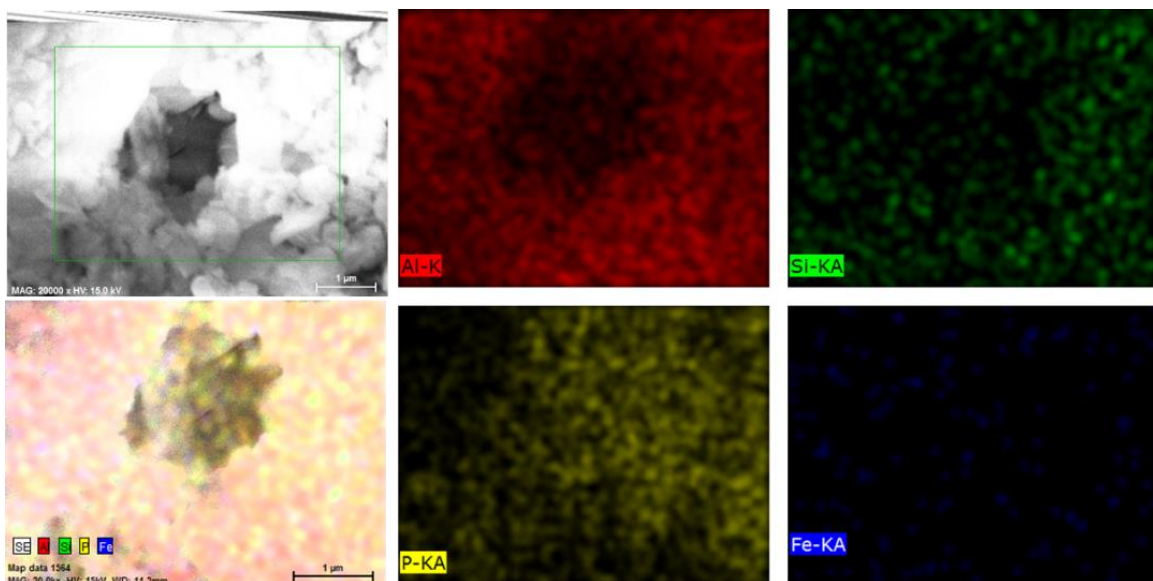


Figura 38. Análisis SEM-EDS de SAPO-34 sobre Malla 500.

Las muestras de malla enrolladas en forma de tubo también se analizaron. Dado que la muestras se colocaron en una posición vertical, no se observó espacios entre partículas y el recubrimiento se muestra uniforme como en el lado a de la muestra en forma de membrana. En la Figura 38 se observa la superficie de la muestra en tubo.

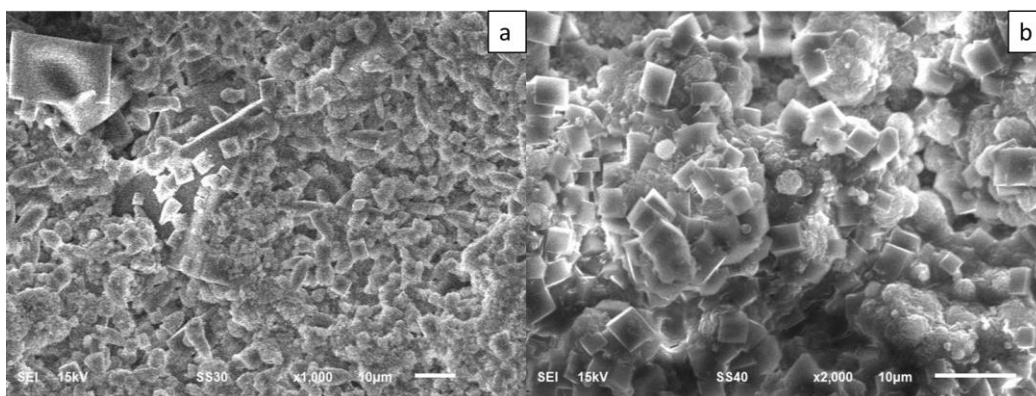


Figura 39. Análisis SEM muestras de Malla US 500 en forma de tubo después de tres etapas de 24 h de tratamiento hidrotermal.

3.5 Preparación de Pastilla SAPO-34

A partir de 10 g de SAPO-34 en polvo se prepararon pastillas con un espesor de 0.8cm y un diámetro de 1 pulgada. Las pastillas mostraron resistencia al tratamiento térmico de 550°C durante 6 h. Se tomó una muestra y se analizó a partir de SEM en búsqueda de defectos.

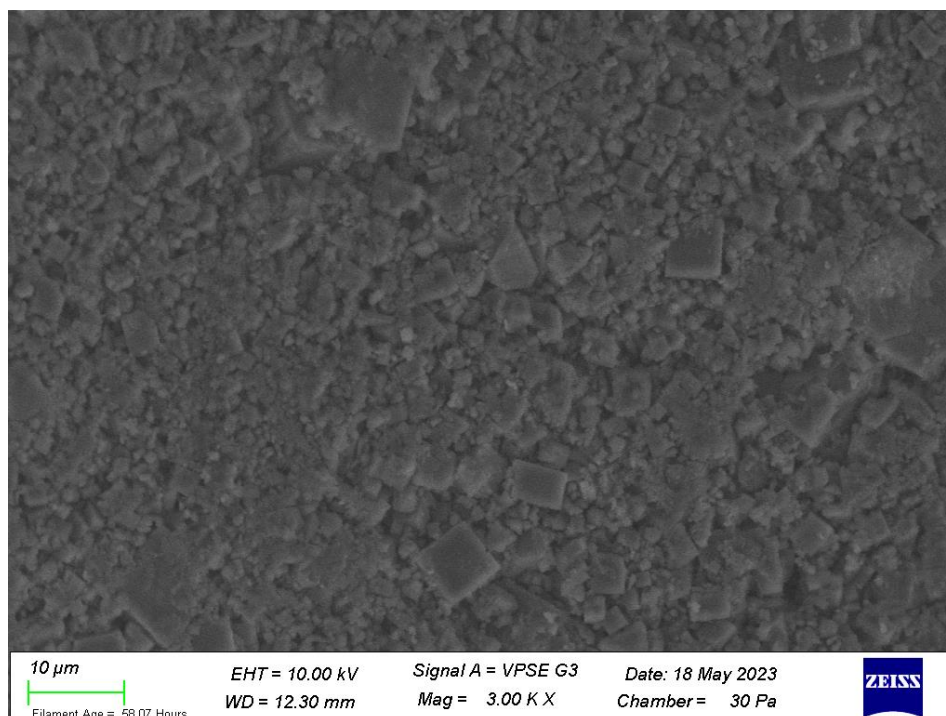


Figura 40. Análisis SEM de la superficie de Pastilla SAPO-34.

En la Figura 40 se observan los cristales de SAPO-34 aglomerados. Se realizó el tratamiento de calcinación para eliminar la morfolina de los poros de la zeolita una vez formada la pastilla. A partir del análisis no se observaron grietas en la superficie de la pastilla. Con esto se observó la estabilidad de la pastilla ante el tratamiento térmico de 550°C.

3.6 Método cromatográfico para el análisis de concentración de gases N₂, CH₄ y CO₂

Para realizar las pruebas de separación de gases y poder estimar la permeabilidad y selectividad de los materiales sintetizados se utilizó la técnica de cromatografía de gases. Los experimentos se realizaron con una mezcla de gases de 24.98% CO₂, 69.98% CH₄ balanceado con 5.04% N₂, de la cual se tomó una muestra y una vez montado el método se analizó. A partir de la inyección de 20μL se obtuvo el cromatograma donde se observó la señal de N₂ en el minuto 0.857. Posteriormente la señal del CH₄ al minuto 0.923 y, finalmente la señal del CO₂ al minuto 1.130.

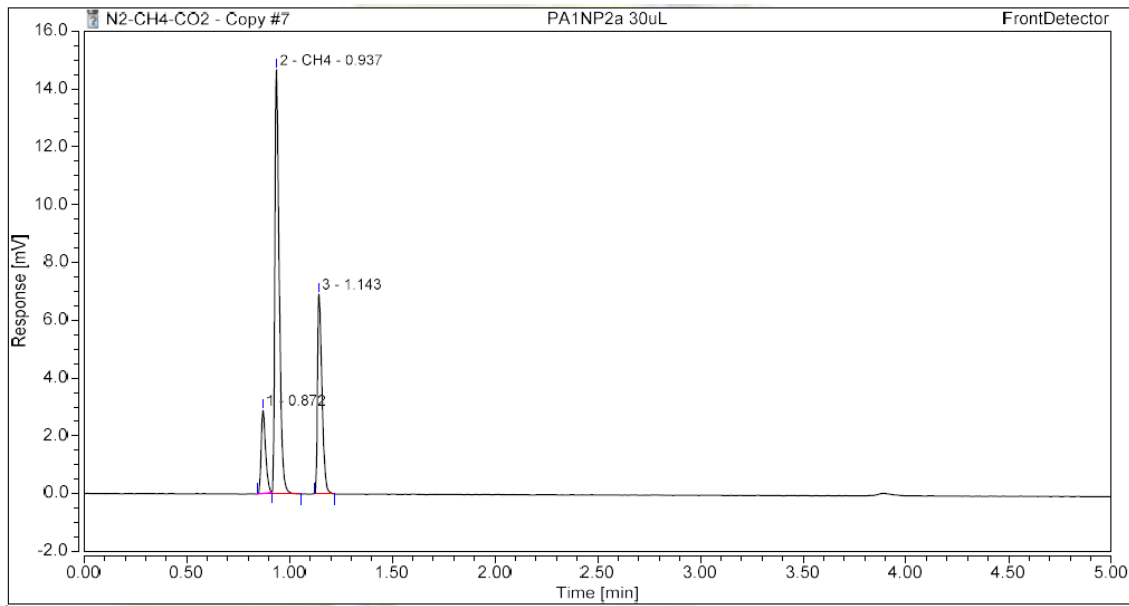


Figura 41. Cromatograma de mezcla 24.98% CO₂, 69.98% CH₄, 5.04% N₂.

Se realizó una curva de calibración para determinar la concentración de CO₂. Para esto se inyectaron diferentes volúmenes de la mezcla de gases.

A continuación, se realizó una gráfica relacionando el área del pico (A_p) con su masa (m_p), obteniendo una curva de calibración lineal con intersección en origen del eje de coordenadas. A partir de esta curva, se obtuvo la ecuación de la recta de la forma: $A_p = km_p$. Entonces, si se inyecta un volumen de muestra problema (m_x), es posible determinar el área del componente a analizar (A_x). La concentración de cada componente se obtuvo interpolando el valor del área en la ecuación correspondiente a cada patrón, de forma que: $m_p = A_p/k$.

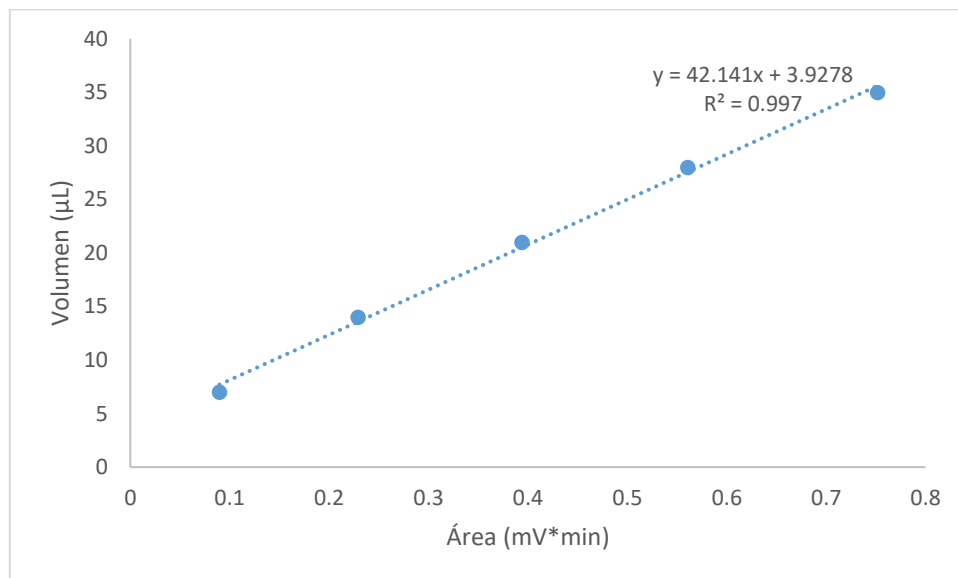


Figura 42. Curva de calibración de CH₄.

En las Figuras 42 y 43 se observan las curvas de calibración para CH₄ y CO₂ respectivamente. A partir de la inyección a diferentes volúmenes de la mezcla, se hizo una relación respecto al porcentaje y con esto se determinó el volumen correspondiente de cada gas. Las dos curvas de

calibración muestran un buen ajuste lineal de los datos. Por lo tanto, la ecuación de la recta se utilizó para el cálculo del volumen de cada gas.

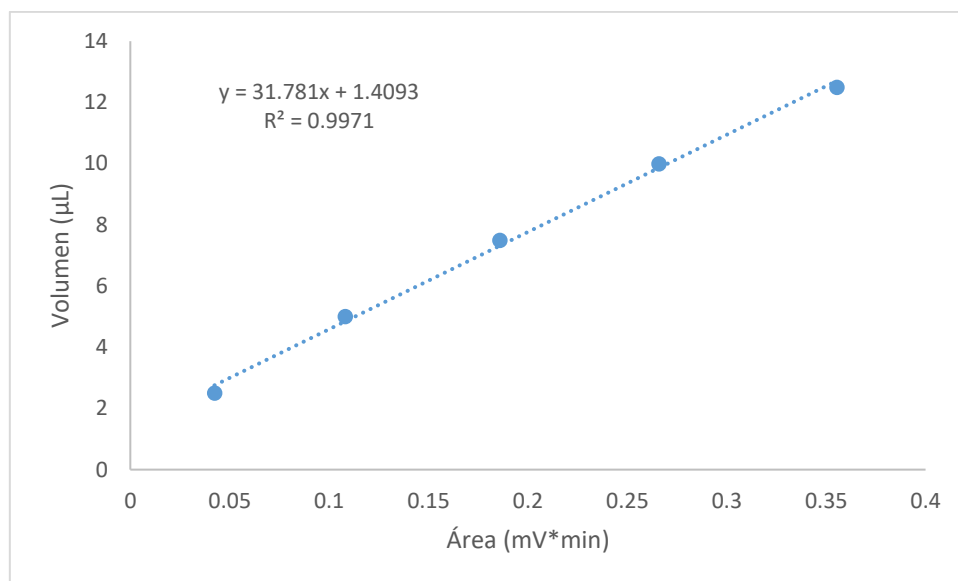


Figura 43. Curva de calibración CO₂.

3.7 Permeabilidad y selectividad de CO₂/CH₄

Para determinar la permeabilidad se hizo pasar una corriente de la mezcla de gases a través de las muestras de SAPO-34 soportado en pumita, malla US 500 y pastilla SAPO-34. El flujo se midió utilizando un flujómetro digital y la concentración de gases se midió utilizando un cromatógrafo de gases. Las pruebas se realizaron variando la presión de alimentación y, a partir de la concentración, se realizó el cálculo de la permeabilidad. Se tomó muestra del flujo del gas permeado (el gas que pasa a través de la muestra) y el flujo de rechazo (el gas que no pasa a través de la muestra). En la Figura 44 se muestran los resultados del flujo permeado a través de la muestra de pumita/SAPO-34.

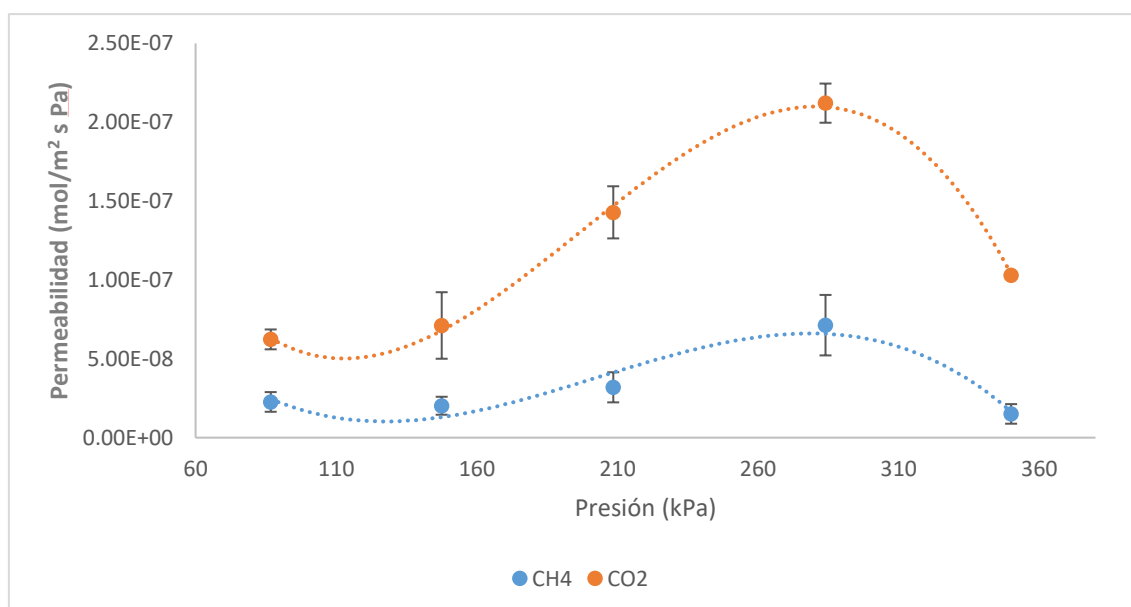


Figura 44. Pruebas de permeabilidad de CO₂/CH₄ en Pumita/SAPO-34 (Flujo permeado).

Se observa que en la muestra de pumita/SAPO-34 el CO₂ presenta mayor permeabilidad respecto al CH₄. Así mismo, los gases presentan el mismo comportamiento con el aumento de la presión de entrada. La mayor permeabilidad del CO₂ fue de 2.1×10^{-7} mol/m²sPa que se llevó a cabo a una presión cercana a los 300kPa. A una presión mayor la permeabilidad de ambos gases comienza a descender. Este comportamiento se atribuye a que el material puede presentar capacidad de adsorción ya que las muestras de pumita se sometieron a varias etapas de tratamiento hidrotermal lo que aumentó el espesor de la capa de zeolita SAPO-34 (LI, 2004).

En la Figura 45 se muestran los resultados del flujo de rechazo. Se observa un mayor flujo de CH₄ respecto al CO₂. Dado que el tamaño de SAPO-34 es menor que el tamaño de CH₄, se esperaba que este fuera menos permeable. Es importante resaltar que se logró recubrir la mayoría de los poros del soporte macroporoso natural como lo es la pumita de tal manera que se logró observar la diferencia en la permeabilidad de la mezcla CO₂/CH₄.

El mineral de pumita tiene potencial en diferentes aplicaciones por su estructura natural altamente porosa, así como su composición. Se ha utilizado principalmente como material de relleno para concretos (Rashad, 2021), hasta aplicaciones novedosas como soporte de fotocatalizadores (Fu et al., 2023). En este caso se ha mostrado como un material prometedor como soporte para tamices moleculares SAPO-34 que presentan capacidad para la separación de gases. Su composición, principalmente de sílice, permitió el crecimiento en la superficie de los poros, así como el recubrimiento de los mismo.

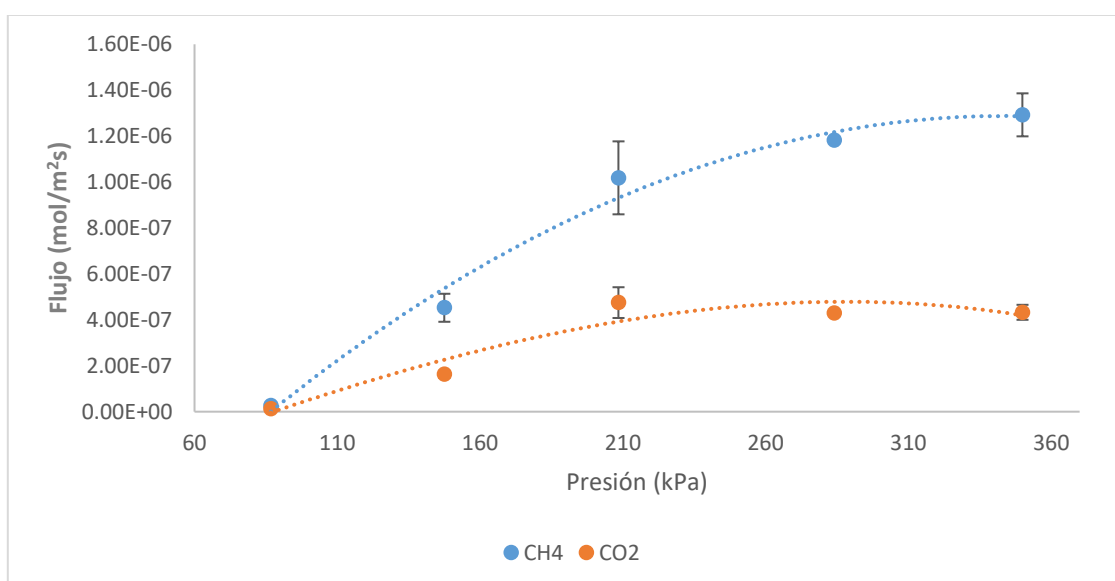


Figura 45. Pruebas de permeabilidad de CO₂/CH₄ en Pumita/SAPO-34 (Flujo de rechazo).

En la Figura 46 se muestran los resultados del flujo permeado de las muestras de SAPO-34 soportado en Malla US 500. La muestra que se utilizó tenía tres etapas de 24 h de tratamientos hidrotermal. Al igual que en la muestra de pumita, también se observa una mayor permeabilidad del CO₂ con respecto al CH₄. Respecto a la variación de la presión de alimentación, se observaron los valores más altos de permeabilidad de 3.82×10^{-7} mol/m²sPa a 90 kPa y un punto máximo de 4.67×10^{-7} mol/m²sPa a 550 kPa. Mientras que los valores de permeabilidad del CH₄ se presentan con un valor máximo de 1.5×10^{-7} mol/m²sPa y un mínimo de hasta 2.2×10^{-9} mol/m²sPa.

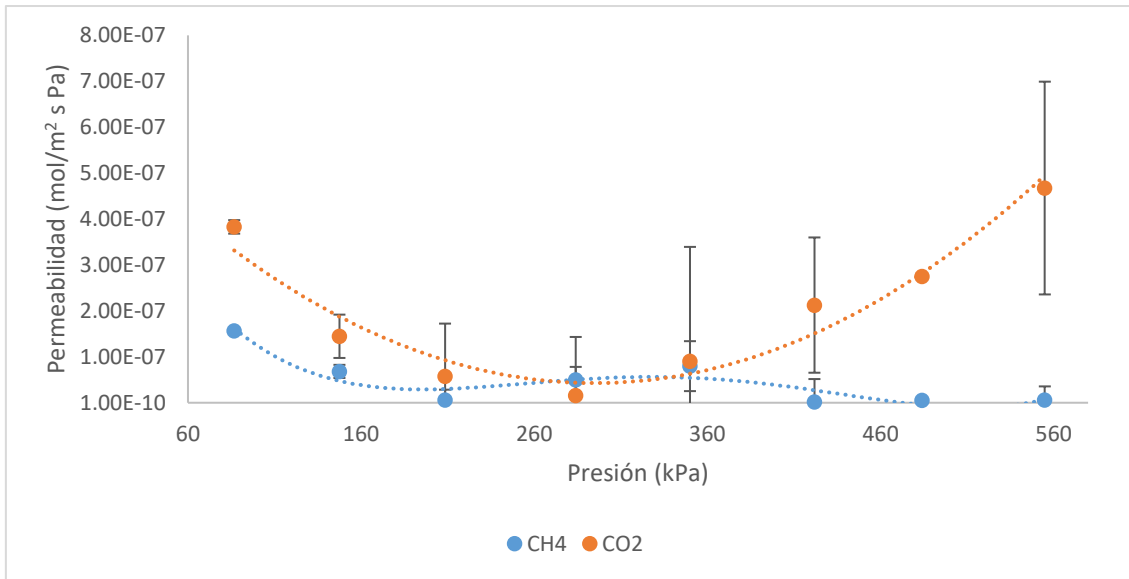


Figura 46. Pruebas de permeabilidad de CO₂/CH₄ en Malla 500/SAPO-34 (Flujo permeado).

Del mismo modo, en los resultados del flujo de rechazo para la muestra de malla 500 (Figura 47), el gas con mayor flujo es el CH₄ respecto al CO₂, aunque los valores son fluctuantes. A presiones más bajas se observa el flujo mayor de CH₄ que corresponde a 3.27×10^{-7} mol/m²s. Los valores del flujo de CO₂ por lo general se muestran por debajo del flujo de CH₄. Con esto se refiere a la permeabilidad del CO₂ en la malla de manera que, en el flujo de rechazo, la cantidad de CO₂ es menor.

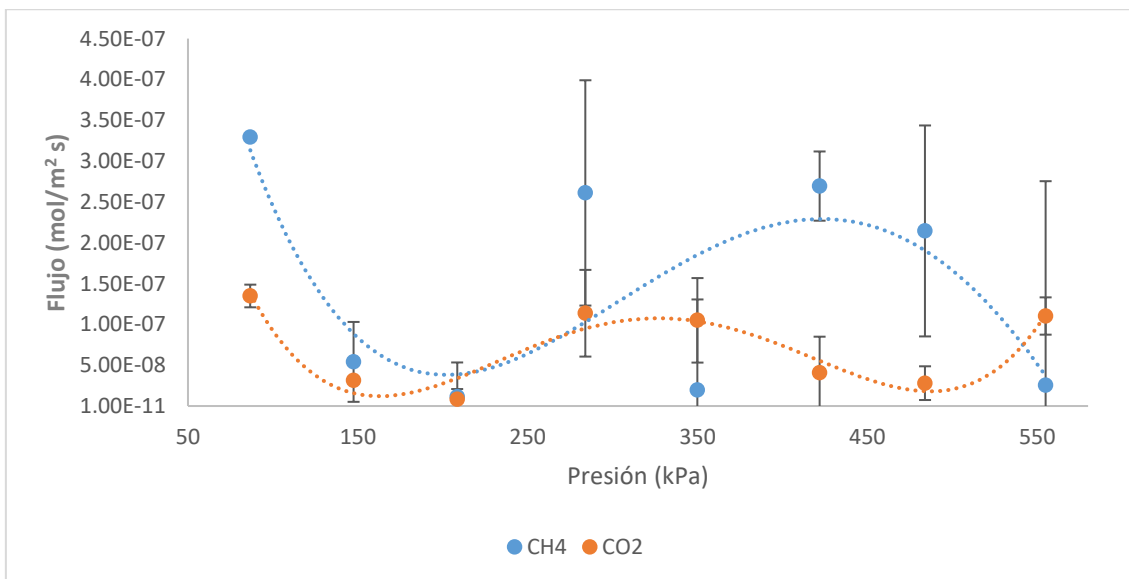


Figura 47. Pruebas de permeabilidad de CO₂/CH₄ en Malla 500/SAPO-34 (Flujo de rechazo).

Finalmente, se evaluó la permeabilidad de las pastillas SAPO-34. La muestra representa un aglomerado compacto de cristales SAPO-34 donde no existe un crecimiento de intercristales que actúan como una capa uniforme como en el caso de las otras muestras. En este tipo de configuraciones se ha observado que actúan como adsorbentes de CO₂ en lugar de tamiz molecular (Couck et al., 2018). En la Figura 48 se observa la permeabilidad de los gases que, a baja presión, no presenta mayor diferencia en la permeabilidad de los gases. Al aumentar la presión de alimentación se observa un aumento en la permeabilidad del CO₂ de hasta 1.48×10^{-7} mol/m²sPa, mientras que el CH₄ presenta una permeabilidad de 4.9×10^{-8} mol/m²sPa.

La permeabilidad en las pastillas SAPO-34 puede relacionarse con la difusión de Knudsen, ya que los espacios entre los cristales pueden ser de mayor tamaño que el recorrido libre medio de las partículas que se refiere a la distancia promedio recorrida por las moléculas antes de colisionar.

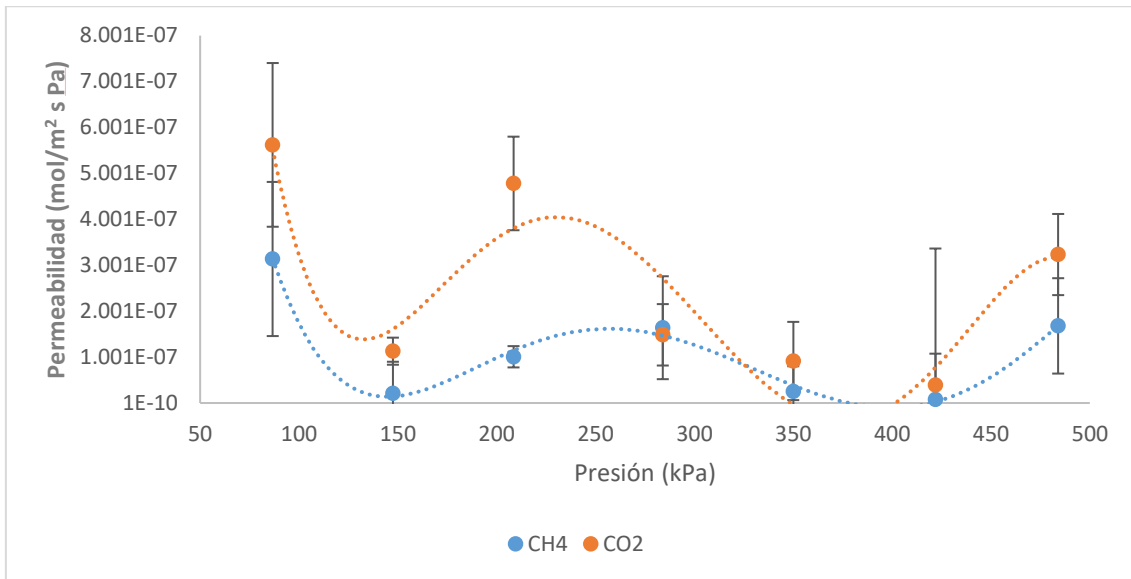


Figura 48. Pruebas de permeabilidad de CO₂/CH₄ en Pastilla SAPO-34 (Flujo permeado).

En el caso del flujo de rechazo se observa que a baja presión el flujo de los gases no presenta diferencias. Al aumentar la presión de alimentación el flujo del CH₄ aumenta respecto al del CO₂. Esto se atribuye a que el CO₂ en la mezcla se adsorbe en el material al aumentar la presión.

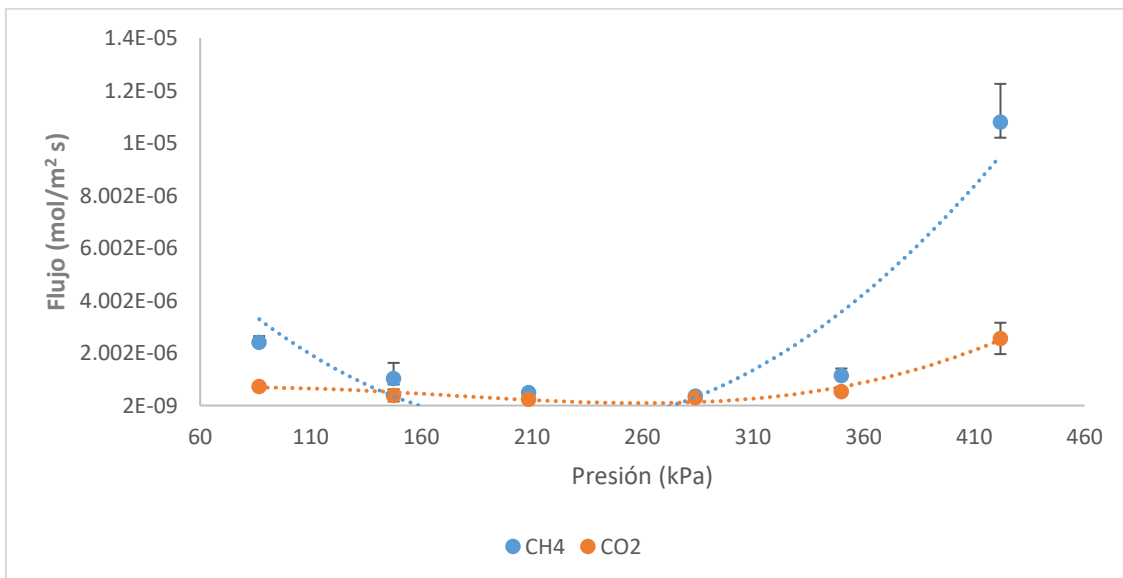


Figura 49. Pruebas de permeabilidad de CO₂/CH₄ en Pastillas SAPO-34 (Flujo de rechazo).

Tanto los soportes de pumita y malla 500, así como las pastillas mostraron permeabilidad de CO₂. También se calculó la selectividad que es un parámetro importante que indica la capacidad del material para separar una mezcla de gases. El material que mostró mayor selectividad fue la Malla 500. En la tabla 27 se compararon los resultados con un reporte donde se utilizó malla 300 y se observó una mayor selectividad con la malla 500 y SAPO-34 sintetizado a partir de fuentes de Si y Al. Por otro lado, las muestras de pumita se compararon con los resultados de un reporte donde

se utilizó un tubo de sílice, ya que esto es lo más cercano a la composición de la pumita. En este sentido, se observó una mayor permeabilidad de CO₂, aunque una menor selectividad.

Tabla 28. Permeabilidad y selectividad para muestras de SAPO-34 en los diferentes soportes.

Soporte	Permeabilidad CO ₂ (x10 ⁻⁶ mol / m ² s Pa)	Selectividad	Presión de alimentación (kPa)	Referencia
Tubo Sílice	2.1	53	150	(I.G.B.N. Makertihartha et al., 2020)
Malla 300	2.5	9.3	120	(Y. Tian et al., 2009)
Malla 500	0.467	77.64	550	Este trabajo
Pumita	4.28	4.22	480	Este trabajo
Pastilla	1.48	2.37	350	Este trabajo

Adicionalmente, se realizaron las pruebas de permeabilidad de un solo gas por separado con He, CO₂, Ar y N₂ en la muestra de malla 500 ya que esta mostró mayor selectividad. De acuerdo con la Figura 50, la zeolita SAPO-34 muestra mayor permeabilidad a los gases de menor diámetro. Además, considerando que el tamaño de poro de 0.38 nm, ningún gas presenta mayor diámetro, por lo tanto, todos permean a través de la membrana.

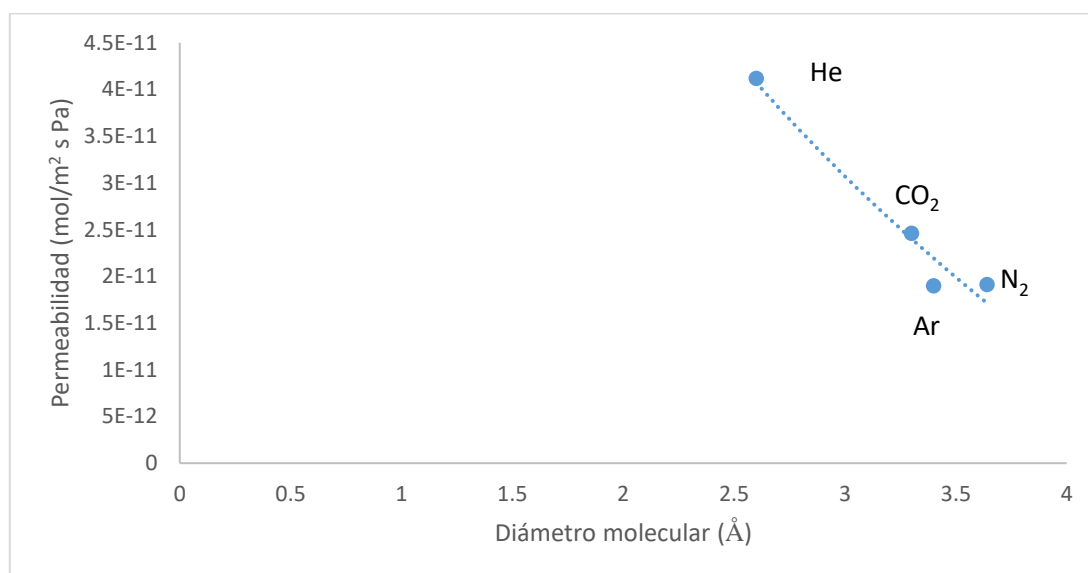


Figura 50. Permeabilidad de gases a través de SAPO-34 sobre malla US 500.

En términos generales, se observó la preparación y evaluación de SAPO-34 a partir de fuentes no convencionales de aluminio y silicio, esto ha permitido crear tamices moleculares que comúnmente se sintetizan con materiales grado reactivo. Así mismo, se utilizaron diferentes soportes en los que se encuentra la pumita, un mineral natural poroso que no se había implementado para la separación de gases. En la evaluación de cada una de las muestras se observó la diferencia en la permeabilidad de los gases en la mezcla CO₂/CH₄. Se observó que los materiales implementados tienen una mayor permeabilidad para CO₂, esto es de suma importancia ya que es un gas de efecto invernadero, pero también se encuentra en mezcla de gases de combustión lo que le resta poder calorífico. Con esto se demuestra el potencial de los materiales para ser utilizados en la purificación de gases de combustión, que pueden ser gas natural o biogás.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral, se llegó a la comprobación de la hipótesis planteada. Por lo tanto, las condiciones de experimentales obtenidas en el presente trabajo, permitieron la obtención de $\text{Al}(\text{OH})_3$ a partir de residuos de aluminio, así como SiO_2 a partir de diferentes residuos de la construcción. Estas fuentes de aluminio y silicio se utilizaron para la síntesis de la zeolita SAPO-34, la cual se obtuvo con éxito. Así mismo, se obtuvieron las condiciones de síntesis que propiciaron el crecimiento uniforme de SAPO-34 en los diferentes soportes de Pumita y Malla US 500 de acero inoxidable. Aunado a esto, las muestras de Malla US 500 mostraron una mejor relación entre permeabilidad y selectividad de CO_2 . Por otro lado, aunque las muestras de pumita mostraron una baja selectividad en comparación con un tubo de sílice de similar composición reportado en la literatura, se muestran como un material poroso con potencial para la separación de gases. Finalmente, los resultados de permeabilidad y selectividad SAPO-34 sobre los diferentes soportes fueron mejores que lo observado al evaluar la muestra de Pastilla de SAPO-34.

En cuanto a los objetivos planteados, se logró obtener $\text{Al}(\text{OH})_3$ a partir de la digestión alcalina de residuos de aluminio. También, fue posible obtener diferentes silicatos alcalinos mediante el tratamiento térmico alcalino de muestras de residuos de la construcción. Se obtuvo SiO_2 amorfa a partir de la neutralización ácida de las soluciones de silicatos alcalinos.

Así mismo, estas fuentes de aluminio y silicio permitieron la formación de SAPO-34 con un tamaño de cristal de entre 10 y $0.5\mu\text{m}$ y un área superficial de $451.86\text{ m}^2/\text{g}$. Este material se utilizó como cristal semilla en la síntesis en los diferentes soportes, así como para la preparación de pastillas.

Se evaluó la síntesis de SAPO-34 incorporando diferentes concentraciones de metales alcalinos como Na^+ y Li^+ en el gel de síntesis. Donde se observó que al aumentar la relación molar de Na^+ hasta $0.12\text{Na}_2\text{SiO}_3$ se comenzaron a observar fases densas diferentes a SAPO-34, lo que redujo el área superficial de 450 a $220\text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, en el caso del Li^+ , se utilizó una concentración de $0.203\text{Li}_2\text{SiO}_3$ y no se observaron fases cristalinas diferentes a SAPO-34.

En cuanto a la síntesis de SAPO-34 sobre diferentes soportes, se tomaron muestras de pumita, que resultó ser un material prometedor como soporte para SAPO-34 ya que mostró afinidad a la zeolita, permitiendo el crecimiento uniforme de cristales en la superficie. Así mismo, se observó el crecimiento de SAPO-34 sobre Malla US 500, donde a partir del método de sembrado por frotación húmeda y después de tres etapas de 24 h de tratamiento hidrotermal, se cubrieron las aberturas de la malla en su totalidad.

A partir de los resultados de permeabilidad y selectividad, se observó que las muestras de malla 500 tuvieron una mejor relación entre permeabilidad y selectividad de CO_2 . Comparando los resultados obtenidos con lo ya reportado, se observó que con el soporte de malla 500 evaluado se obtuvo una mayor diferencia en la selectividad respecto a lo reportado en la malla 300. Por otro lado, aunque las muestras de pumita mostraron una baja selectividad en comparación con un tubo de sílice de similar composición reportado en la literatura, se muestran como un material poroso con potencial para la separación de gases.

Referencias

- Ahmad, K., Irshad Younas, Z., Manzoor, W., & Safdar, N. (2023). Greenhouse gas emissions and corporate social responsibility in USA: A comprehensive study using dynamic panel model. *Heliyon*, 9(3), e13979. doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e13979
- Ahmed, M. (2020). Introduction to Modern Climate Change. Andrew E. Dessler: Cambridge University Press, 2011, 252 pp, ISBN-10: 0521173159. *Science of The Total Environment*, 734, 139397. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139397
- Aiello, R., Crea, F., Nastro, A., Subotić, B., & Testa, F. (1991). Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors. Part 1. Chemical and thermal properties. *Zeolites*, 11(8), 767–775. doi: 10.1016/S0144-2449(05)80054-5
- Ali Zeinali Varzaneh, Towfighi, J., & Moghaddam, M. S. (2020). Synthesis of Zirconium Modified Hierarchical SAPO-34 Catalysts using Carbon Nanotube Template for Conversion of Methanol to Light Olefins. *Petroleum Chemistry*, 60(2), 204–211. doi: 10.1134/S0965544120020097
- Álvaro-Muñoz, T., Márquez-Álvarez, C., & Sastre, E. (2012). Use of different templates on SAPO-34 synthesis: Effect on the acidity and catalytic activity in the MTO reaction. *Catalysis Today*, 179(1), 27–34. doi: 10.1016/J.CATTOD.2011.07.038
- Amedi, H. R., & Aghajani, M. (2016). Gas separation in mixed matrix membranes based on polyurethane containing SiO₂, ZSM-5, and ZIF-8 nanoparticles. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35, 695–702. doi: 10.1016/j.jngse.2016.09.015
- Anson, M., Marchese, J., Garis, E., Ochoa, N., & Pagliero, C. (2004). ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 243(1–2), 19–28. doi: 10.1016/j.memsci.2004.05.008
- Anukam, A., Mohammadi, A., Naqvi, M., & Granström, K. (2019). A Review of the Chemistry of Anaerobic Digestion: Methods of Accelerating and Optimizing Process Efficiency. *Processes*, 7(8), 504. doi: 10.3390/pr7080504
- Arévalo-Hidalgo, A. G., Santana, J. A., Fu, R., Ishikawa, Y., & Hernández-Maldonado, A. J. (2010). Separation of CO₂ from light gas mixtures using nanoporous silicoaluminophosphate sorbents: Effect of multiple-step ion exchange and adsorption mechanism via computational studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 130(1–3), 142–153. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2009.10.025
- Askari, S., Halladj, R., & Sohrabi, M. (2012). An overview of the effects of crystallization time, template and silicon sources on hydrothermal synthesis of SAPO-34 molecular sieve with small crystals. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 32(2), 83–93.
- Askari, Sima, Bashardoust Siahmard, A., Halladj, R., & Miar Alipour, S. (2016a). Different techniques and their effective parameters in nano SAPO-34 synthesis: A review. *Powder Technology*, 301, 268–287. doi: 10.1016/j.powtec.2016.06.018
- Askari, Sima, Bashardoust Siahmard, A., Halladj, R., & Miar Alipour, S. (2016b). Different techniques and their effective parameters in nano SAPO-34 synthesis: A review. *Powder Technology*, 301, 268–287. doi: 10.1016/J.POWTEC.2016.06.018

- Azarhoosh, M. J., Halladj, R., Askari, S., & Aghaeinejad-Meybodi, A. (2019). Performance analysis of ultrasound-assisted synthesized nano-hierarchical SAPO-34 catalyst in the methanol-to-lights-olefins process via artificial intelligence methods. *Ultrasonics Sonochemistry*, *58*, 104646. doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2019.104646
- Bai, L., Chang, N., Li, M., Wang, Y., Nan, G., Zhang, Y., Hu, D., Zeng, G., & Wei, W. (2017). Ultrafast synthesis of thin SAPO-34 zeolite membrane by oil-bath heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, *241*, 392–399. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2016.12.019
- Baker, R. W., & Lokhandwala, K. (2008). Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *47*(7), 2109–2121. doi: 10.1021/ie071083w
- Bakhtiar, S. ul H., Ali, S., Wang, X., Yuan, F., Li, Z., & Zhu, Y. (2019). Synthesis of sub-micrometric SAPO-34 by a morpholine assisted two-step hydrothermal route and its excellent MTO catalytic performance. *Dalton Transactions*, *48*(8), 2606–2616. doi: 10.1039/C8DT04559C
- Barrer, R. M., & Marshall, D. J. (1995). *Chemistry of Soil Minerals* (Vol. 1218). Journal of the Chemical Society.
- Basile, A., & Ghasemzadeh, K. (2019). *Current Trends and Future Developments on (bio-) Membranes: Microporous Membranes and Membrane Reactors*. Elsevier.
- Basile, A., Gugliuzza, A., Lulianelli, A., & Morrone, P. (2011). Membrane technology for carbon dioxide (CO₂) capture in power plants. In Basile Angelo & Pereira Nunes Suzana (Eds.), *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications* (Woodhead Publishing, pp. 113–159). Oxford.
- Bayer, K. J. (1888). *Process of obtaining Alumina* (No. 382505). Rusia.
- Bellatreche, S., Hasnaoui, M. A., Ghezini, R., & Bengueddach, A. (2018). Thermodynamic adsorptive properties of exchanged chabazite-like aluminophosphate SAPO-34. *Fluid Phase Equilibria*, *459*, 230–237. doi: 10.1016/J.FLUID.2017.08.009
- Bennett, J. M., Dytrych, W. J., Pluth, J. J., Richardson, J. W., & Smith, J. V. (1986). Structural features of aluminophosphate materials with. *Zeolites*, *6*(5), 349–360. doi: 10.1016/0144-2449(86)90062-X
- Bergthorson, J. M., & Thomson, M. J. (2015). A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *42*, 1393–1417. doi: 10.1016/j.rser.2014.10.034
- Bing, L., Wang, G., Yi, K., Tian, A., Wang, F., & Wu, C. (2018). One-pot synthesis of Cu-SAPO-34 catalyst using waste mother liquid and its application in the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catalysis Today*, *316*, 37–42. doi: 10.1016/J.CATTOD.2018.02.025
- Boehm, H.-P. (1980). *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. VonR. K. Iler. John Wiley and Sons, Chichester 1979. XXIV, 886 S., geb. £ 39.50. *Angewandte Chemie*, *92*(4), 328–328. doi: 10.1002/ange.19800920433

- Boudreau, L. C., Kuck, J. A., & Tsapatsis, M. (1999). Deposition of oriented zeolite A films: in situ and secondary growth. *Journal of Membrane Science*, *152*(1), 41–59. doi: 10.1016/S0376-7388(98)00166-5
- Bowen, T. C., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (2004). Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, *245*(1–2), 1–33. doi: 10.1016/j.memsci.2004.06.059
- Briend, M., Vomscheid, R., Peltre, M. J., Man, P. P., & Barthomeuf, D. (1995). Influence of the Choice of the Template on the Short- and Long-Term Stability of SAPO-34 Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry*, *99*(20), 8270–8276. doi: 10.1021/j100020a060
- Budd, P. M., McKeown, N. B., & Fritsch, D. (2005). Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Materials Chemistry*, *15*(20), 1977. doi: 10.1039/b417402j
- Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2013). Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites. In *Handbook of Hydrothermal Technology* (pp. 269–347). Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-12-375090-7.00006-2
- Carreon, M. A., Li, S., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2008). SAPO-34 Seeds and Membranes Prepared Using Multiple Structure Directing Agents. *Advanced Materials*, *20*(4), 729–732. doi: 10.1002/adma.200701280
- Castillo Hernández, P., Mendoza Domínguez, A., & Caballero Mata, P. (2012). Analysis of Physicochemical Properties of Mexican Gasoline and Diesel Reformulated with Ethanol. *Ingeniería Investigación y Tecnología, XIII*(3), 293–306.
- Chang, N., Tang, H., Bai, L., Zhang, Y., & Zeng, G. (2018). Optimized rapid thermal processing for the template removal of SAPO-34 zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, *552*, 13–21. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2018.01.066
- Chen, H., Wang, M., Yang, M., Shang, W., Yang, C., Liu, B., Hao, Q., Zhang, J., & Ma, X. (2019). Organosilane surfactant-directed synthesis of nanosheet-assembled SAPO-34 zeolites with improved MTO catalytic performance. *Journal of Materials Science*, *54*(11), 8202–8215. doi: 10.1007/s10853-019-03485-w
- Chen, Y., Zhang, Y., Zhang, C., Jiang, J., & Gu, X. (2017). Fabrication of high-flux SAPO-34 membrane on α -Al₂O₃ four-channel hollow fibers for CO₂ capture from CH₄. *Journal of CO₂ Utilization*, *18*, 30–40. doi: 10.1016/J.JCOU.2017.01.005
- Cheng, J., Han, S., Ye, Q., Cheng, S., Kang, T., & Dai, H. (2019). Effects of hydrothermal aging at high and low temperatures on the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over Cu/SAPO-34. *Research on Chemical Intermediates*, *45*(4), 2023–2044. doi: 10.1007/s11164-018-03712-0
- Chew, T. L., Ahmad, A. L., & Bhatia, S. (2011). Ba-SAPO-34 membrane synthesized from microwave heating and its performance for CO₂/CH₄ gas separation. *Chemical Engineering Journal*, *171*(3), 1053–1059. doi: 10.1016/J.CEJ.2011.05.001
- Chew, T. L., Yeong, Y. F., Ho, C. D., & Ahmad, A. L. (2019). Ion-Exchanged Silicoaluminophosphate-34 Membrane for Efficient CO₂/N₂ Separation with Low CO₂ Concentration in the Gas Mixture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *58*(2), 729–735. doi: 10.1021/acs.iecr.8b03543

- Choi, J., Ghosh, S., King, L., & Tsapatsis, M. (2006). MFI zeolite membranes from a- and randomly oriented monolayers. *Adsorption*, 12(5–6), 339–360. doi: 10.1007/s10450-006-0564-y
- Choi, W.-J., Seo, J.-B., Jang, S.-Y., Jung, J.-H., & Oh, K.-J. (2009). Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process. *Journal of Environmental Sciences*, 21(7), 907–913. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62360-8
- Comesaña-Gándara, B., Chen, J., Bezzu, C. G., Carta, M., Rose, I., Ferrari, M.-C., Esposito, E., Fuoco, A., Jansen, J. C., & McKeown, N. B. (2019). Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity. *Energy & Environmental Science*, 12(9), 2733–2740. doi: 10.1039/C9EE01384A
- Couck, S., Cousin-Saint-Remi, J., Van der Perre, S., Baron, G. V., Minas, C., Ruch, P., & Denayer, J. F. M. (2018). 3D-printed SAPO-34 monoliths for gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 185–191. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.07.014
- Das, Jugal K., Das, N., & Bandyopadhyay, S. (2012). Effect of PVP Intermediate Layer on the Properties of SAPO 34 Membrane. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, 1–7. doi: 10.1155/2012/650217
- Das, Jugal Kishore, Das, N., & Bandyopadhyay, S. (2012). Highly selective SAPO 34 membrane on surface modified clay–alumina tubular support for H₂/CO₂ separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13), 10354–10364. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.102
- Davis, M. E., & Lobo, R. F. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4), 756–768. doi: 10.1021/cm00022a005
- De Meis, D., Richetta, M., & Serra, E. (2018). Microporous Inorganic Membranes for Gas Separation and Purification. *Interceram - International Ceramic Review*, 67(4), 16–21. doi: 10.1007/s42411-018-0023-2
- Derouane, E. G. (1990). *Relationship Between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and their Low Dimensionality* (pp. 373–379). doi: 10.1007/978-1-4684-5787-2_23
- Ding, H., Ding, J., Liu, W., Zhao, X., Chi, Q., Zhu, K., Zhou, X., & Yang, W. (2019). A phase-transfer crystallization pathway to synthesize ultrasmall silicoaluminophosphate for enhanced catalytic conversion of dimethylether-to-olefin. *CrystEngComm*, 21(4), 577–582. doi: 10.1039/C8CE01752B
- Dong, G., & Lee, Y. M. (2017). Microporous polymeric membranes inspired by adsorbent for gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(26), 13294–13319. doi: 10.1039/C7TA04015F
- Falconer, J. L., Li, S., & Noble, R. D. (2007). *High flux and selectivity SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separations* (AU2007249452B2). Australia.
- Fantozzi, F., & Buratti, C. (2009). Biogas production from different substrates in an experimental Continuously Stirred Tank Reactor anaerobic digester. *Bioresource Technology*, 100(23), 5783–5789. doi: 10.1016/j.biortech.2009.06.013

- Fathi, S., & Asgari, S. (2020). Improving SAPO-34 performance for CO₂/CH₄ separation and optimization of adsorption conditions using central composite design. *Separation Science and Technology*, 55(7), 1260–1276. doi: 10.1080/01496395.2019.1591451
- Flanigen, E. M., Lok, B. M., Patton, R. L., & Wilson, S. T. (1986). *Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table* (pp. 103–112). doi: 10.1016/S0167-2991(09)60862-4
- Fu, W., Yu, M., Yang, M., Yu, H., Yang, Y., Qian, S., Dong, X., & Xia, L. (2023). Preparation of Pumice Stone Morphology AgAlO₂@ZnO S-Type Heterojunction Photocatalyst with the Synergistic Effect of Photocatalytic Degradation and Hydrogen Production. *Crystal Growth & Design*, 23(4), 2331–2342. doi: 10.1021/acs.cgd.2c01339
- Funke, H. H., Tokay, B., Zhou, R., Ping, E. W., Zhang, Y., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2012). Spatially resolved gas permeation through SAPO-34 membranes. *Journal of Membrane Science*, 409–410, 212–221. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2012.03.058
- Gabelica, Z., Blom, N., & Derouane, E. G. (1983). Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites. *Applied Catalysis*, 5(2), 227–248. doi: 10.1016/0166-9834(83)80135-3
- Gan, L. M., Zhang, K., & Chew, C. H. (1996). Preparation of silica nanoparticles from sodium orthosilicate in inverse microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 110(2), 199–206. doi: 10.1016/0927-7757(95)03437-4
- Han, S. H., Lee, J. E., Lee, K.-J., Park, H. B., & Lee, Y. M. (2010). Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement. *Journal of Membrane Science*, 357(1–2), 143–151. doi: 10.1016/j.memsci.2010.04.013
- Hoek, E. M. V., & Tarabara, V. V. (2013). *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*. Wiley. doi: 10.1002/9781118522318
- Hong, M., Li, S., Funke, H. F., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2007). Ion-exchanged SAPO-34 membranes for light gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1–3), 140–146. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2007.02.037
- Hosseinpour, M., Charkhi, A., Nourian Ahari, H., & Ahmadi, S. J. (2020). Nanocrystalline zeolites in supercritical water. Part B: Challenges of synthesis in organotemplate-free condition. *The Journal of Supercritical Fluids*, 155, 104650. doi: 10.1016/J.SUPFLU.2019.104650
- Huang, Y., Wang, L., Song, Z., Li, S., & Yu, M. (2015). Growth of High-Quality, Thickness-Reduced Zeolite Membranes towards N₂/CH₄ Separation Using High-Aspect-Ratio Seeds. *Angewandte Chemie*, 127(37), 10993–10997. doi: 10.1002/ange.201503782
- Husain, S., & Koros, W. J. (2007). Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 288(1–2), 195–207. doi: 10.1016/j.memsci.2006.11.016
- Innocentini, M. D. M., Salvini, V. R., Pandolfelli, V. C., & Coury, J. R. (1999). Assessment of Forchheimer's Equation to Predict the Permeability of Ceramic Foams. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(7), 1945–1948. doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02024.x
- Izadbakhsh, A., Farhadi, F., Khorasheh, F., Sahebdehfar, S., Asadi, M., & Yan, Z. F. (2009). Key parameters in hydrothermal synthesis and characterization of low silicon content SAPO-34 molecular sieve. *Microporous and Mesoporous Materials*, 126(1–2), 1–7. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.12.009

- Izadbakhsh, Ali, Farhadi, F., Khorasheh, F., Sahebdehfar, S., Asadi, M., & Feng, Y. Z. (2009). Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process. *Applied Catalysis A: General*, *364*(1–2), 48–56. doi: 10.1016/j.apcata.2009.05.022
- Jabbari, Z., Fatemi, S., & Davoodpour, M. (2014). Comparative study of seeding methods; dip-coating, rubbing and EPD, in SAPO-34 thin film fabrication. *Advanced Powder Technology*, *25*(1), 321–330. doi: 10.1016/J.APT.2013.05.011
- Jahn, E., Müller, D., & Becker, K. (1990). Characterization of the local environment of Si atoms incorporated into AlPO₄-11 by means of ²⁷Al, ³¹P and ²⁹Si MAS n.m.r. spectroscopy. *Zeolites*, *10*(3), 151–156. doi: 10.1016/0144-2449(90)90038-S
- Javaid, A. (2005). Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chemical Engineering Journal*, *112*(1–3), 219–226. doi: 10.1016/j.cej.2005.07.010
- Jhung, S. H., Lee, J. H., Yoon, J. W., Hwang, J. S., Park, S. E., & Chang, J. S. (2005). Selective crystallization of CoAPO-34 and VAPO-5 molecular sieves under microwave irradiation in an alkaline or neutral condition. *Microporous and Mesoporous Materials*, *80*(1–3), 147–152. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2004.11.013
- Jia, M. D., Chen, B., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (1994). Ceramic-zeolite composite membranes and their application for separation of vapor/gas mixtures. *Journal of Membrane Science*, *90*(1–2), 1–10. doi: 10.1016/0376-7388(94)80029-4
- Jiang, H. (2004). Synthesis of zeolite membranes. *Chinese Science Bulletin*, *49*(24), 2547. doi: 10.1360/03wb0146
- Jin, Y., Sun, Q., Qi, G., Yang, C., Xu, J., Chen, F., Meng, X., Deng, F., & Xiao, F.-S. (2013). Solvent-Free Synthesis of Silicoaluminophosphate Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition*, *52*(35), 9172–9175. doi: 10.1002/anie.201302672
- Jo, H. J., Soo, C. Y., Dong, G., Do, Y. S., Wang, H. H., Lee, M. J., Quay, J. R., Murphy, M. K., & Lee, Y. M. (2015). Thermally Rearranged Poly(benzoxazole-co-imide) Membranes with Superior Mechanical Strength for Gas Separation Obtained by Tuning Chain Rigidity. *Macromolecules*, *48*(7), 2194–2202. doi: 10.1021/acs.macromol.5b00413
- Kapteijn, F., & Wang, X. (2022). Zeolite Membranes – The Importance of Support Analysis. *Chemie Ingenieur Technik*, *94*(1–2), 23–30. doi: 10.1002/cite.202100136
- Keat, P. P. (1954). A New Crystalline Silica. *Science*, *120*(3113), 328–330. doi: 10.1126/science.120.3113.328
- Khan, M. M., Filiz, V., Bengtson, G., Shishatskiy, S., Rahman, Md. M., Lillepaerg, J., & Abetz, V. (2013). Enhanced gas permeability by fabricating mixed matrix membranes of functionalized multiwalled carbon nanotubes and polymers of intrinsic microporosity (PIM). *Journal of Membrane Science*, *436*, 109–120. doi: 10.1016/j.memsci.2013.02.032
- Khulbe, K. C., Feng, Y. C., & Matsuura, T. (2008). *Synthetic Polymeric Membranes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-540-73994-4
- Kim, S.-J., Liu, Y., Moore, J. S., Dixit, R. S., Pendergast, J. G., Sholl, D., Jones, C. W., & Nair, S. (2016). Thin Hydrogen-Selective SAPO-34 Zeolite Membranes for Enhanced Conversion

- and Selectivity in Propane Dehydrogenation Membrane Reactors. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4397–4402. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01458
- Klauber, C., Gräfe, M., & Power, G. (2011). Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, 108(1–2), 11–32. doi: 10.1016/J.HYDROMET.2011.02.007
- Koros, William J, & Mahajan, R. (2000). Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *Journal of Membrane Science*, 175(2), 181–196. doi: 10.1016/S0376-7388(00)00418-X
- Koros, W.J., & Fleming, G. K. (1993). Membrane-based gas separation. *Journal of Membrane Science*, 83(1), 1–80. doi: 10.1016/0376-7388(93)80013-N
- Kosinov, N., Gascon, J., Kapteijn, F., & Hensen, E. J. M. (2016). Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 499, 65–79. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2015.10.049
- Kracek, F. C. (1929). The System Sodium Oxide-Silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 34(7), 1583–1598.
- Ledley, T. S., Sundquist, E. T., Schwartz, S. E., Hall, D. K., Fellows, J. D., & Killeen, T. L. (1999). Climate change and greenhouse gases. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 80(39), 453–458. doi: 10.1029/99EO00325
- Lee, Y. J., Baek, S. C., & Jun, K. W. (2007). Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method. *Applied Catalysis A: General*, 329, 130–136. doi: 10.1016/J.APCATA.2007.06.034
- Lewis, G. J., Miller, M. A., Moscoso, J. G., Wilson, B. A., Knight, L. M., & Wilson, S. T. (2004). Experimental charge density matching approach to zeolite synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 364–372. doi: 10.1016/S0167-2991(04)80824-3
- Li, S. (2004). SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 121–135. doi: 10.1016/j.memsci.2004.04.027
- Li, Shenghai, Jo, H. J., Han, S. H., Park, C. H., Kim, S., Budd, P. M., & Lee, Y. M. (2013). Mechanically robust thermally rearranged (TR) polymer membranes with spirobisindane for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 434, 137–147. doi: 10.1016/j.memsci.2013.01.011
- Li, Shiguang, Carreon, M. A., Zhang, Y., Funke, H. H., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (2010). Scale-up of SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 352(1–2), 7–13. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2010.01.037
- Lin, S., Li, J., Sharma, R. P., Yu, J., & Xu, R. (2010). Fabrication of SAPO-34 Crystals with Different Morphologies by Microwave Heating. *Topics in Catalysis*, 53(19–20), 1304–1310. doi: 10.1007/s11244-010-9588-3
- Lin, Y. S., Kumakiri, I., Nair, B. N., & Alsyouri, H. (2002). Microporous inorganic membranes. *Separation and Purification Methods*, 31(2), 229–379. doi: 10.1081/SPM-120017009
- Liou, T.-H. (2011). A green route to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1458–1468. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.074

- Liu, B., Tang, C., Li, X., Wang, B., & Zhou, R. (2020). High-performance SAPO-34 membranes for CO₂ separations from simulated flue gas. *Microporous and Mesoporous Materials*, *292*, 109712. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2019.109712
- Liu, C., Kulprathipanja, S., Hillock, A. M. W., Husain, S., & Koros, W. J. (2008). Recent Progress in Mixed-Matrix Membranes. In *Advanced Membrane Technology and Applications* (pp. 787–819). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. doi: 10.1002/9780470276280.ch30
- Liu, X., Wang, T., Wang, C., Shi, H., Zhang, P., Li, X., Wang, Z., Yao, Z., & Hu, M. (2020). A chemical approach for ultrafast synthesis of SAPO-n molecular sieves. *Chemical Engineering Journal*, *381*, 122759. doi: 10.1016/j.cej.2019.122759
- Liu, Zhendong, Wakihara, T., Anand, C., Keoh, S. H., Nishioka, D., Hotta, Y., Matsuo, T., Takewaki, T., & Okubo, T. (2016). Ultrafast synthesis of silicalite-1 using a tubular reactor with a feature of rapid heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, *223*, 140–144. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.11.001
- Liu, Zhonghai, Sun, Z., Qin, D., & Yang, G. (2019). Sulfonic acid-functionalized hierarchical SAPO-34 for fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *128*(1), 523–538. doi: 10.1007/s11144-019-01603-y
- Lok, B. M., Messina, C., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R., & Flanigen, E. M. (1982). *Crystalline silicoaluminophosphates* (No. US4440871A). United States.
- Lomachenko, K. A., Borfecchia, E., Negri, C., Berlier, G., Lamberti, C., Beato, P., Falsig, H., & Bordiga, S. (2016). The Cu-CHA deNO_x Catalyst in Action: Temperature-Dependent NH₃ - Assisted Selective Catalytic Reduction Monitored by Operando XAS and XES. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(37), 12025–12028. doi: 10.1021/jacs.6b06809
- Lu, H., Duan, W., & Zhao, X. (2019). Seed-assisted grinding synthesis of SAPO-34 catalyst and its prolonged catalytic lifetime in the conversion of methanol to olefins. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *128*(2), 1029–1042. doi: 10.1007/s11144-019-01655-0
- Luo, Y., Funke, H. H., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2016). Adsorption of CO₂, CH₄, C₃H₈, and H₂O in SSZ-13, SAPO-34, and T-Type Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *55*(36), 9749–9757. doi: 10.1021/acs.iecr.6b02034
- Ma, C., Wang, M., Wang, Z., Gao, M., & Wang, J. (2020). Recent progress on thin film composite membranes for CO₂ separation. *Journal of CO₂ Utilization*, *42*, 101296. doi: 10.1016/j.jcou.2020.101296
- Mahdavi Fard, A., Askari, S., Afshar Ebrahimi, A., & Heydarinasab, A. (2022). Green synthesis of SAPO-34 molecular sieve using rice husk ash as a silica source: Evaluation of synthesis and catalytic performance parameters in methanol-to-olefin reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, *341*, 112037. doi: 10.1016/j.micromeso.2022.112037
- Makertihartha, I Gusti B. N., Kencana, K. S., Dwiputra, T. R., Khoiruddin, K., Lugito, G., Mukti, R. R., & Wenten, I. G. (2022). SAPO-34 zeotype membrane for gas sweetening. *Reviews in Chemical Engineering*, *38*(4), 431–450. doi: 10.1515/revce-2019-0086
- Makertihartha, I.G.B.N., Kencana, K. S., Dwiputra, T. R., Khoiruddin, K., Mukti, R. R., & Wenten, I. G. (2020). Silica supported SAPO-34 membranes for CO₂/N₂ separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, *298*, 110068. doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110068

- Maqsood, K., Mullick, A., Ali, A., Kargupta, K., & Ganguly, S. (2014). Cryogenic carbon dioxide separation from natural gas: a review based on conventional and novel emerging technologies. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(5). doi: 10.1515/revce-2014-0009
- Martens, J. (1990). Catalytic activity and Si, Al, P ordering in microporous silicoaluminophosphates of the SAPO-5, SAPO-11, and SAPO-37 type. *Journal of Catalysis*, 126(1), 299–305. doi: 10.1016/0021-9517(90)90068-U
- Martínez Arroyo, M. A., Buira Clark, D., Ramírez Hernández, I. F., & Conde Álvarez, L. A. (2014). *Factores de emisión para los diferentes tipos de combustibles fósiles y alternativos que se consumen en México*. México.
- McCormic, Z. D., Khuder, S. S., Aryal, B. K., Ames, A. L., & Khuder, S. A. (2010). Occupational silica exposure as a risk factor for scleroderma: a meta-analysis. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 83(7), 763–769. doi: 10.1007/s00420-009-0505-7
- Mei, W., Du, Y., Wu, T., Gao, F., Wang, B., Duan, J., Zhou, J., & Zhou, R. (2018). High-flux CHA zeolite membranes for H₂ separations. *Journal of Membrane Science*, 565, 358–369. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2018.08.025
- Merkel, T. C., Freeman, B. D., Spontak, R. J., He, Z., Pinnau, I., Meakin, P., & Hill, A. J. (2002). Ultraporous, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes. *Science*, 296(5567), 519–522. doi: 10.1126/science.1069580
- Mertens, M. M., & Verberckmoes, An. (2005). *Synthesis of silicoaluminophosphate molecular sieves (US7528201B2)*. United States.
- Mintova, S. (2016). *Verified synthesis zeolite materials*.
- Mondal, M. K., Balsora, H. K., & Varshney, P. (2012). Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy*, 46(1), 431–441. doi: 10.1016/j.energy.2012.08.006
- Moore, T. T., & Koros, W. J. (2005). Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes. *Journal of Molecular Structure*, 739(1–3), 87–98. doi: 10.1016/j.molstruc.2004.05.043
- Mu, Y., Chen, H., Xiang, H., Lan, L., Shao, Y., Fan, X., & Hardacre, C. (2019). Defects-healing of SAPO-34 membrane by post-synthesis modification using organosilica for selective CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 575, 80–88. doi: 10.1016/j.memsci.2019.01.004
- Najafi, N., Askari, S., & Halladj, R. (2014). Hydrothermal synthesis of nanosized SAPO-34 molecular sieves by different combinations of multi templates. *Powder Technology*, 254, 324–330. doi: 10.1016/J.POWTEC.2014.01.037
- Nasser, G. A., Muraza, O., Nishitoba, T., Malaibari, Z., Al-Shammari, T. K., & Yokoi, T. (2019). OSDA-free chabazite (CHA) zeolite synthesized in the presence of fluoride for selective methanol-to-olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 277–285. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2018.07.020

- Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 52–68. doi: 10.1016/j.pecs.2010.01.003
- NIIR, B. of C. & E. (2017). *The Complete Book on Glass and Ceramics Technology (2nd Revised Edition)*, . Asia Pacific Business Press Inc.
- Norahim, N., Yaisanga, P., Faungnawakij, K., Charinpanitkul, T., & Klaysom, C. (2018). Recent Membrane Developments for CO₂ Separation and Capture. *Chemical Engineering & Technology*, 41(2), 211–223. doi: 10.1002/ceat.201700406
- Nour, M., Berean, K., Balendhran, S., Ou, J. Z., Du Plessis, J., McSweeney, C., Bhaskaran, M., Sriram, S., & Kalantar-zadeh, K. (2013). CNT/PDMS composite membranes for H₂ and CH₄ gas separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10494–10501. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.162
- Palomares-Hernandez, A., Maldonado, Y. G., & Espejel-Ayala, F. (2020). Sustainable route for the synthesis of SAPO-34 zeolites. *Journal of Solid State Chemistry*, 288. doi: 10.1016/j.jssc.2020.121442
- Pan, Y., Chen, G., Yang, G., Chen, X., & Yu, J. (2019). Efficient post-synthesis of hierarchical SAPO-34 zeolites via organic amine etching under hydrothermal conditions and their enhanced MTO performance. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(5), 1299–1303. doi: 10.1039/C9QI00245F
- Paolucci, C., Di Iorio, J. R., Ribeiro, F. H., Gounder, R., & Schneider, W. F. (2016). *Catalysis Science of NO_x Selective Catalytic Reduction With Ammonia Over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34* (pp. 1–107). doi: 10.1016/bs.acat.2016.10.002
- Park, H. B., Jung, C. H., Lee, Y. M., Hill, A. J., Pas, S. J., Mudie, S. T., Van Wagner, E., Freeman, B. D., & Cookson, D. J. (2007). Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions. *Science*, 318(5848), 254–258. doi: 10.1126/science.1146744
- Park, S. H., Choi, W., Choi, H. J., & Hong, S. B. (2018). Organic-Free Synthesis of Silicoaluminophosphate Molecular Sieves. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(30), 9413–9418. doi: 10.1002/anie.201805089
- Park, S. H., Kemp, K. C., Hong, J., Min, J. G., & Hong, S. B. (2021). An intrinsic synthesis parameter governing the crystallization of silico(zinco)aluminophosphate molecular sieves. *Chemical Science*, 12(30), 10371–10379. doi: 10.1039/D1SC02431K
- Pavlov, M. L., Travkina, O. S., & Kutepov, B. I. (2012). Grained binder-free zeolites: Synthesis and properties. *Catalysis in Industry*, 4(1), 11–18. doi: 10.1134/S2070050412010096
- Perez, E. V., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., & Musselman, I. H. (2009). Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 328(1–2), 165–173. doi: 10.1016/j.memsci.2008.12.006
- Pétaud, G., Gil, S., & Fendler, A. G. (2019). Cu SAPO 34 One Pot Hydrothermal Preparation Method for Particular Copper Configuration. *Topics in Catalysis*, 62(1–4), 63–71. doi: 10.1007/s11244-018-1107-y

- Piera, E., Bernai, M. P., Salomón, M. A., Coronas, J., Menéndez, M., & Santamaría, J. (1999). *Preparation and permeation properties of different zeolite tubular membranes* (pp. 189–196). doi: 10.1016/S0167-2991(99)80213-4
- Pinheiro, D. do R., Gonçalves, L. R., Sena, R. L. P. de, Martelli, M. C., Neves, R. de F., & Ribeiro, N. F. da P. (2020). Industrial Kaolin Waste as Raw Material in the Synthesis of the SAPO-34 Molecular Sieve. *Materials Research*, 23(2). doi: 10.1590/1980-5373-mr-2020-0043
- Pinnau, I., & Toy, L. G. (1996). Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene. *Journal of Membrane Science*, 109(1), 125–133. doi: 10.1016/0376-7388(95)00193-X
- Poshusta, J. C., Tuan, V. A., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (1998). Synthesis and Permeation Properties of SAPO-34 Tubular Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(10), 3924–3929. doi: 10.1021/ie980240b
- Rafizah, W. A. W., & Ismail, A. F. (2008). Effect of carbon molecular sieve sizing with poly(vinyl pyrrolidone) K-15 on carbon molecular sieve–polysulfone mixed matrix membrane. *Journal of Membrane Science*, 307(1), 53–61. doi: 10.1016/j.memsci.2007.09.007
- Rashad, A. M. (2021). An Overview of Pumice Stone as a Cementitious Material – the Best Manual for Civil Engineer. *Silicon*, 13(2), 551–572. doi: 10.1007/s12633-020-00469-3
- Rehman, R. U., Song, Q., Peng, L., Chen, Y., & Gu, X. (2019). Hydrophobic modification of SAPO-34 membranes for improvement of stability under wet condition. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10), 2397–2406. doi: 10.1016/J.CJCHE.2019.01.027
- Rehman, R. U., Song, Q., Peng, L., Wu, Z., & Gu, X. (2020). A facile coating to intact SAPO-34 membranes for wet CO₂/CH₄ mixture separation. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 37–48. doi: 10.1016/J.CHERD.2019.10.032
- Reig, L., Borrachero, M. V., Monzó, J. M., Savastano, H., Tashima, M. M., & Payá, J. (2015). Use of Ceramic Sanitaryware as an Alternative for the Development of New Sustainable Binders. *Key Engineering Materials*, 668, 172–180. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.668.172
- Ritchie, H., Roser, M., & Rosado, P. (2020). *CO₂ and Greenhouse Gas Emissions*. <https://Ourworldindata.org/Co2-and-Greenhouse-Gas-Emissions>.
- Rivera-Ramos, M. E., Ruiz-Mercado, G. J., & Hernández-Maldonado, A. J. (2008). Separation of CO₂ from Light Gas Mixtures using Ion-Exchanged Silicoaluminophosphate Nanoporous Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(15), 5602–5610. doi: 10.1021/ie071309v
- Robeson, L. M. (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 62(2), 165–185. doi: 10.1016/0376-7388(91)80060-J
- Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1–2), 390–400. doi: 10.1016/j.memsci.2008.04.030
- Robeson, L. M., Dose, M. E., Freeman, B. D., & Paul, D. R. (2017). Analysis of the transport properties of thermally rearranged (TR) polymers and polymers of intrinsic microporosity

- (PIM) relative to upper bound performance. *Journal of Membrane Science*, 525, 18–24. doi: 10.1016/j.memsci.2016.11.085
- Rogan, Y., Malpass-Evans, R., Carta, M., Lee, M., Jansen, J. C., Bernardo, P., Clarizia, G., Tocci, E., Friess, K., Lanč, M., & McKeown, N. B. (2014). A highly permeable polyimide with enhanced selectivity for membrane gas separations. *J. Mater. Chem. A*, 2(14), 4874–4877. doi: 10.1039/C4TA00564C
- Rostamizadeh, M., Rezakazemi, M., Shahidi, K., & Mohammadi, T. (2013). Gas permeation through H₂-selective mixed matrix membranes: Experimental and neural network modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2), 1128–1135. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.069
- Sahota, S., Shah, G., Ghosh, P., Kapoor, R., Sengupta, S., Singh, P., Vijay, V., Sahay, A., Vijay, V. K., & Thakur, I. S. (2018). Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 1, 79–88. doi: 10.1016/j.biteb.2018.01.002
- Salmasi, M., Fatemi, S., & Hashemi, S. J. (2012). MTO reaction over SAPO-34 catalysts synthesized by combination of TEOH and morpholine templates and different silica sources. *Scientia Iranica*, 19(6), 1632–1637. doi: 10.1016/J.SCIENT.2012.04.019
- Sastre, G., Lewis, D. W., & Catlow, C. R. A. (1997). Mechanisms of silicon incorporation in aluminophosphate molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 119(1–3), 349–356. doi: 10.1016/S1381-1169(96)00498-0
- Sedighi, M., Towfighi, J., & Mohamadizadeh, A. (2014). Effect of phosphorus and water contents on physico-chemical properties of SAPO-34 molecular sieve. *Powder Technology*, 259, 81–86. doi: 10.1016/J.POWTEC.2014.03.045
- Shang, J., Li, G., Singh, R., Gu, Q., Nairn, K. M., Bastow, T. J., Medhekar, N., Doherty, C. M., Hill, A. J., Liu, J. Z., & Webley, P. A. (2012). Discriminative Separation of Gases by a “Molecular Trapdoor” Mechanism in Chabazite Zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 134(46), 19246–19253. doi: 10.1021/ja309274y
- Shen, Y., & Lua, A. C. (2012). Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVDF and three inorganic fillers (fumed nonporous silica, zeolite 4A and mesoporous MCM-41) for gas separation. *Chemical Engineering Journal*, 192, 201–210. doi: 10.1016/j.cej.2012.03.066
- Song, C., Liu, Q., Deng, S., Li, H., & Kitamura, Y. (2019). Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 265–278. doi: 10.1016/j.rser.2018.11.018
- Staddon, P. L., & Depledge, M. H. (2015). Fracking Cannot Be Reconciled with Climate Change Mitigation Policies. *Environmental Science & Technology*, 49(14), 8269–8270. doi: 10.1021/acs.est.5b02441
- Suganthi, L., & Samuel, A. A. (2012). Energy models for demand forecasting—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(2), 1223–1240. doi: 10.1016/j.rser.2011.08.014
- Sun, C., Wang, Y., Chen, H., Wang, X., Wang, C., & Zhang, X. (2020). Seed-assisted synthesis of hierarchical SAPO-18/34 intergrowth and SAPO-34 zeolites and their catalytic

- performance for the methanol-to-olefin reaction. *Catalysis Today*, 355, 188–198. doi: 10.1016/J.CATTOD.2019.04.038
- Sun, Q., Wang, N., Guo, G., & Yu, J. (2015). Ultrafast synthesis of nano-sized zeolite SAPO-34 with excellent MTO catalytic performance. *Chemical Communications*, 51(91), 16397–16400. doi: 10.1039/C5CC07343J
- Talesh, S. S. A., Fatemi, S., Hashemi, S. J., & Ghasemi, M. (2010). Effect of Si/Al Ratio on CO₂–CH₄ Adsorption and Selectivity in Synthesized SAPO-34. *Separation Science and Technology*, 45(9), 1295–1301. doi: 10.1080/01496391003684414
- Tan, J., Liu, Z., Bao, X., Liu, X., Han, X., He, C., & Zhai, R. (2002). Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, 53(1–3), 97–108. doi: 10.1016/S1387-1811(02)00329-3
- Tian, P., Li, B., Xu, S., Su, X., Wang, D., Zhang, L., Fan, D., Qi, Y., & Liu, Z. (2013). Investigation of the Crystallization Process of SAPO-35 and Si Distribution in the Crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8), 4048–4056. doi: 10.1021/jp311334q
- Tian, Y., Fan, L., Wang, Z., Qiu, S., & Zhu, G. (2009). Synthesis of a SAPO-34 membrane on macroporous supports for high permeance separation of a CO₂/CH₄ mixture. *Journal of Materials Chemistry*, 19(41), 7698. doi: 10.1039/b907237c
- Tuinier, M. J., van Sint Annaland, M., Kramer, G. J., & Kuipers, J. A. M. (2010). Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 114–119. doi: 10.1016/j.ces.2009.01.055
- Usman, M., Ghanem, A. S., Niaz Ali Shah, S., Garba, M. D., Yusuf Khan, M., Khan, S., Humayun, M., & Laeeq Khan, A. (2022). A Review on SAPO-34 Zeolite Materials for CO₂ Capture and Conversion. *The Chemical Record*, 22(7). doi: 10.1002/tcr.202200039
- van den Bergh, J., Zhu, W., Gascon, J., Moulijn, J. A., & Kapteijn, F. (2008). Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*, 316(1–2), 35–45. doi: 10.1016/j.memsci.2007.12.051
- van Heyden, H., Mintova, S., & Bein, T. (2008). Nanosized SAPO-34 Synthesized from Colloidal Solutions. *Chemistry of Materials*, 20(9), 2956–2963. doi: 10.1021/cm703541w
- Verweij, H. (2012). Inorganic membranes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2), 156–162. doi: 10.1016/j.coche.2012.03.006
- Vomscheid, R., Briend, M., Peltre, M. J., Man, P. P., & Barthomeuf, D. (1994). The Role of the Template in Directing the Si Distribution in SAPO Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(38), 9614–9618. doi: 10.1021/j100089a041
- Wang, B., Hu, N., Wang, H., Zheng, Y., & Zhou, R. (2015). Improved AlPO-18 membranes for light gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(23), 12205–12212. doi: 10.1039/C5TA01260K
- Wang, H. Z., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H., & Ni, M. (2009). A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(4), 845–853. doi: 10.1016/J.RSER.2008.02.009

- Wang, M., Wang, Z., Zhao, S., Wang, J., & Wang, S. (2017). Recent advances on mixed matrix membranes for CO₂ separation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(11), 1581–1597. doi: 10.1016/j.cjche.2017.07.006
- Wang, Q., Wang, L., Wang, H., Li, Z., Wu, H., Li, G., Zhang, X., & Zhang, S. (2011). Synthesis, characterization and catalytic performance of SAPO-34 molecular sieves for methanol-to-olefin (MTO) reaction. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 6(4), 596–605. doi: 10.1002/apj.453
- Wang, R., Lin, C. F., Ho, Y. S., Leu, L. J., & Chao, K. J. (1991). Silicon species in a SAPO-5 molecular sieve. *Applied Catalysis*, 72(1), 39–49. doi: 10.1016/0166-9834(91)85026-R
- Wang, T., Yang, C., Li, S., Yu, G., Liu, Z., Wang, H., Gao, P., & Sun, Y. (2020). Solvent-Free Synthesis of Mg-Incorporated Nanocrystalline SAPO-34 Zeolites via Natural Clay for Chloromethane-to-Olefin Conversion. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(10), 4185–4193. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b07129
- Wang, X., Yan, N., Xie, M., Liu, P., Bai, P., Su, H., Wang, B., Wang, Y., Li, L., Cheng, T., Guo, P., Yan, W., & Yu, J. (2021). The inorganic cation-tailored “trapdoor” effect of silicoaluminophosphate zeolite for highly selective CO₂ separation. *Chemical Science*, 12(25), 8803–8810. doi: 10.1039/D1SC00619C
- Weldes, H. H., & Lange, K. R. (1969). Properties of soluble silicates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 61(4), 29–44.
- Weng, T.-H., Tseng, H.-H., & Wey, M.-Y. (2010). Fabrication and characterization of poly(phenylene oxide)/SBA-15/carbon molecule sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6971–6983. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.024
- Weyda, H., & Lechert, H. (1990). The crystallization of silicoaluminophosphates with the structure-type SAPO-5. *Zeolites*, 10(4), 251–258. doi: 10.1016/0144-2449(94)90136-8
- Wild, M., Gilgen, H., Roesch, A., Ohmura, A., Long, C. N., Dutton, E. G., Forgan, B., Kallis, A., Russak, V., & Tsvetkov, A. (2005). From Dimming to Brightening: Decadal Changes in Solar Radiation at Earth’s Surface. *Science*, 308(5723), 847–850. doi: 10.1126/science.1103215
- Wilson, S. T., Lok, B. M., & Flanigen, E. M. (1980). *Crystalline metallophosphate compositions* (No. US4310440A). United States.
- Wu, T., Diaz, M. C., Zheng, Y., Zhou, R., Funke, H. H., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2015). Influence of propane on CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ separations in CHA zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 473, 201–209. doi: 10.1016/j.memsci.2014.09.021
- Xi, D., Sun, Q., Chen, X., Wang, N., & Yu, J. (2015). The recyclable synthesis of hierarchical zeolite SAPO-34 with excellent MTO catalytic performance. *Chemical Communications*, 51(60), 11987–11989. doi: 10.1039/C5CC03904E
- Yang, G., Wei, Y., Xu, S., Chen, J., Li, J., Liu, Z., Yu, J., & Xu, R. (2013). Nanosize-Enhanced Lifetime of SAPO-34 Catalysts in Methanol-to-Olefin Reactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(16), 8214–8222. doi: 10.1021/jp312857p

- Yoon, J., Young, S., Young, H. K., Show, H. K., & Chang, J.-S. (2005). Selective Crystallization of SAPO-5 and SAPO-34 Molecular Sieves in Alkaline Condition: Effect of Heating Method. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26(4), 558–562. doi: 10.5012/bkcs.2005.26.4.558
- Young, D., & Davis, M. E. (1991). Studies on SAPO-5: synthesis with higher silicon contents. *Zeolites*, 11(3), 277–281. doi: 10.1016/S0144-2449(05)80232-5
- Yu, J. (2007). *Synthesis of Zeolites* (pp. 39–103). doi: 10.1016/S0167-2991(07)80791-9
- Zhang, C. (2021). Absorption principle and techno-economic analysis of CO₂ absorption technologies: A review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 657(1), 012045. doi: 10.1088/1755-1315/657/1/012045
- Zhang, L., Primera-Pedrozo, J. N., & Hernández-Maldonado, A. J. (2010). Thermal Detemplation of Na-SAPO-34: Effect on Sr²⁺ Ion Exchange and CO₂ Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35), 14755–14762. doi: 10.1021/jp104076b
- Zhang, S., Wen, Z., Yang, L., Duan, C., Lu, X., Song, Y., Ge, Q., & Fang, Y. (2019). Controllable synthesis of hierarchical porous petal-shaped SAPO-34 zeolite with excellent DTO performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 220–226. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2018.08.001
- Zhang, Y., Wang, M., Liu, S., Qiu, H., Wang, M., Xu, N., Gao, L., & Zhang, Y. (2019). Mild template removal of SAPO-34 zeolite membranes in wet ozone environment. *Separation and Purification Technology*, 228, 115758. doi: 10.1016/J.SEPPUR.2019.115758
- Zhou, R., Ping, E. W., Funke, H. H., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2013). Improving SAPO-34 membrane synthesis. *Journal of Membrane Science*, 444, 384–393. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2013.05.048
- Zhuang, Y., Seong, J. G., Do, Y. S., Lee, W. H., Lee, M. J., Guiver, M. D., & Lee, Y. M. (2016). High-strength, soluble polyimide membranes incorporating Tröger's Base for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 504, 55–65. doi: 10.1016/j.memsci.2015.12.057