



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Síntesis y caracterización de membranas
catalíticas de Cu-BTC y ZIF-8 soportadas
en α -alúmina para la producción de
hidrógeno”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

JUAN EDUARDO RODRÍGUEZ GÓMEZ



DIRIGIDA POR:

DR. VICTOR VARELA GUERRERO

DR. GONZALO MARTÍNEZ BARRERA

DR. OSCAR FERNANDO OLEA MEJÍA

TOLUCA DE LERDO, MÉXICO

NOVIEMBRE 2015

No hay secretos para el éxito. Este se alcanza preparándose, trabajando arduamente y aprendiendo del fracaso.

Colin Powell.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes personas por su apoyo en las técnicas de caracterización empleadas:

M. en C. Alejandra Núñez Pineda, Análisis termogravimétrico.

M. en C. Lizbeth Triana Cruz, Espectroscopia de Infrarrojo.

Dr. Iván García Orozco, Difracción de rayos X.

M. en C. Fernando Romero Romero, Análisis de fisisorción.

Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor, Microscopia electrónica de barrido.

A los compañeros del laboratorio de Materiales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante los estudios de Maestría (554632).

A mis asesores: Dr. Víctor Varela Guerrero, Dr. Gonzalo Martínez Barrera, Dr. Oscar Fernando Olea Mejía, por su apoyo y tiempo brindado durante la realización de la maestría.

A los revisores que aportaron sus valiosos conocimientos para mejorar este trabajo.

DEDICATORIAS

A Dios, por haberme permitido llegar hasta este momento, por guiarme en cada instante de mi vida, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mis padres, por darme la vida y quererme mucho, además del apoyo y comprensión brindado a lo largo de todo este tiempo.

A mis hermanos, que con su apoyo y tiempo me han enseñado a salir adelante, gracias por compartir sus vidas.

A Yosirine, por siempre estar a mi lado en los buenos y malos momentos pero sobre todo a no dejarme caer en momentos difíciles; por su comprensión, paciencia, tiempo y ayuda. Gracias por amarme como solo tú lo puedes hacer.

A mis abuelas, por quererme y apoyarme siempre, lo que soy también se lo debo a ustedes.

A mis amigos Martín, Magy, Lizandra, Nayely, Nancy, quienes fueron un gran apoyo emocional durante la maestría, además de compartir los buenos y malos momentos.

Gracias a todos aquellos que no están aquí, pero me ayudaron a que este gran esfuerzo se hiciera realidad.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Materiales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, bajo la dirección del Dr. Victor Varela Guerrero, Dr. Gonzalo Martínez Barrera, Dr. Oscar Fernando Olea Mejía. Estancia de investigación en el Departamento de Ingeniería Química y Ciencia de Materiales en la Universidad de Minnesota, bajo la supervisión del Dr. Michael Tsapatsis (periodo 1 de noviembre del 2014 al 1 de mayo del 2015).

El número de registro de tesis de este proyecto es MCM-0614, con número (CVU/Becario): 554632/293286 del CONACyT.



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

3er. oficio de Evaluación de Grado
392/2015

Toluca, México, 16 de octubre de 2015

Maestría en Ciencia de Materiales
Juan Eduardo Rodríguez Gómez
Facultad de Química, UAEM
Presente

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

FIRMA

Dr. Víctor Varela Guerrero
PRESIDENTE

Dr. Gustavo López Téllez
SECRETARIO

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie
PRIMER VOCAL

Dr. Iván García Orozco
SEGUNDO VOCAL

Dr. Alejandro Dorazco González
TERCER VOCAL

Dr. Enrique Viguera Santiago
SUPLENTE

Dr. Marco Antonio Camacho López
SUPLENTE

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2015, Año del Bicentenario Luctuoso de José María Morelos y Pavón"


M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ
DIRECTORA

c.c.p. Archivo



www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tolloca • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx

Contenido

Resumen.....	9
Abstract	10
Introducción.....	11
1. Antecedentes.....	13
1.1. Redes Metal Orgánicas	13
1.1.1. Síntesis de MOFs.....	16
1.1.1.1. Método de evaporación lenta	18
1.1.1.2. Síntesis solvotermal	18
1.1.1.3. Síntesis asistida por microondas	19
1.1.1.4. Síntesis electroquímica.....	19
1.1.1.5. Síntesis mecanoquímica	20
1.1.1.6. Síntesis sonoquímica	20
1.1.2. Cu-BTC.....	21
1.1.3. ZIF-8	23
1.2. Membranas	26
1.2.1. Membranas de MOFs	27
1.2.2. Síntesis de membranas de MOFs.....	30
1.2.2.1. Crecimiento directo sobre soportes no modificados.....	31
1.2.2.2. Crecimiento directo sobre soportes modificados	31
1.2.2.3. Crecimiento secundario	32
1.2.2.4. Modificación posterior a la síntesis.....	32
1.3. Producción de hidrógeno con MOFs	33
1.3.1. Avances en reactores de membrana para producción de hidrógeno ...	35
1.3.2. Materia prima para la producción de hidrógeno	35
2. Hipótesis	40
3. Objetivo	40
4. Metas	40
5. Metodología	41
5.1. Acondicionamiento del soporte de α -alúmina	41
5.2. Síntesis de cristales de Cu-BTC	41

5.3. Crecimiento primario y secundario de cristales Cu-BTC en el soporte de α -alúmina.....	41
5.4. Síntesis de ZIF-8	42
5.5. Producción de hidrógeno mediante la reacción de deshidrogenación de etanol.....	43
5.6. Caracterización	43
6. Resultados	45
6.1. Carta de envío.....	45
6.2. Artículo enviado	46
6.3. Discusión general.....	64
7. Conclusiones.....	66
8. Recomendaciones	67
9. Bibliografía.....	68
10. Anexos.....	74

Resumen

El presente trabajo se centró en las Redes Metal Orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés), las cuales exhiben propiedades porosas, así como grandes áreas superficiales. Los MOFs han demostrado ser eficientes en procesos de tamizado molecular, almacenamiento y catálisis heterogénea. En este trabajo se sintetizaron membranas de dos diferentes MOFs, el primero está formado por cobre y ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) siendo su abreviatura Cu-BTC y el segundo está formado por iones de zinc y 2-metilimidazol como ligando, este material es mejor conocido como ZIF-8 por sus siglas en inglés (Zeolitic Imidazolate Framework). Las membranas homogéneas de CU-BTC y ZIF-8 fueron sintetizadas mediante el proceso de crecimiento secundario; y a través de la funcionalización de la superficie del soporte, para posteriormente caracterizarlas. Los resultados muestran membranas perfectamente integradas con tamaños de cristal de 20 μm para Cu-BTC y de 15 μm para ZIF-8; áreas superficiales de 500 m^2g^{-1} y 1274 m^2g^{-1} (medidas por el método BET), fases bien establecidas (evaluadas mediante la Difracción de rayos X de polvos), así como la estabilidad térmica para Cu-BTC a 350°C y para ZIF-8 a 440°C, evaluada a través del análisis Termogravimétrico. Posteriormente se realizaron pruebas catalíticas con el uso de ambas membranas, con el fin de producir hidrógeno mediante la reacción de deshidrogenación con etanol; los resultados muestran la presencia de acetaldehído como producto de la reacción; la cual confirma la producción de hidrógeno.

Abstract

This work has been focused on the Organic Metal Frameworks, which exhibit porous properties and large surface areas. MOFs have proved successful in molecular sieving processes, storage and heterogeneous catalysis. In this thesis, we worked with two types of MOFs, the first one is Cu-BTC is made up of copper nodes with 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC), and the second compound is ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework) integrated by zinc nodes with 2-methylimidazole. Cu-BTC membranes were synthesized by the process of secondary growth, and ZIF-8 membranes were synthesized by surface functionalization and subsequently characterized. The results show integrated membranes with crystal sizes of 20 μm for Cu-BTC and 15 μm for ZIF-8; surface areas of 500 m^2g^{-1} and 1274 m^2g^{-1} measured by the BET method, well-defined phases (evaluated by XPRD) and thermal stability for Cu-BTC at 350°C and for ZIF-8 at 440°C, evaluated by thermogravimetric analysis. Finally, some catalytic tests were conducted in order to produce hydrogen by the dehydrogenation reaction with ethanol. The results show the presence of acetaldehyde as product, which confirms hydrogen production.

Introducción.

El proyecto de tesis se centra en la creciente preocupación que hoy en día existe respecto a la disponibilidad a largo plazo de los combustibles fósiles y al calentamiento global debido a las emisiones de gases de efecto invernadero, que ha dado lugar a la extensa exploración de un combustible alternativo. En la última década el hidrógeno ha generado gran interés. Entre las ventajas de su uso está que puede reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, al ser utilizado como biocombustible para el transporte.

Sin embargo, el carácter limpio y no contaminante del hidrógeno como combustible dependerá de la materia prima, el tipo de proceso realizado para su obtención y el origen de la energía requerida. El 96% del hidrógeno es obtenido a partir de procesos que tienen como materia prima inicial combustibles fósiles (reformado con vapor de agua, craqueo térmico, oxidación parcial de hidrocarburos y gasificación del carbón). La electrólisis del agua contribuye con un 4% permitiendo obtener hidrógeno de alta pureza libre de óxidos de carbono, pero a un costo actualmente mucho más elevado que el del reformado con vapor de hidrocarburos[1].

Es por eso que existe una necesidad de implementar nuevos procesos de producción de hidrógeno mediante nuevos catalizadores y materia prima que permitan reducir el tiempo y la temperatura, así como eliminar los óxidos de carbono durante la producción.

En este trabajo se desarrollan dos diferentes materiales catalíticos Cu-BTC y ZIF-8 en forma de membranas que posteriormente son utilizados en la reacción de deshidrogenación de etanol.

El Cu-BTC y ZIF-8 pertenecen a las Redes Metal Orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés Metal-Organic- Frameworks). Estos materiales han aparecido como una nueva e importante clase de materiales porosos que han generado gran interés debido a sus numerosas aplicaciones en diversas áreas como son: el almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico o catálisis, entre otras.

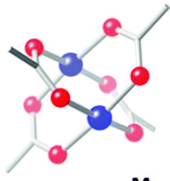
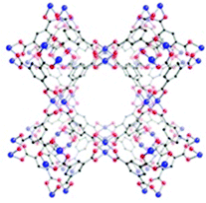
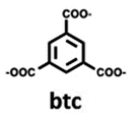
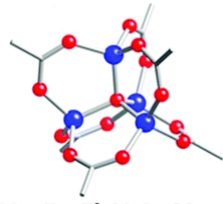
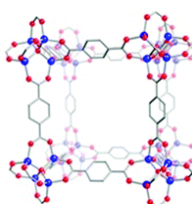
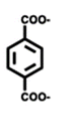
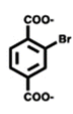
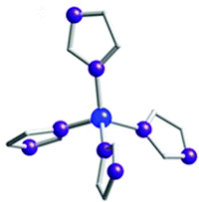
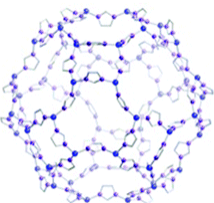


En las siguientes páginas se describen a los MOFs, así como sus métodos de síntesis y sus aplicaciones especialmente en el campo de la catálisis. Se menciona la importancia de utilizar etanol, así como una breve reseña de la producción de hidrógeno. También se describe el método de síntesis utilizado para formar las membranas de Cu-BTC y ZIF-8, así como las técnicas de caracterización. Finalmente se describe como son utilizadas estas membranas para la producción de hidrógeno. En la parte de resultados se incluye un artículo generado durante el trabajo de investigación.

1. Antecedentes.

1.1. Redes Metal Orgánicas

Las Redes Metal Orgánicas (MOFs), son una clase de materiales porosos, no necesariamente cristalinos, constituidos por redes tridimensionales basadas en iones metálicos o cúmulos metálicos conectados a través de moléculas orgánicas (ligandos), bi o multi-dentado [2]. (Figura 1).

Las unidades estructurales básicas de los MOFs, son determinadas tanto por el número como por la orientación de los grupos funcionales (ligandos) que contienen, los cuales son susceptibles de interaccionar con otras unidades de la estructura. Los nodos, generalmente, están basados en metales de transición [3] o clústers metálicos polinucleares con diferentes números de coordinación y geometrías. Por otra parte, los espaciadores suelen ser ligandos orgánicos bi o multidentados, que facilitan la interacción a través de enlaces fuertes de coordinación [4] e interacciones débiles o enlaces no covalentes (puentes de hidrógeno, empaquetamiento π , fuerzas de Van der Waals) [5].

Nodos Metálicos	Nombre	Estructura	Ligandos orgánicos	
 M = Cu, Zn	HKUST-1		 btc	
 M = Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe	MOF-5		 bdc	 br-bdc
 M = Zn, Mn	ZIF-71		 dcim	 brim

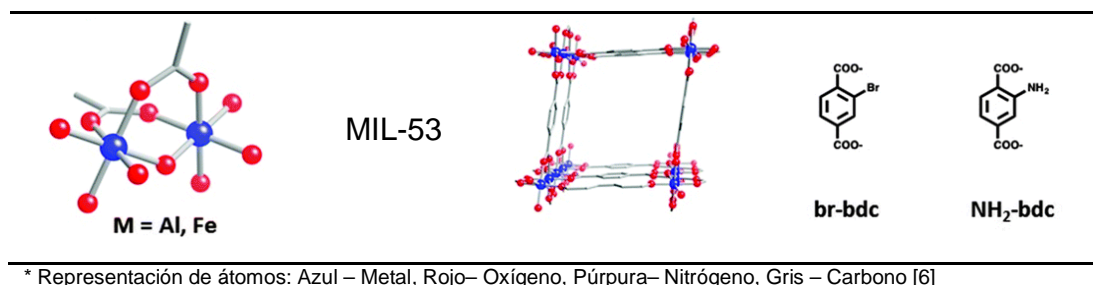
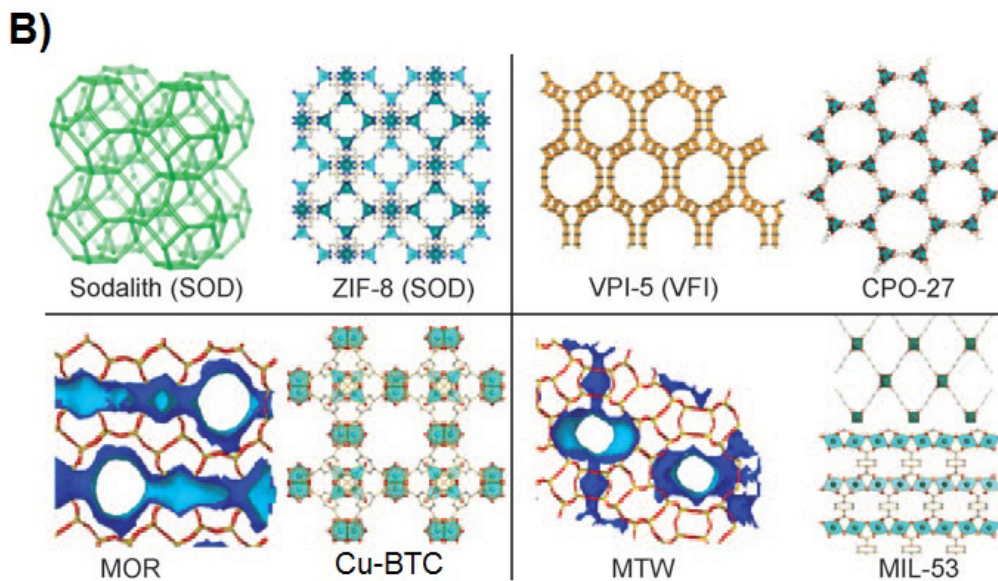
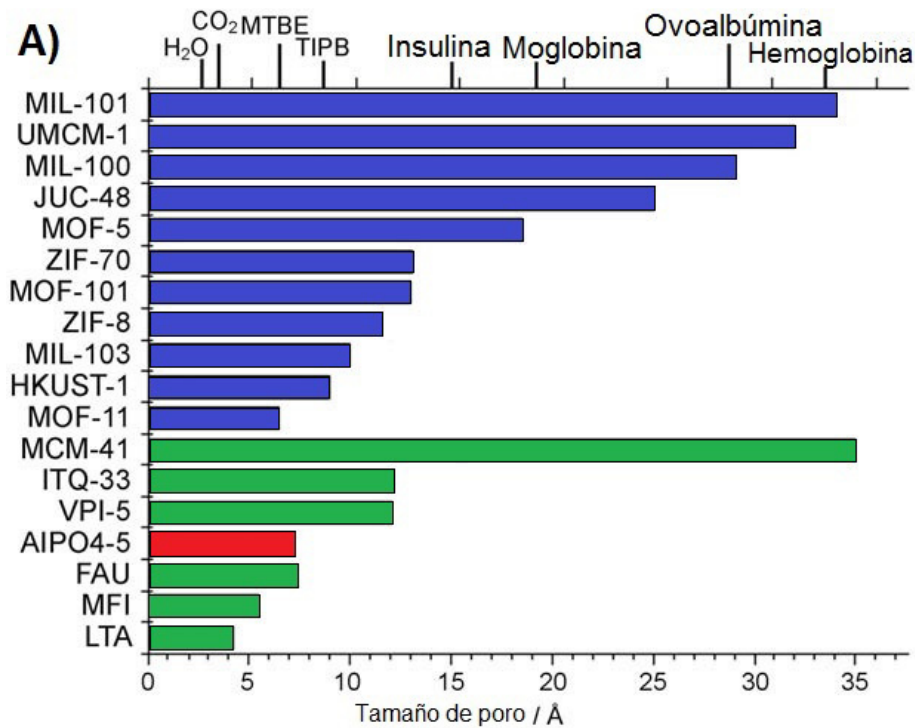


Figura. 1 Diferentes tipos de MOFs con sus correspondientes nodos metálicos y ligandos orgánicos.

El metal es la parte más importante para la estructura ya que le da forma al MOF, mientras que el ligando determina la distancia que existe entre nodos metálicos (Figura 1).

La formación ordenada entre nodos y ligandos genera sistemas de conductos y cavidades en Angstroms (Å); En la Figura 2.A sobre el eje superior de la grafica se muestran ejemplos de moléculas que se pueden alojar en los poros de los MOFs. Mientras que en la Figura 2.B, se muestra la comparación de topología entre algunas zeolitas y MOFs [7]. Dependiendo de la aplicación que se requiera, estos materiales muestran flexibilidad en su diseño ya que se puede cambiar el ligando para determinar la forma en la cual se une, modificando así la estructura porosa de los MOFs [8].



* MTBE= Metil Ter-Butil Eter; TIPB= 1, 3, 5-Triisopropilbenceno.

Figura 2. **A)** Tamaños de poros de MOFs (en color azul) comparados con diferentes aluminosilicatos (en color verde) y aluminofosfatos (en color rojo); **B)** Comparación de topologías entre diferentes zeolitas (SOD, VPI-5, MOR, MTW) y los MOFs (ZIF-8, CPO-27, HKUST-1, MIL-53) [9].

Esta enorme versatilidad ha permitido preparar más de 20,000[10] tipos de redes cristalinas basadas en la interacción coordinativa entre especies metálicas y ligandos orgánicos.

En general, los diferentes valores en la densidad estructural de este tipo de sólidos metal-orgánicos hace que presenten diversos diámetros: de 5 a 34Å [9], menores a los tamaños de poros que pudieran tener los materiales zeolíticos (Figura 2A), así como áreas y volúmenes de poro entre 1255-6000 m²g⁻¹ y 0.64-1.61 cm³g⁻¹, respectivamente [11, 12]. Estas características implican gran capacidad de adsorción, y en consecuencia ser empleados para almacenar gases tales como hidrógeno y metano.

Debido a sus propiedades los MOFs han demostrado tener ciertas ventajas sobre las zeolitas las cuales tienen costos de producción muy elevados. Algunas aplicaciones de los MOFs son: almacenamiento y separación de gases, tales como H₂, CO₂, CO, CH₄, NO, e hidrocarburos [13, 14], así como en aplicaciones magnéticas, luminiscencia, sensores de pH, y dispositivos fotovoltaicos, dependiendo del tipo de metal y ligando que se esté empleando [14].

1.1.1. Síntesis de MOFs

En la actualidad existen gran cantidad de métodos de síntesis de MOFs que van desde mezclar sales metálicas con ligandos orgánicos y ejercer una fuerza mecánica, síntesis asistidas por microondas, generación de MOFs mediante energía eléctrica en el caso del método electroquímico, por radiación ultrasónica entre otras síntesis. En la Tabla 1 se muestran los diferentes tipos de síntesis hasta ahora utilizadas para generar cristales de MOFs [14]. Pero existe un método que se utiliza muy comúnmente llamado solvotermal, un aspecto a considerar en este método es la elección del disolvente, estos pueden estar basados en diferentes aspectos tales como la reactividad, solubilidad, potencial redox, entre otras. El disolvente juega un rol importante en la determinación de la termodinámica y la energía de activación para una reacción en particular, es por

esto que cerca del 70% de trabajos reportados se realizan con este método (ver Figura 3).

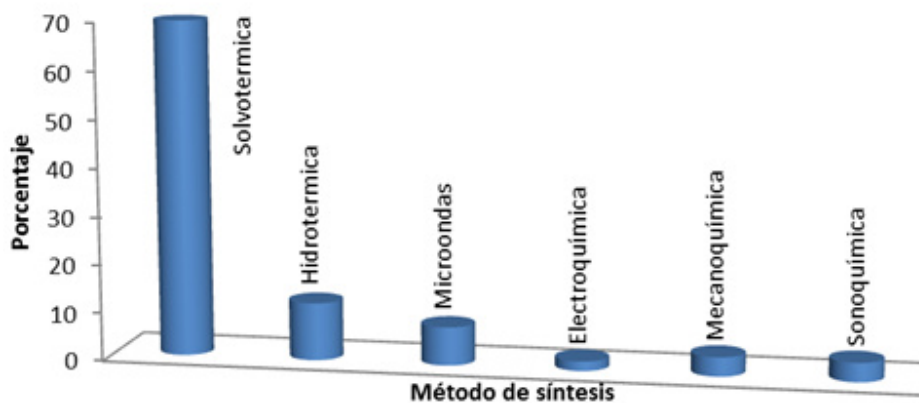


Figura 3. Porcentaje de los métodos de síntesis de MOFs utilizados comúnmente [14].

Tabla 1. Diversas rutas de preparación de MOFs

Método	Tipo de Energía	Tiempo	Temperatura (°C)
Solvotermal	Energía térmica	48 h – 96 h	81 – 180
Microondas	Radiación de microondas	4 min – 4 h	30 – 100
Sonoquímica	Radiación ultrasónica	30 min – 180 min	0 – 40
Evaporación lenta	Sin energía externa	7 días – 7 meses	25
Mecanoquímica	Energía mecánica	30 min – 2 h	25
Electroquímica	Energía eléctrica	10 – 30 min	0 – 30

Algunos grupos de investigación han intentado sintetizar MOFs en fase sólida, por ser un método rápido y fácil, sin embargo no generan monocristales por lo tanto es difícil determinar la estructura del cristal.

1.1.1.1. Método de evaporación lenta

Esté método es fácil de realizar porque no requiere de suministro de energía externa, ya que se realiza a temperatura ambiente. Sin embargo se requieren tiempos de reacción prolongados comparados a otros métodos de síntesis. En este método se va obteniendo una solución concentrada con el material de partida, ya que el disolvente se evapora lentamente. En ocasiones este método se realiza con una mezcla de solventes para poder incrementar la solubilidad de los reactivos y poder hacer la síntesis más rápida debido a las diferencias de punto de ebullición bajos [14].

1.1.1.2. Síntesis solvotermal

Esta síntesis se realiza por lo general en autoclaves; las reacciones generan presión debido a que se llevan a temperaturas superiores al punto de ebullición del disolvente que se esté empleando. Los disolventes orgánicos usados comúnmente son dimetilformamida (DMF), dietilformamida (DEF), acetonitrilo, acetona, etanol, y metanol. Las reacciones solvotérmicas se pueden manejar a diferentes intervalos de temperaturas. A bajas temperaturas se pueden llevar a cabo en viales de vidrio, pero si las temperaturas son mayores a 127°C se utilizan vasos de teflón y autoclaves [14]. Esta síntesis ha sido utilizada para sintetizar innumerables tipos de MOFs exitosamente. En la Figura 4 se esquematiza el método de síntesis solvotermal.

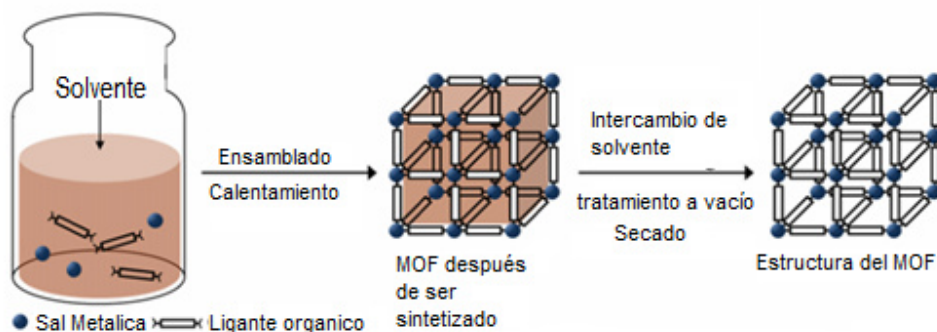


Figura 4. Síntesis solvotermal de MOFs[15]

1.1.1.3. Síntesis asistida por microondas

Las síntesis asistidas por microondas es un método rápido de generar MOFs; ha sido usada para producir óxidos de metales a tamaños nano-métricos; se realiza calentando una solución con microondas por una hora, para producir tamaños de cristales nano-métricos. La calidad de los cristales producidos es muy similar a la calidad de cristales obtenidos por el método solvotérmico, la diferencia radica en el tiempo, ya que el método asistido por microondas requiere menor tiempo [14].

1.1.1.4. Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica es un buen método para elaborar MOFs ya que se pueden sintetizar grandes cantidades, se realiza a temperatura ambiente y no requiere de sales metálicas, ya que las placas que son utilizadas como electrodos son de metal y proporcionan los iones metálicos debido a la oxidación que se presenta en el proceso [16], se pueden cambiar los valores de pH y la cantidad de solvente. Con esta síntesis se mantiene una producción continua permitiendo escalar la producción a niveles industriales. El principio básico está basado en la generación de iones metálicos a través de la realización de una disolución aniónica, que posteriormente se mezcla con una solución que contiene al ligando orgánico y electrolitos [14].

1.1.1.5. Síntesis mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica no utiliza disolventes, es económica y amigable con el ambiente. La reacción química se genera aplicando una fuerza mecánica con la cual se construyen enlaces simples. La generación de MOFs de forma rápida se realiza mediante una molienda asistida por líquidos (Liquid-Assisted Grinding, LAG, por sus siglas en inglés), es decir se realiza colocando una pequeña cantidad de disolvente en la mezcla de reacción. Algunos investigadores han obtenido mediante este tipo de síntesis polímeros de coordinación de una, dos y tres dimensiones a partir de una misma mezcla de reacción [14].

1.1.1.6. Síntesis sonoquímica

La síntesis emplea radiación ultrasónica, entre 20kHz y 10MHz; con la cual se puede realizar modificación química al compuesto. El ultrasonido genera altas temperaturas y presiones en un tiempo corto, estas condiciones extremas pueden producir una reacción química instantánea con un exceso de núcleos para cristalizar, es decir se genera nucleación homogénea, se reduce el tiempo de cristalización comparado con una síntesis hidrotérmica [14]. En la Tabla 2, se muestran las reacciones asociadas a cada método de síntesis de MOFs.

Tabla 2. Reacciones llevadas a cabo para diferentes métodos de síntesis de MOFs.

Reacción	Método
$HL(sol) + MX_2(sol) \leftrightarrow [ML_2](s) + HX(sol) + HX(sol)$	Solvotérmica [17]
$HL(sol) + MX_2(sol) + OH^-(sol) \leftrightarrow [ML_2](s) + H_2O + X^-(sol)$	Solución básica [17]
$HL(sol) + M(s) \rightarrow [ML_2](s) + H_2(g)$	Electroquímica en solución [17]
$HL(s) + MX_2(s) \leftrightarrow [ML_2](s) + HX(g/l)$	Mecanoquímica [17]

*HL= ligando ácido; M=metal; x⁻=contra ion.

1.1.2. Cu-BTC

El compuesto Cu-BTC, también conocido como MOF-199 o HKUST-1, fue desarrollado en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong. Está formado por dímeros de Cu^{2+} enlazados con trianiones de ácido trimésico (BTC= ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico), formando una estructura cúbica centrada en las caras y un sistema tridimensional de poros (de 9Å por 9Å)[18](ver Figura 5). Su estructura está compuesta por unidades de tetracarboxilato de cobre dimérico con una separación internuclear de 2.628 Å[18]. Chui y colaboradores obtuvieron un área BET de 692 m^2/g y área Langmuir de 918 m^2/g con volumen de poro de 0.33 cm^3/g [19]. Sin embargo, también se han reportado áreas de 965 m^2/g [20] y 1,500 m^2/g bajo diferentes procedimientos de síntesis y condiciones, siendo sus cristales estables hasta 300°C. Wong-Foy y colaboradores reportaron para el Cu-BTC una superficie Langmuir de 2,200 m^2/g [21].

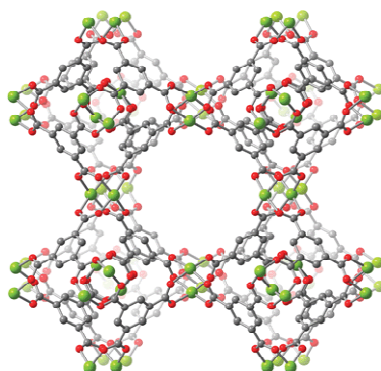


Figura 5. Esquema del poro de Cu-BTC[22]

En relación a la adsorción y almacenamiento de gases, el Cu-BTC es uno de los más utilizados. La capacidad de adsorción de CO_2 cuenta con valores de 8 mol/kg, 10 mol/kg y 12,7 mol/kg; mientras que para el CH_4 es de 4,6 mol/kg y para el N_2 de 2,5 mol/kg. Estas capacidades son mayores que las de las zeolitas.

MOFs utilizados como catalizadores

A la fecha existe poca evidencia de investigaciones relacionadas con actividades catalíticas de redes metal-orgánicas, en la Tabla 3 se enlistan algunos MOFs utilizados para actividades catalíticas [23].

Tabla 3. Reacciones catalizadas por MOFs [23]

MOF	Sustratos	Reacción Catalizada
[Cu(bpy)(H ₂ O) ₂ (BF ₄) ₂ (bpy)]	Varios epóxidos	Apertura de anillo de epóxido
[Cu(D-asp)bpe _{0.5}] y [Cu(L-asp)bpe _{0.5}]	cis-2,3-epoxibutano y metanol	Metanólisis de epóxido
[Cu(L2) ₂ (H ₂ O) ₂], [Cu(L3) ₂ (H ₂ O)(Py) ₂], [Cu(L3) ₃ (H ₂ O)Cl] y [Co(sal)(H ₂ O)(Py) ₃]	Olefinas lineales y cíclicas	Epoxidación de olefinas
[Cu(SO ₄)(pbbm)] y [(Cu(Ac) ₂ (pbbm)-CH ₃ OH)]	2,6-dimetilfenol	Auto-acoplamiento oxidativo
[Cu ₃ (btc) ₂]	Óxido de α-Pinene; citronelal; etanoato de etilo de 2-bromopropiofenona	Isomerización; ciclación; re-arreglo
	Aceite de oliva; aguas residuales de molino	Oxidación de polifenoles
	Benzaldehído (o acetona) y cianotrimetilsilano	Cianosililación de aldehído
[Zn ₂ (bpdC) ₂ L5]	2,2-dimetil-2H-cromeno	Epoxidación de olefinas
[Zn ₂ (Py ₂ (PhF ₅) ₂ PorZn)(TCPB)]	Acetil imidazol y piridina carbinol	Transferencia intermolecular de acilo
[Zn ₃ (μ ₃ -O)(O ₂ CR) ₆ (H ₂ O) ₃] ⁿ⁺	Los ésteres y alcoholes	Transesterificación
[Zn ₄ O(bdc) ₃] y [Zn ₄ O(ndc) ₃]	Cloruro de Ter-Butilo y Tolueno	Alquilación de Friedel–Crafts

Ac = acetilo; bdc = 1,4-bencenodicarboxilato; bpdC = bifenilodicarboxilato; bpe = trans-1,2-bis (4-piridil) de etileno; Bpy = 4,4'-bipiridina; btc = Benceno-1,3,5-Ácido Tricarboxílico; D-asp = D-aspartato; L2 = (4-formilfenoxi) acético; L3 = 2- [2 - [[(2-aminoetil) imino] metil] fenoxi] acético; pbbm = 1,10- (1,5-pentanodiilo) bis (1H-bencimidazol); Por = 5,15-dipiridilo-10,20-bis (pentafluorofenil) porfirina; sal = radical salicilideno; TCPB = 1,2,4,5-tetrakis (4-carboxifenil) benceno

Los MOFs pueden tener actividad catalítica debido a su carácter poroso, alto contenido metálico, alta naturaleza cristalina con sitios activos idénticos. Los MOFs sintetizados en condiciones de presión y temperatura bajas, no son estables a temperaturas por arriba de 327°C [24]. Por lo cual, las reacciones catalizadas a bajas temperaturas en fase líquida pueden tener un mejor desempeño que las reacciones realizadas a altas temperaturas y en fase gas [25].

Para una actividad catalítica óptima, los sitios ácidos de Lewis deben ser de libre acceso para que las moléculas reactivas pasen a través de cavidades o canales largos. Sin embargo, una gran mayoría de MOFs tiene iones metálicos en su estructura saturados con los ligandos orgánicos [24].

Se ha demostrado en investigaciones que la mayoría de los MOFs tienen actividad catalítica mediante sitios ácidos de Lewis [9, 24, 25]. El Cu-BTC tiene un clúster de cobre, Cu^{2+} en forma de rueda de paletas. Los iones de cobre II están unidos a través de un enlace débil axial y el segundo sitio de coordinación axial está ocupado por enlaces débiles de moléculas de agua (Figura 6).

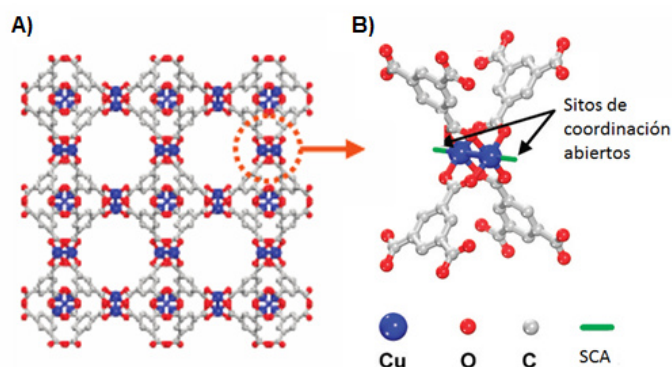


Figura 6. A) Estructura 2-D de Cu-BTC vista a lo largo de la dirección (100),

B) Nodo de Cu-BTC y Cu en forma de rueda de paleta [26].

Los ácidos de Lewis presentes en los iones de cobre II pueden contribuir al carácter ácido del HKUST-11, mientras que los ácidos carboxílicos de Brønsted a la acidez. Como su estructura contiene grandes cantidades de carboxilatos, alguno de estos grupos pueden incluso protonar y contribuir a la actividad catalítica[24]. Sin embargo, en estudios recientes se mostraron que en ciertas condiciones, la acidez de Brønsted no se presenta[9].

1.1.3. ZIF-8

Las redes zeolíticas de imidazol (ZIFs por sus siglas en inglés) son una clase de MOFs con estructuras cristalinas de redes de tetraedros. En la Tabla 4 se describen brevemente las diferencias entre las zeolitas y los ZIFs. Por ejemplo, los ZIF-8, ZIF-11 y ZIF-20 presentan algunas topologías encontradas en las zeolitas como: sodalita (SOD), zeolita Rho (Right Half Open (RHO)) y zeolita tipo A (LTA), respectivamente [27]. El enlace T-O-T de las zeolitas (T = Si o Al) se sustituye por enlaces M-Im-M (M = Zn o Co; Im = grupo Imidazol) en los ZIFs. En la Figura 7, se observa un ángulo M-Im-M (145°) similar al de O-Si-O (145°) en las zeolitas [28].

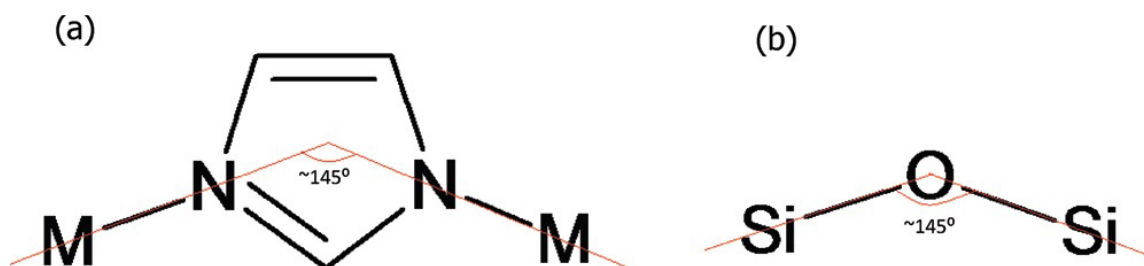


Figura 7. Ángulos de enlace de los metales en ZIFs (a) y zeolitas (b) [28]

En general, la estructura de los ZIFs depende del tipo de ligando de imidazol, el disolvente con que fue sintetizado y el metal que contiene. Por ejemplo el ZIF-7 tiene como ligando el benzilimidazol, se sintetiza con N,N-dimetilformamida y tiene como metal al Zn. El ZIF-11 tiene como ligando el benzilimidazol, se sintetiza con N,N-dietilformamida y tiene como metal al Zn. El ZIF-12 tiene como ligando el benzilimidazol, se sintetiza con N,N-dietilformamida pero tiene como metal al Co. Razón por la cual existe una gran variedad de estructuras de ZIFs; con la ventaja de tener mejor estabilidad térmica (hasta 500°C), química y alta área superficial (1,300-1,600 m²/g que algunos MOFs [29].

Tabla 4. Comparación entre las Zeolitas y la Redes Zeolíticas de Imidazol[30]

	Zeolitas	Redes zeolíticas de imidazol
Tipo de red	Inorgánico	Orgánico-inorgánico
Composición	Si; Al; O	M(IM) ₂
Topología	~ 200 topologías diferentes	~100 topologías diferentes
Estabilidad	Dependiendo de la relación Si/Al, estabilidad térmica y química son generalmente altas	Estabilidad térmica por encima de los 500°C y alta estabilidad química en medios orgánicos y acuosos
Compatibilidad	Pobre interacción con polímeros	Alta compatibilidad con polímeros
Funcionalidad	Radio ajustables de Si/Al, generalmente con dificultad para tener funcionalidades	Buenas funcionalidades de químicos con ligandos orgánicos
Desarrollo	Más de 50 años	~10 años

Perspectivas de aplicación

Bajo costo, gran escala para aplicaciones industriales

Costos, cuenta con un alto potencial para ser aplicado en la industria.

ZIF-8 con topología tipo (SOD) está compuesto de cúmulos de Zn^{2+} coordinados con ligandos de 2-metilimidazol. A diferencia de la zeolita sodalita que no presenta prácticamente poros accesibles, el ZIF-8 destaca por su capacidad de adsorción por tamizado molecular debido a su apertura de poro de 3,4 Å [31]. En la Figura 8, se muestran los espacios vacíos (amarillo) que tiene la estructura del ZIF-8, permitiendo la rápida adsorción de moléculas pequeñas como hidrógeno y dióxido de carbono.

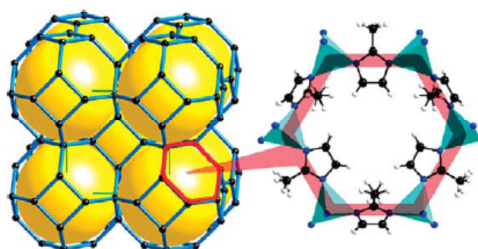


Figura 8. Estructura de ZIF-8 [32].

Este tipo de MOF tiene la ventaja de poseer un entramado de poros en tres dimensiones, lo cual simplifica su preparación, y en términos de transporte de gases, no sería necesario que el material estuviera con una dirección cristalográfica determinada.

En relación a su actividad catalítica el ZIF-8 contiene sitios ácidos de Lewis Zn^{2+} y bases nitrogenadas, además de contar con bases de Brønsted. Estos sitios han sido aplicados a diversas reacciones, por ejemplo: a) en la reacción de condensación de Knoevenagel [33]; b) en reacciones de condensación del benzaldehído y cianoacetnitrilo a temperatura ambiente. Para esta última, la catálisis exhibió alta actividad (100% conversión después de 2 horas de reacción) usando una relación molar de 4:1 (cianoacetnitrilo: benzaldehído) y 5% mol de ZIF-8 en tolueno. La conversión dependió del tiempo de reacción, la relación molar

de los reactivos, y la concentración del catalizador. Además la actividad catalítica se presentó en la superficie externa del catalizador. Esto se pudo deducir al comparar el comportamiento catalítico de partículas pequeñas y largas de ZIF-8, siendo las pequeñas las de mayor actividad catalítica.

1.2. Membranas

Las membranas básicamente son barreras [34, 35] que permiten el paso de algunos componentes de una corriente. El flujo que contiene los componentes que pasan a través de la membrana es llamado *permeado* y la corriente que contiene los componentes que no se permearon se llama *corriente de retención*. Un esquema que simplifica de manera simple una membrana se muestra en la Figura 9.

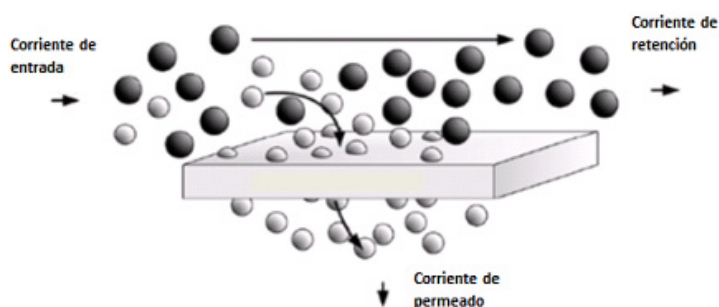


Figura 9. Membrana selectiva [35].

La eficiencia de una membrana para la separación de gases es evaluada por dos factores: la permeabilidad o flujo (Flux) y la selectividad. El Flujo (J) es la cantidad de masa o moles de un gas que permea a través de la membrana por unidad de tiempo y área de superficie. El coeficiente de permeabilidad (p), es la expresión cuantitativa de una medida específica de un gas moviéndose a través de una membrana. El coeficiente de selectividad (α), es la habilidad de separar un componente de una corriente de gas mediante una membrana [34, 36].

Las membranas para separación de hidrógeno tienen algunas de las siguientes características: alta selectividad para hidrógeno, alto flujo, bajos costos, alta estabilidad mecánica y química [35].

Las membranas pueden estar soportadas o no con algún material que sea compatible; las membranas no soportadas necesitan ser lo suficientemente gruesas para que puedan ser sostenidas por si mismas con un espesor mayor a 50 μm y así tener una estabilidad mecánica mínima. El gran inconveniente de estas membranas es su baja permeabilidad de hidrógeno, además su precio aumenta a medida que se aumenta el grosor, cuando se desea mejorar su estabilidad mecánica y el flujo de hidrógeno [35].

Las membranas soportadas son de poco espesor y se depositan en un soporte que provee estabilidad mecánica. En consecuencia, la permeabilidad del hidrógeno en la membrana será más alta en comparación a las no soportadas. Se deben considerar los costos totales del soporte [35], estos son por lo común sílice, alúmina, metales y películas poliméricas[37]. Los soportes de sílice y de alúmina aportan mejor calidad en la superficie pero son frágiles; con esto se obtienen membranas con capas delgadas selectivas. Los soportes metálicos son más robustos que los soportes de sílice o alúmina, pero tiene cualidades superficiales menores [35].

Se han reportado aplicaciones catalíticas en reactores de membranas inorgánicas para reacciones que involucran hidrógeno, tales como hidrogenación y deshidrogenación, corrientes de reformación de metano y desplazamiento de vapor de agua [27, 35].

1.2.1. Membranas de MOFs

La separación tanto de gases como de líquidos mediante membranas, ha demostrado ser muy prometedora para los desafíos energéticos y ambientales actuales.

Las membranas para la separación de gases son una alternativa viable por diferentes razones [38]:

- 1) Permite una separación pasiva sin partes móviles, lo que se traduce en un proceso con consumo de energía menor.

- 2) Es un proceso continuo, que puede permitir diseñar módulos de membranas para modernización de plantas.
- 3) Por el aprovechamiento de la diferencia en solubilidad y difusión, permite controlar la selectividad de la separación.
- 4) Son de bajo consumo energético y de fácil operación [31], si se compara con procesos tradicionales como el PSA [39] (Pressure Swing Adsorption, por sus siglas en inglés) y el TSA (Temperature Swing Adsorption, por sus siglas en inglés).

Las membranas poliméricas son las que dominan el mercado de la permeabilidad debido a sus altos flujos, su flexibilidad mecánica y bajos costos de producción. Sin embargo tienen un periodo de vida corto, baja selectividad, baja estabilidad térmica y química. Razón por la cual, se han propuesto diferentes materiales para su elaboración. Como los zeolíticos que cuentan con alta estabilidad química y térmica o los materiales híbridos orgánicos e inorgánicos como los MOFs, para la separación de gases y líquidos. En estos últimos, los poros pueden ser controlados por la interacción de iones metálicos inorgánicos y ligandos orgánico, y la superficie de estos poros funcionalizada.

De forma general, la separación suele basarse en el tamaño y la forma de las moléculas a ser separadas, o en su interacción con el material de la membrana [31]. Las membranas micro-porosas tienen un diámetro de poro menor a 2 nm, y para la separación de H₂ se clasifican en cristalinas (zeolitas y MOF) y en amorfas (tales como sílice y carbono). Se estima que el MOF puede resolver problemas como la estabilidad a largo plazo, reciclaje del material, la regeneración y el almacenamiento difícil [40].

En la separación de mezclas a través de membranas se presentan diferentes mecanismos de separación, como: (1) Tamizado molecular; (2) difusión de Knudsen; (3) difusión superficial; (4) difusión de la solución y (5) condensación capilar [34].

La difusividad de Knudsen proporciona valores bajos de selectividad, pero altos para la difusión superficial y la condensación capilar. Un adecuado manejo de la separación o el tamizado molecular puede tener rendimientos mayores de selectividad. Una adecuada separación depende de factores, como: distribución del tamaño de poro, temperatura, presión, interacciones entre el gas que será separado y la superficie de la membrana. En la Figura 10 se muestran los diferentes mecanismos de separación.

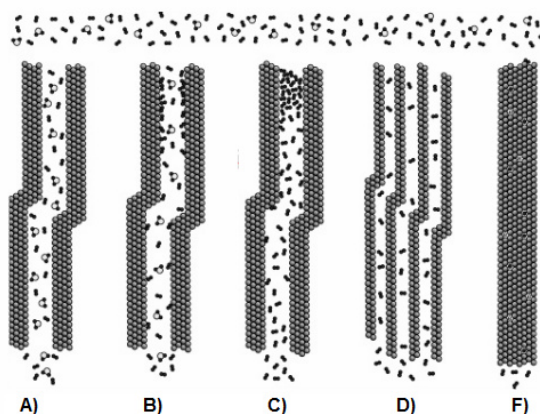


Figura 10. Diferentes mecanismos de separación: A) Difusión de Knudsen; B) Difusión superficial; C) Condensación capilar; D) Tamizado molecular; y F) Difusión en solución [36].

La difusión de Knudsen [41, 42] (Figura 10A) está representada por el número de Knudsen (Kn), que se define como la relación entre el recorrido libre medio (λ), de las moléculas de un gas (distancia promedio entre colisiones) y una escala de longitud (L) (radio de poro).

$$Kn = \frac{\lambda}{L}$$

Para valores mayores a 10 del número de Knudsen, las moléculas más ligeras permearán a través de los poros. La selectividad se calcula con la raíz cuadrada de la relación entre las masas molares de los gases involucrados. Por otro lado, para valores de Kn menores a 10, los poros son mayores y la selectividad decrece. Para $Kn < 1$ el mecanismo de transporte dominante es el flujo viscoso y no selectivo.

La difusión superficial [41] (Figura 10B), puede ocurrir al mismo tiempo que la difusión de Knudsen. Las moléculas del gas son adsorbidas en las paredes de los poros de la membrana y migran a lo largo de la superficie; esta difusión superficial aumenta la permeabilidad. Al mismo tiempo, el diámetro del poro efectivo disminuye. En consecuencia el transporte de los componentes que no se adsorbieron, se reduce y se incrementa la selectividad. Esta aportación positiva de la difusión superficial sólo funciona para ciertos rangos de temperatura y diámetros de poro.

La condensación capilar [41] (Figura 10C), ocurre cuando una fase condensada (parcialmente) llena los poros de la membrana; si el llenado es completo solo las especies solubles en la fase condensada pueden permear a través de la membrana. Los flujos y selectividades son generalmente altos en este mecanismo de difusión. Sin embargo la condensación capilar depende en gran medida de la composición del gas, tamaño y uniformidad del poro.

Si el tamaño de los poros llegan a ser lo suficientemente pequeños (3.0 a 5.2 Å), el tamizado molecular [41] (Figura 10D) puede ser usado para separar moléculas con diferente diámetro cinético. El tamaño del poro puede ser tan pequeño que solo las moléculas pequeñas de un gas pueden permear a través de la membrana.

En la difusión en solución [41, 42] (Figura 10F), una molécula de un gas es adsorbida en un lado de la membrana, después se difunde a través de ella, y finalmente se desorbe del otro lado de la membrana. La difusión puede ser en forma de iones, electrones o átomos.

1.2.2. Síntesis de membranas de MOFs

Se han sintetizado diversas membranas de MOFs en la superficie de un sustrato o soporte con propiedades interesantes. Por ejemplo, las membranas de MOFs requieren que los cristales estén perfectamente integrados entre ellos para garantizar máxima selectividad y evitando la presencia de orificios. Tanto los defectos de límite de grano como las brechas dentro y fuera de los cristales

pueden interferir de manera importante en la formación de las membranas y en la capacidad de separación.

En la síntesis de membranas es importante considerar su estabilidad en condiciones de presión y temperaturas elevadas, así como la capacidad de repetición de los resultados en un tiempo de uso prolongado [31]. Muchos métodos creativos se han utilizado en la fabricación de películas y membranas de MOF, tales como el crecimiento directo, crecimiento capa por capa, crecimiento secundario, la deposición de solución química, tecnología de electrospinning y microondas. Sin embargo, los métodos más utilizados son: la síntesis de crecimiento *in situ* [43], síntesis de crecimiento secundario (sembrado) [44-46], y epitaxia en fase líquida [47]. A continuación se describen algunos métodos de síntesis.

1.2.2.1. Crecimiento directo sobre soportes no modificados

El crecimiento directo se lleva a cabo cuando el sustrato se sumerge en la solución de crecimiento, sin ningún cristal previamente unido a la superficie. La nucleación, el crecimiento y la integración de los cristales sobre el sustrato suceden durante la misma etapa de síntesis. La síntesis de MOF implica una unión de coordinación entre centros metálicos y ligandos orgánicos. Más aún, se favorece la interacción soporte-MOF cuando el sustrato está hecho del mismo metal que el MOF que crecerá en la superficie[31]. Cabe mencionar que sigue siendo difícil preparar membranas continuas de MOF por una ruta de síntesis solvotermal directa, ya que la nucleación heterogénea de cristales MOF en la superficie no es eficiente.

1.2.2.2. Crecimiento directo sobre soportes modificados

La poca interacción entre el soporte y la membrana de MOF ha sido un desafío importante; en la mayoría de los casos se realiza la modificación del soporte poroso para propiciar la nucleación heterogénea y posteriormente generar el crecimiento directo de las membranas. El método llamado SAM[48] (Monocapas Ensambladas, por sus siglas en inglés) está basado en la funcionalización química

y física en la superficie de los soportes porosos en materiales inorgánicos tales como óxidos de aluminio, carbonato de calcio, sulfuro de plomo, zinc, óxidos de hierro, titanio, y zeolitas. El crecimiento solvotermal de soportes modificados puede producir membranas *in situ* de ZIF continuas y perfectamente integradas [31].

Este método de síntesis de membranas de MOFs es simple y conveniente, pero a veces se requieren de múltiples pasos, ya que la nucleación heterogénea y el crecimiento de los cristales de MOFs en el soporte poroso no son siempre favorecidos. Se requieren de algunos pasos antes de iniciar el tratamiento solvotermal que ayude al crecimiento de los cristales de MOFs[49].

1.2.2.3. Crecimiento secundario

A diferencia del crecimiento directo, en donde el soporte poroso limita la generación de cristales de MOFs, existe un método de crecimiento que permite el control de la deposición de cristales, basado en la siembra de cristales. Se tiene la etapa de modificación del soporte o la siembra (crecimiento primario) y posteriormente la etapa del crecimiento secundario. La siembra de cristales incluye la técnica de rozamiento [45], recubrimiento por inmersión, limpieza, recubrimiento por rotación y calentamiento [31].

1.2.2.4. Modificación posterior a la síntesis

Algunas modificaciones posteriores a la síntesis pueden mejorar la estabilidad de los MOFs; se requiere de ajustar la estructura de los poros y modificar las paredes interiores de las cavidades generadas por los poros, con el fin de mejorar la interacción entre los canales y las moléculas de separación. Como ejemplos de este método se encuentran: a) ZIFs funcionalizados mediante la reacción de condensación de imina con etanolamina, cuyo resultado es una mayor separación de hidrógeno; b) ZIF-8 funcionalizados mediante la reacción de intercambio de ligando a través de un recubrimiento. Estos ZIFs pueden ser adecuados para diversas aplicaciones en condiciones acuosas, tales como adsorbentes, membranas y catalizadores heterogéneos [31].

1.3. Producción de hidrógeno con MOFs

Ante el reto de sustituir progresivamente los recursos fósiles por otras formas de energía ambientalmente aceptables, la implementación a gran escala del uso del hidrógeno como vector energético es decir como producto resultante de las transformaciones de recursos energéticos naturales, supone una solución alternativa; siempre y cuando su producción masiva se realice de forma sostenible, utilizando energías renovables, además del uso de técnicas que resulten eficientes, seguras y económicamente aceptables [50].

En la actualidad se consideran cinco los métodos para almacenar hidrógeno con suficiente viabilidad técnica y económica [51]. Los dos más usados son el almacenamiento en fase gas en botellas de acero a alta presión (hasta 800 bares) o en fase líquida, en tanques criogénicos a 21K. Ambos métodos requieren tecnologías de compresión y licuefacción. Sin embargo, el manejo de grandes botellas a alta presión o enfriadas a muy bajas temperaturas plantea dificultades y peligros que serían mejor poder evitar. Aunado a la combustión violenta poco deseable del hidrógeno.

El tercer método se denomina *quimisorción*, en el cual el hidrógeno no se almacena como tal, sino que sus átomos se incorporan a un compuesto de tipo covalente o iónico. Por tanto el proceso requiere los costos energéticos para la formación y ruptura de enlaces, correspondientes a las etapas de almacenamiento y liberación.

Desafortunadamente, la energía liberada en la formación o en la ruptura de enlaces no puede ser aprovechada en ambas, en el caso de que el proceso fuera reversible. Esto obliga al uso de disipadores de calor y calefactores para conseguir un uso práctico de la *quimisorción* de hidrógeno. A pesar de estas dificultades, se han podido desarrollar hidruros metálicos para el almacenamiento de hidrógeno en la industria de vehículos de transporte [52].

El cuarto método es la oxidación de metales activos para liberar el hidrógeno del agua. La utilidad de este método queda muy restringida por el elevado costo y la dificultad en el uso de metales, así como de la irreversibilidad de muchas de las reacciones.

El quinto método y uno de los más prometedores es la *fisisorción*, el cual se basa en la interacción entre las moléculas de hidrógeno. En este método la idea es utilizar la menor energía posible en los procesos de almacenamiento y liberación de H₂. Para ello es necesario conseguir un empaquetamiento muy denso de moléculas de hidrógeno en el interior del material poroso.

Se han diseñado materiales porosos estables con extraordinarias propiedades texturales, como los MOFs híbridos orgánico-inorgánicos, para la adsorción de hidrógeno. En estos MOFs la afinidad por el hidrógeno debe mejorarse para alcanzar los valores de capacidad de adsorción bajo condiciones moderadas de presión y temperatura; establecidos por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (9% en peso y 81 g/L), para ser competitivos a nivel industrial [50].

La naturaleza química de la superficie porosa (la superficie en la que el hidrógeno es adsorbido) es muy difícil de modificar de un modo sistemático. Por lo que los MOFs se postulan como una propuesta excepcional y prometedora para el diseño y síntesis de materiales porosos avanzados con superficies internas muy elevadas [53]. Además, el diseño y selección preciso de los componentes orgánicos y metálicos puede no sólo contribuir a obtener materiales con topologías específicas, sino que también a modificar sistemáticamente la naturaleza química y electrónica de la superficie del material, introduciendo funcionalidades mediante procesos pre- o post-síntesis, y promoviendo una adsorción reversible de hidrógeno molecular con energías de interacción mucho mayores que las correspondientes a la fisisorción, pero menores que las de quimisorción disociativa.

1.3.1. Avances en reactores de membrana para producción de hidrógeno

La aplicación de reactores de membrana para reacciones de deshidrogenación la propuso por primera vez el Prof. Gryaznovin a finales de los años 60s [54]. La extracción de hidrógeno a través de una membrana gruesa dio lugar a un cambio en el equilibrio de la reacción. Los reactores de membrana en las reacciones de deshidrogenación eran una curiosidad científica hasta 1996, pero con el creciente interés en el hidrógeno como posible portador de energía limpia, se enfocó la atención en el área de reactores de membrana, como sistemas de producción de hidrógeno de alta eficiencia [35].

Se han propuesto diferentes tipos de reactores para la producción de hidrógeno, como reactores dosificados de membrana de cama (PBMR), y con menor frecuencia en reactores de lecho fluido de membrana (FBMR) y en reactores de micro-membrana (MMR). Lo que se busca es disminuir el uso de calor y las limitaciones de transferencia de masa.

1.3.2. Materia prima para la producción de hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, pero solo el 0.9% está presente en la capa exterior del planeta y no está presente como molécula diatómica. El hidrógeno está asociado con el oxígeno en el agua, con el carbono en los hidrocarburos, y con ambos en materiales biológicos tales como carbohidratos, celulosa, materia lignocelulósica, lignina, etc. La cantidad de hidrógeno disponible en aguas dulces (lagos y ríos) es de 1.3×10^{13} toneladas mientras que la de hidrógeno en los océanos y mares equivale a 1.5×10^{17} toneladas.

La relación atómica H/C es de 1.66 en el petróleo, de 3.8 en gas natural y de 0.8 en el carbón; por lo cual, la cantidad de hidrógeno en los combustibles fósiles no excede las 1.11×10^{11} toneladas (20.7% dado por el petróleo, el 27% por el gas natural y el 52.3% por el carbón). En el caso del agua, por ser una molécula estable, requiere elevadas temperaturas para ser convertida a H_2 , esta energía

podría ser proporcionada por: a) una fuente química por oxidación de carbono proveniente de un hidrocarburo a CO o CO₂; b) electricidad (electrólisis del agua), y c) fotones (disociación del agua) [55].

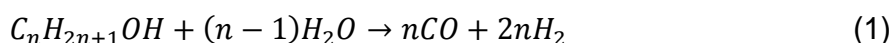
El reformado con vapor de hidrocarburos es el principal proceso para la producción de hidrógeno; el que produce mayor cantidad de hidrógeno es el reformado de metano en reactores de membrana [35]. Desde un punto de vista medio ambiental, no es un “proceso verde” ya que el carbono de los hidrocarburos es transformado a dióxido de carbono [55]. Para evitar este inconveniente, los combustibles fósiles pueden ser reemplazados por los biocombustibles como el bioetanol y el biometanol [35].

La generación de dióxido de carbono se produce también en los biocombustibles; sin embargo, éste puede ser reciclado a nuevas biomoléculas por fotosíntesis. La producción anual de biomasa en el mundo es entre 150×10^9 y 420×10^9 toneladas; considerando que ésta tiene un contenido de hidrógeno entre 5 y 7% en peso, entonces la producción anual de hidrógeno por fuentes de combustibles alternativas sería de 10×10^9 toneladas. En otras palabras, 10 años de producción de biomasa podrían ser suficientes para poder cubrir todo el contenido de hidrógeno de los combustibles fósiles [55].

El metano es una molécula muy estable, el reformado con vapor de gas natural debe llevarse a cabo a altas temperaturas entre 600°C y 700°C. Los hidrocarburos más pesados son más reactivos, sin embargo la activación de agua puede ser el paso determinante en el reformado con vapor de estos compuestos, especialmente a temperaturas más bajas (400-600°C).

El reformado de alcoholes (metanol, etanol) y el ácido acético producido a partir de biomasa ha sido investigado extensamente. Metanol, etanol y ácido acético se puede convertir (a través de reformado con vapor) en una mezcla de hidrógeno, óxidos de carbono y otros productos, como el metano, etano, etc. [35].

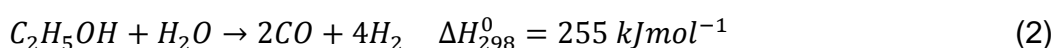
Los alcoholes son moléculas muy reactivas; en las cuales la descomposición ocurre sobre la superficie catalítica (o en fase gas), más rápido que en los hidrocarburos. Con la presencia de vapor de agua, la reacción estequiométrica de la reformación de alcoholes es:



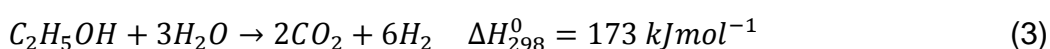
En los alcanos el metano es el más estable. Mientras que el metanol es el alcohol más reactivo, y se descompone espontáneamente a temperaturas relativamente bajas; por lo cual es considerado como un líquido de síntesis (*syngas*).

Las mezclas de etanol-vapor de agua pueden dar lugar a numerosas reacciones, siendo los más importantes:

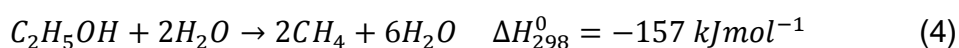
1. El reformado con vapor generando CO y H₂:



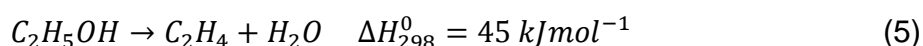
2. El reformado con vapor generando CO₂ y H₂:



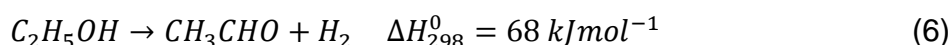
3. La hidrogenólisis a metano



4. La deshidratación de etanol a etileno



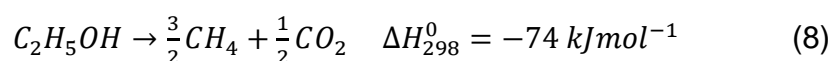
5. La deshidrogenación de etanol a acetaldehído



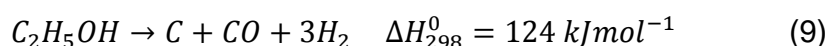
6. El craqueo de etanol a metano CO y H₂



7. El craqueo de etanol a metano y CO₂



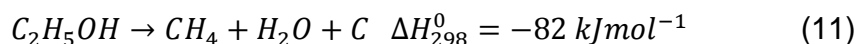
8. El craqueo a carbón, CO y H₂



9. El craqueo a carbón, agua y H₂



10. El craqueo a carbón, metano y agua



Cuando los compuestos C1 (metano, CO, CO₂, C) se forman, termodinámicamente no se favorecen las reacciones de deshidratación o deshidrogenación de etanol. Sin embargo, es posible que estas reacciones de alcoholes puedan ocurrir a temperaturas relativamente bajas en sitios ácidos, básicos o metálicos [55].

Para conocer la tendencia termodinámica de cada reacción, se realizan cálculos sin la presencia de compuestos C1. Primero se lleva a cabo la deshidrogenación (Etanol/Acetaldehído/H₂), después la reacción de deshidratación (Etanol/Etileno/H₂O) y finalmente las dos reacciones juntas. Los resultados se muestran en la Figura 11, en donde se observa que la deshidrogenación (Figura 11A) es favorecida a mayor temperatura que la deshidratación (Figura 11B), mientras que la conversión total de etanol se realiza por la deshidratación a menos de 200 °C y la deshidrogenación a 400°C.

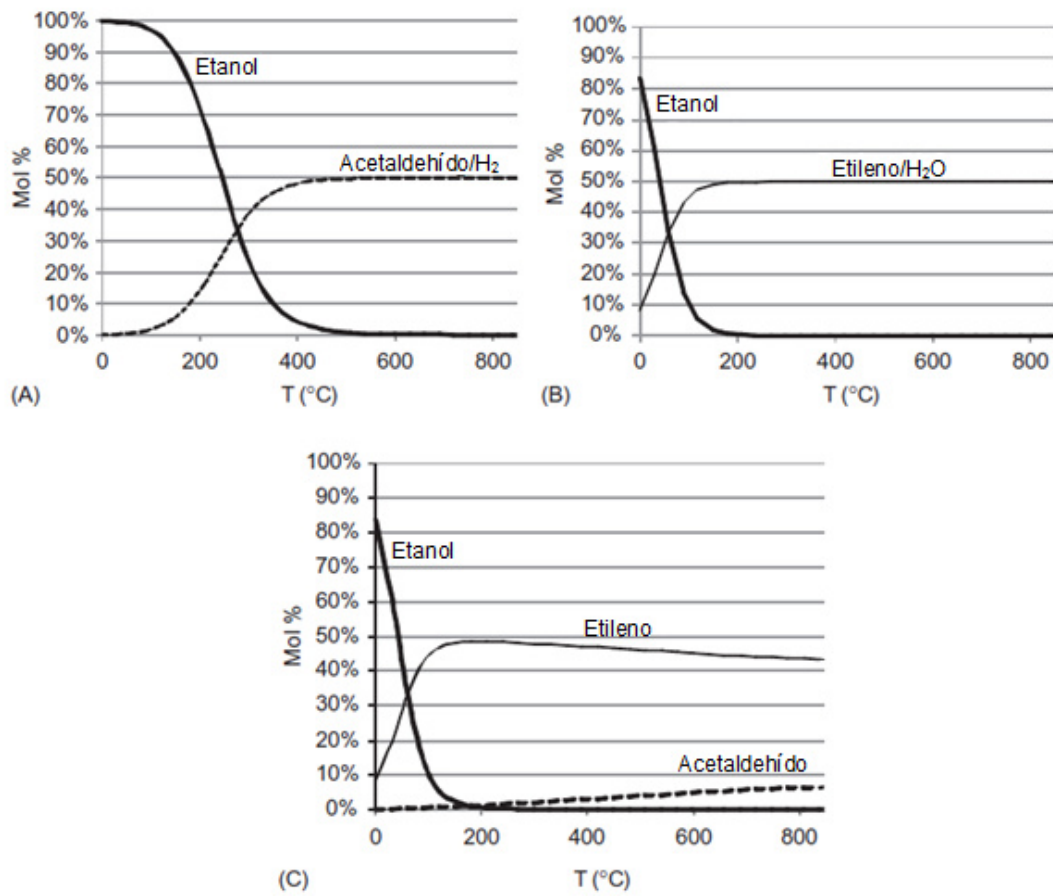


Figura 11. Composición de equilibrio en la deshidrogenación de etanol (A), en la deshidratación de etanol (B) y en ambas reacciones (C) [55]

2. Hipótesis

Las membranas de Cu-BTC producirán mayor cantidad de hidrógeno que las membranas de ZIF-8 debido a la mayor presencia de sitios vacantes; presentando ambas actividad catalítica en la deshidrogenación de etanol.

3. Objetivo

Sintetizar membranas catalíticas de cristales de Cu-BTC y ZIF-8 soportadas en α -alúmina para la producción de hidrógeno por medio de la reacción de deshidrogenación de etanol.

4. Metas

Sintetizar y caracterizar membranas catalíticas de cristales de Cu-BTC y ZIF-8 sobre soportes de α -alúmina.

Catalizar la reacción de deshidrogenación con las membranas catalíticas.

5. Metodología

5.1. Acondicionamiento del soporte de α -alúmina

En la preparación del soporte se utilizó α -alúmina hidratada, la cual se le aplicó una presión de 5 T con una prensa hidráulica, para formar un comprimido circular de 22 mm de diámetro; luego se realizó un tratamiento térmico a 800°C durante 30 horas, posteriormente se incrementó la temperatura a 1100°C por 2 horas, dejándose enfriar a temperatura ambiente.

5.2. Síntesis de cristales de Cu-BTC

Siguiendo la técnica detallada por Varela et. al. 2010 para la síntesis de cristales de Cu-BTC; primero se sintetiza la solución precursora. Se disuelven 0.875 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, al 98%), en 12 ml de agua deionizada. De forma independiente se disolvió 0.42 g de ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) (Sigma-Aldrich, al 98%), con 12 ml de etanol. Se agitan las soluciones durante 10 min y posteriormente se mezclan durante 30 minutos. La solución precursora se coloca en una autoclave de teflón de 45 ml y se calienta a 120°C durante 6 h en un horno de convección. Finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente y se obtiene como resultado una solución de cristales de Cu-BTC.

5.3. Crecimiento primario y secundario de cristales Cu-BTC en el soporte de α -alúmina

Siguiendo la técnica propuesta por Varela et al. 2010, antes de realizar el sembrado de cristales de Cu-BTC, el soporte de α -alúmina es pulido y colocado en una estufa de convección a 200°C. La solución de cristales de Cu-BTC contiene ligandos y nitrato de cobre que no reaccionan. Ésta fue goteada con el uso de una pipeta en la superficie del soporte a 200°C hasta que la superficie estuviera completamente cubierta. El soporte fue mantenido en la estufa por 15 min. para asegurar que el disolvente se evapore por completo, después se lleva a un baño ultrasónico en etanol durante 10 s y se repite este procedimiento seis veces.

Para preparar la solución precursora para el segundo crecimiento de Cu-BTC se disolvió 0.88g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, al 98%), en 24 ml de agua deionizada y por separado 0.42g de ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) (Sigma-Aldrich, al 98%), con 24 ml de etanol. Se mezclaron las dos soluciones y se colocaron en una autoclave con el soporte proveniente del crecimiento primario a una temperatura de 120°C por 6 horas, al término de este tiempo la membrana se lava con etanol y se deja secar en una estufa a 40°C.

5.4. Síntesis de ZIF-8

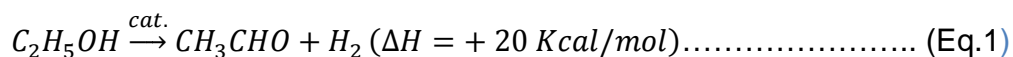
La síntesis del ZIF-8 se realizó mediante una modificación en la superficie del soporte de α -alúmina, seguido de una síntesis *in situ* solvotermal [56]. La solución del ligando fue realizada disolviendo 3.62g de 2-metilimidazol en 50 ml de metanol y agitando durante 20 min a temperatura ambiente. Un soporte de α -alúmina pulido fue secado en una estufa de convección a 200°C por 2 horas, posterior a este tiempo la solución del ligando fue goteada en la superficie caliente del soporte y manteniéndolo por 15 minutos en la estufa a 200°C para eliminar el metanol; pasado este tiempo el soporte se sacó de la estufa y se llevó a un baño ultrasónico durante 30s y se colocó nuevamente en la estufa, este proceso se realizó seis veces hasta que la superficie del soporte tuviera un color café oscuro.

Para el crecimiento de la membrana en el soporte modificado de α -alúmina, primeramente se disuelven 0.25 g de formiato de sodio NaCOOH (Sigma-Aldrich, al 95%), 0.30 g de 2-metilimidazol (Sigma-Aldrich, al 99%), y 0.34 g de nitrato de zinc hexahidratado, $\text{ZnNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, al 98%), en 40 ml de metanol (Sigma-Aldrich, al 99%); finalmente se ingresa el soporte con la superficie previamente modificada a un autoclave de 45 ml con la solución precursora a una temperatura de 120°C durante 4 horas, posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se retira la membrana de la autoclave, el soporte se lava con etanol y se deja secar a temperatura ambiente.

5.5. Producción de hidrógeno mediante la reacción de deshidrogenación de etanol.

Se coloca la membrana de Cu-BTC en una celda hermética a 150°C, donde se introduce una corriente de entrada de etanol a 70°C (abajo) y en la corriente de salida (arriba) se obtienen los productos de la reacción de deshidrogenación (Eq.1), estos se evalúan mediante espectroscopia de infrarrojo/ATR, para determinar la presencia de acetaldehído en los productos.

El acetaldehído se puede obtener por deshidrogenación catalítica de etanol.



5.6. Caracterización

El análisis de la morfología y la composición superficial de membranas de Cu-BTC y de ZIF-8 se realiza mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés); mientras que el análisis de la fase de los cristales mediante difracción de rayos X de polvos (XPRD, por sus siglas en inglés).

Para determinar el área superficial de los cristales y de las membranas de Cu-BTC y de ZIF-8 se utiliza el método denominado BET. Mientras que la detección de los productos de la reacción de deshidrogenación se evalúa mediante espectroscopia de infrarrojo.

- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío; en modalidad de bajo vacío, cuenta con detector de electrones retrodispersos, resolución máxima de 3 nm. Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca OXFORD, con resolución de 137 eV.

- Cámara de *sputtering* marca DENTON con recubridor de oro y de grafito, sistema de vacío con aire de 30 a 1000 mtorr, con capacidad para 8 muestras.
- Difracción de Rayos X (DRX), Difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de CuK α , y detector Linxeye. El equipo tiene capacidad para determinar el tamaño de cristal.
- Autosorb-iQ-C/C-XR esta versión del iQ está preparada para llevar a cabo experimentos de fisorción, esta unidad posee capacidad de flujo para experimentos y para de-gasificación. Las herramientas permiten correr experimentos rápidos para medición de superficie y porosidad. La versión XR incluye un transductor de presión de 0.10 torr para experimentos de fisorción utilizando presiones ultra bajas ($10E-8 P/P_0$).
- La espectroscopia de infrarrojo nos permite identificar los grupos presentes en la muestra; se empleó un espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker, con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante. Con el cual se puede obtener espectros en la región del infrarrojo entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .
- Equipo de Permeación. Este equipo consiste en una celda hermética conectado a una serie de gases como N $_2$ y CO $_2$. (ver detalles Anexos).

6. Resultados

6.1. Carta de envío

Journal of Porous Materials

HKUST-1 and ZIF-8 membranes for hydrogen production: structural, thermal and catalytic properties
--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JOPO-D-15-00528
Full Title:	HKUST-1 and ZIF-8 membranes for hydrogen production: structural, thermal and catalytic properties
Article Type:	Manuscript
Keywords:	Metal Organic Framework; HKUST-1; ZIF-8; Membrane; Hydrogen; Ethanol.
Corresponding Author:	VICTOR VARELA GUERRERO, Ph. D. TOLUCA, MEXICO MEXICO
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	JUAN EDUARDO RODRÍGUEZ GÓMEZ, BACHELOR
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	JUAN EDUARDO RODRÍGUEZ GÓMEZ, BACHELOR YOSIRINE QUETZALLI SILVA REYNOSO OSCAR OLEA MEJIA GONZALO MARTÍNEZ-BARRERA VICTOR VARELA GUERRERO
Order of Authors Secondary Information:	
Funding Information:	
Suggested Reviewers:	Jeong Hae-Kwon jeong@chemall.tamu.edu I suggest this person because he works with similar type of material Daniel F. Shantz shantz@mail.che.tamu.edu I suggest this person because he has knowledge about this topic Michael Tsapatsis tsapa001@umn.edu I suggest this person because he works with similar type of material Joaquin Coronas coronas@unizar.es I suggest this person because he works with similar type of material

6.2 Artículo enviado

HKUST-1 and ZIF-8 membranes for hydrogen production: structural, thermal and catalytic properties.

Juan Eduardo Rodríguez-Gómez¹, Yosirine Quetzalli Silva-Reynoso¹, Oscar Olea-Mejía², Gonzalo Martínez-Barrera³, Victor Varela-Guerrero^{2*}

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan esq. Paseo Colón s/n Toluca, Estado de México, C.P. 50120, México. ²Centro Conjunto en Química Sustentable UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Atacomulco km 14.5 Toluca, Estado de México, C.P. 50200, México. ³Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atacomulco, San Cayetano 50200, México; gonzomartinez02@yahoo.com.mx

* Corresponding author after publication, vvarelag@uaemex.mx

Abstract

Nowadays, hydrogen is considered a clean and high-efficient energy carrier, which can be used for fuel cell systems. In this work, structural, thermal and catalytic properties of HKUST-1 and ZIF-8 membranes were studied. Significant improvements of the intergrown through surface modification procedure were observed. Moreover, their crystalline structures were analyzed by powder X-ray diffraction. The crystal sizes of the HKUST-1 and ZIF-8 membranes were 25 μm and 15 μm , respectively. Nitrogen adsorption show isotherms Type-I for both membranes; resulting a BET specific surface area of 500 m^2g^{-1} (HKUST-1) and 1274 m^2g^{-1} (ZIF-8). High thermal stability for both membranes was observed according to the TGA analysis. Finally, membranes were used in the dehydrogenation reaction of ethanol at 150°C, having catalytic activity, as shown by infrared analysis.

Key words: Metal Organic Framework, HKUST-1, ZIF-8, Membrane, Hydrogen, Ethanol.

Introduction

The metal-organic frameworks (MOFs) are a class of porous or crystalline materials¹, comprised of organized organic linkers and metal cations². They exhibit high surface area³, extensively used for adsorption industry, separation, catalysis, magnetism, sensing and drug delivery^{2, 4}. The most extensively studied is HKUST-1, a nanoporous crystalline material constructed from paddle wheel-coordinated (Cu²⁺)₂ nodes and 1,3,5-benzene tricarboxylate (BTC) linkers^{4b}. HKUST-1 has shown surface areas between 692 m²/g and 965m²/g⁵.

We also focus on a sub-family of MOFs known as ZIFs which consist of metal nodes⁶ (usually Zn or Co) connected to imidazole (or its derivative) linkers. The typical structures of ZIFs are similar to zeolites, where Zn²⁺ or Co²⁺ ions play the role of Si and the imidazolate anions form bridges that replace the role of oxygen in zeolites, with the metal–imidazole–metal (namely M–Im–M) angle of ~145° (close to the T–O–T angle found in zeolites)⁷. For example ZIF-8 composed of Zn and 2-methylimidazole ligands, forming the sodalite (SOD) zeolite structure with large cavities (11.6 Å) and small pore apertures (3.4 Å)⁸. ZIF-8 has demonstrated high surface areas 1810m²/g⁶ by Samiran Bhattacharjee *et al.*⁹, as it seen in the Table 1, where surface area values depend of the synthesis conditions and the used solvent.

Table 1. Textural properties measured by different synthesis' methods⁹.

Synthesis conditions			Textural property	
Solvent	Temperature (°C)	Time (h)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{pore} (cm ³ g ⁻¹)
DMF	140	24	1947	0.66
Methanol	25	1	1710	0.58
Methanol	25	24	1264	0.51
Methanol	70	0.25	1653	0.77
Methanol	90	6	1839	0.74
Water	25	0.08	1079	0.31
Water	25	0.50	935	0.64

As porous materials, MOFs may also find applications in heterogeneous catalysis¹⁰. The pores of MOFs can be tight in an orderly way and hence optimized for a specific catalytic application^{2, 11}.

In MOFs the metal center simultaneously acts as a structural building unit and a Lewis acid site used in catalysis¹². One of their greatest advantages is that all active sites are identical¹¹. For example the HKUST-1 has been used in various reactions: aldehyde cyanosilylation, α -pinene, oxide isomerization, citronellal cyclization^{10, 12}. On the other hand ZIF-8 contains Lewis acid Zn^{2+} and nitrogen base moieties, that are Brønsted base sites, which can act as the catalytic sites for various organic transformations⁹.

In recent times, the importance of hydrogen fuel has been recognized due to the extensive use of fossil fuels, which has accelerated their depletion and contribute to produce harmful oxides of carbon, nitrogen, sulphur, etc. which are responsible for a negative environmental impact¹³.

Hydrogen is considered a clean and high efficient energy carrier that can be used for fuel cell systems, metallurgical, chemical, petrochemical, pharmaceutical, and textile industries and raw chemical materials such as ammonia, methanol, and hydrogen peroxide and other process in order to reduce emissions of pollutants into the environment¹⁴.

For such reasons to find materials that can be used to produce hydrogen is very important, in this work membranes of HKUST-1 and ZIF-8 were synthesized and used as catalytic membranes for hydrogen production.

Experimental

Chemicals

Copper(II) nitrate hydrate ($(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, 99.99%, Sigma-Aldrich) and zinc nitrate hexahydrate ($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 98%, Sigma-Aldrich) were used as metal sources. Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (Trimesic Acid, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$, 95%, Sigma-Aldrich, hereafter BTC) and 2-methylimidazole ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 99%, Sigma-Aldrich) were used as ligands, sodium formate (CHNaO_2 , >99%, Sigma-Aldrich). Methanol (CH_4O , 99.95%) was purchased from J.T. Baker and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 96%, Hycel). All purchased chemicals were used without further purification.

Preparation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports

Homemade disk-type $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports (22 mm diameter and 2 mm thickness) were prepared by molding $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder (99.7%, Sigma-Aldrich, 10 μm) and sintering at 800°C for 30 h and 1100°C for 2 h according by the recipe from Lai *et al*¹⁵. One side of the sintered supports were polished using SiC sandpaper (Buehler, grit size P1500) until no scratch was observed. Subsequently the supports were dried in a conventional oven at 200°C for 2 h before use.

Preparation of HKUST-1 membrane

HKUST-1 membrane was synthesized by secondary growth method, described by Guerrero *et al*¹⁶. First HKUST-1 seed crystals were prepared, in a standard synthesis of HKUST-1 crystal, 0.875 g (3.6 mmol) of copper(II) nitrate hydrate was dissolved in 12 ml of deionized water (solution A) and 0.42g (2.0 mmol) of BTC in 12 ml of ethanol (solution B). The solutions A and B were mixed and stirred for 30 min. The solution (A+B) was then poured in a Teflon®-lined autoclave and heated at 120°C for 6 h in an oven. The autoclave was cooled down to room temperature. The resulting solution containing HKUST-1 crystals (solution C) was stored for seeding.

The solution C was dropped on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports preheated at 200°C in an oven, until the support surface was completely covered. To make sure the solvent was

evaporated completely, the supports were kept inside the oven for 15 min, the solution C was dropped again (three times more). Then the seeded supports were washed with ethanol and sonicated for 1 min to remove crystals loosely attached to the supports. This method was repeated 3 times until the support surface displays a uniformly greenish color.

The support was vertically placed with the seeded surface down on a homemade Teflon holder and placed in an autoclave with two different solutions, 0.44g of copper(II) nitrate hydrate was dissolved in 12 ml of deionized water (solution A) and 0.21g of BTC in 12 ml of ethanol (solution B). This process helps the growth of the HKUST-1 seed crystals. The autoclave with the support and solution (A+B) was heated at 120°C for 6 h in an oven, after this time the autoclave was slowly cooled down at a rate of 1°C min⁻¹ until 60°C followed by naturally cooling to room temperature outside the oven. Finally the membrane was washed with deionized water. The membrane was dried in an oven for 3 days at 40°C in saturated conditions.

Preparation of ZIF-8 membrane

In the case of ZIF-8 membrane, surface modification procedure by Guerrero *et al*¹⁷ was followed, including the addition of sodium formate to the synthesis solution. Ligand solution was synthesized by adding 1.81 g of 2-methylimidazole in 25ml of methanol, followed by stirring for 20 min at room temperature. The alumina support was kept in an oven at 200°C, while the ligand solution was dropped on the surface of the support until it was saturated. Then the oven was immediately closed and the support was allowed to dry for 20 min. After this time the support was sonicated in methanol for about 30 s and the disk was returned to the oven. The method was repeated until the color of the support changed to dark brown.

The synthesis solution, 0.365 g of zinc nitrate hexahydrate, was dissolved in 20 ml of methanol (solution 1); while 0.4 g of 2-methylimidazole with 0.25g of sodium formate were dissolved in 20 ml of methanol (solution 2). Each solution was stirred

for 20 min at room temperature. Then the modified support on a Teflon holder was immersed in the synthesis solution (solution 1+2) in an autoclave at 120°C for 4 h. The autoclave was removed from the oven and allowed to cooling at room temperature. After it was cooled, the membrane was washed with methanol and dried at 20°C for 1 day.

Characterization

HKUST-1 and ZIF-8 were characterized by PXRD, the patterns were measured using a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer with CuK α radiation. The size and morphology of the crystals and the HKUST-1 and ZIF-8 membranes were analyzed by SEM in a JEOL JSM- 6510LV, previously they were pre-coated with a thin gold film. The TGA analysis was performed under a nitrogen atmosphere from 25 to 550°C for HKUST-1 membrane and in the range from 25 to 900°C for ZIF-8 membrane, with a heating rate of 10°C/min using a thermogravimetric analyzer Netzsch STA 449 F3 Jupiter. The N₂ adsorption experiment was performed by Autosorb-iQ, the crystals of HKUST-1 and ZIF-8 were dried in an oven at 40°C overnight, and then evacuated at 150°C for 24h. Identification of the dehydrogenation reaction products as well as organic functional groups was carried out by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) in a Bruker Tensor 27.

Results and discussions

Figure 1 displays images of the HKUST-1 membrane; which is well intergrown (Figure 1(a) and Figure 1(b)); whose crystal sizes are about 20 μm (Figure 1(b)) and thickness of about 25 μm (Figure 1(c)). As it seen in Figure 1, control of drying process is very important in order to prevent the formation of cracks in the crystals and in the membrane. The advantages of the secondary growth method were discussed by Varela *et al*⁶.

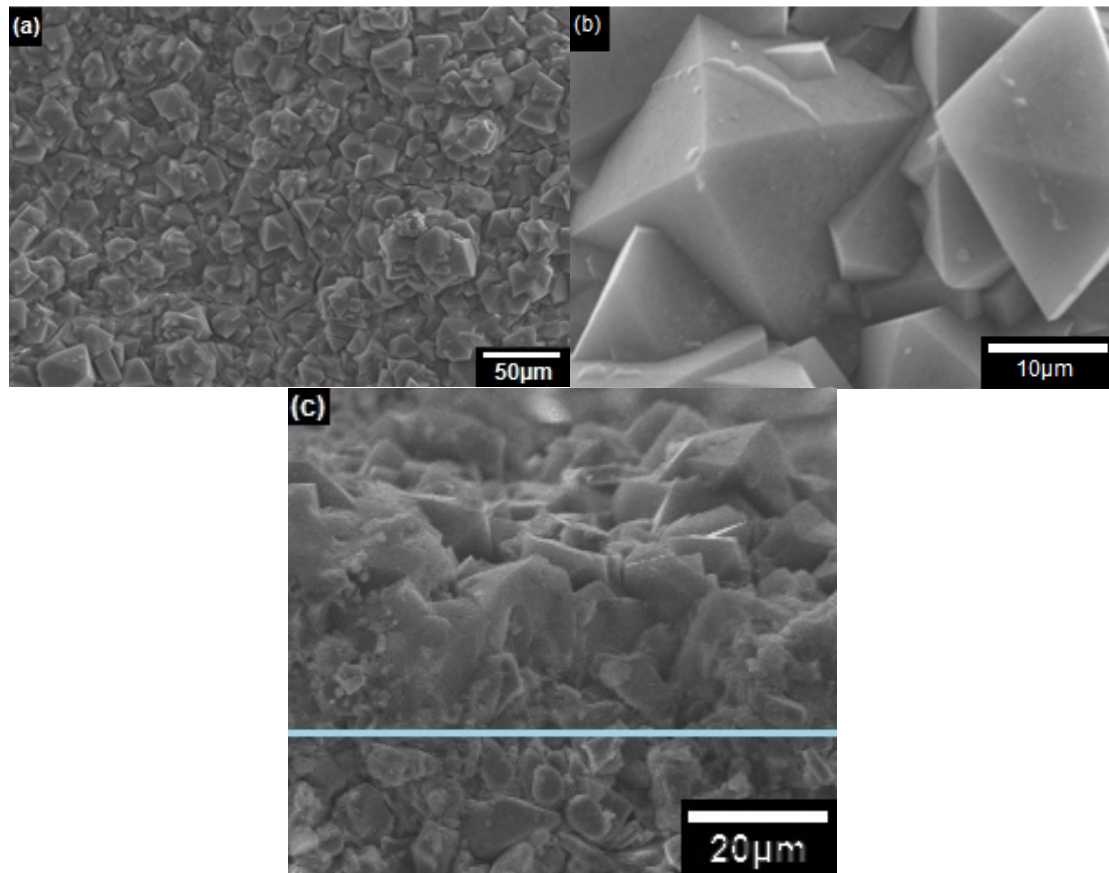


Figure 1. SEM images of HKUST-1 membranes: (a) Top view, (b) Well-intergrown, (c) Cross-section.

Figure 2 compares XRD patterns of HKUST-1 membrane on α - Al_2O_3 supports with the simulated powder diffraction pattern. The HKUST-1 membrane pattern shows well-defined diffraction patterns and confirms the crystalline phase (face-center cubic, space group; Fm-3m)^{5a}.

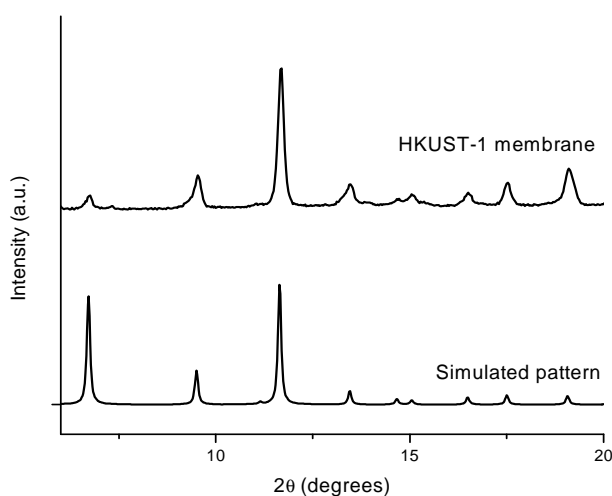


Figure 2. X-Ray diffraction pattern of HKUST-1 membrane compared to the simulated pattern.

HKUST-1 is a MOF that can easily coordinate with water molecules due to hydrophilic character¹⁸. Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed on powder samples to determine the amount of water contained in the structure of the MOF as well as verify their thermal stability. Figure 3 shows the thermal behavior of the sample when subjected to heating from 25°C to 400°C with preheating at 120°C for 30 min with a heating rate of 10°C min⁻¹ in nitrogen atmosphere. By performing this prior process, Figure 3 shows that between 120°C and 290°C there is a loss of about 9% because it still contains water in the structure. Moreover, HKUST-1 shows high thermal stability between 290°C and 340°C because non-significant loss is observed.

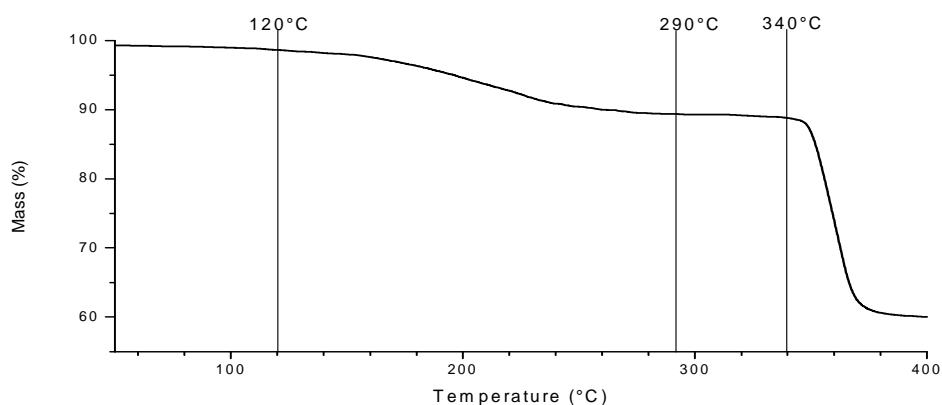


Figure 3. Thermal gravimetric analysis of the HKUST-1 partially dried for 3 days at 40°C under nearly saturated condition.

HKUST-1 membrane showed the type-I nitrogen adsorption isotherm (Figure 4)¹⁹. According to the IUPAC classification for microporous frameworks, the total pore volume $V_{N_2} = 0.27 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$ was calculated at $p/p_0 = 0.9$ from nitrogen adsorption isotherm at 77 K. The lower pore volumes could be due either to the destruction of the frameworks¹⁸ or the time of degasification, which was not enough; because water molecules were inside the pore when the physisorption test was performed at 77 K. The surface area ($S_A \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} = 500$) was calculated from multi-point BET in the range of $p/p_0 = 0.05$ to 0.3 from nitrogen adsorption isotherm.

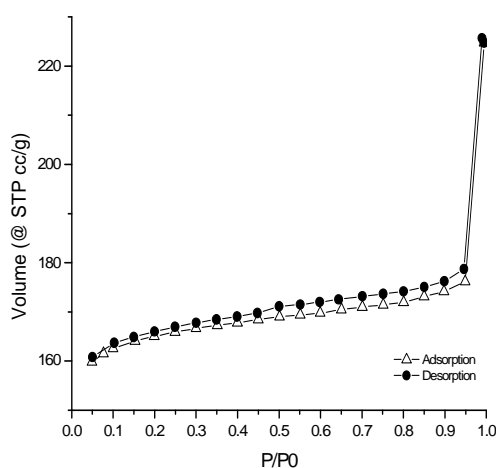


Figure 4. Nitrogen physisorption isotherm of HKUST-1 at 77 K.

Figure 5 shows SEM images of ZIF-8. The crystals of the membrane are intergrown with average size crystals about $15\mu\text{m}$ (Figure 5(a)). Moreover, crystals on the surface show some agglomerations due to the influence of zinc source; such behavior is discussed by Varela *et al*¹⁶ and recently by Hyuk Teak *et al*²⁰. The crystals show a rhombic dodecahedron shape, which is common for ZIF-8 morphology (Figures 5(a) and 5(b)), and reported by some different research groups²¹. Continuous thickness of $15\mu\text{m}$ for ZIF-8 membrane is observed (Figures 5(c) and 5(d)).

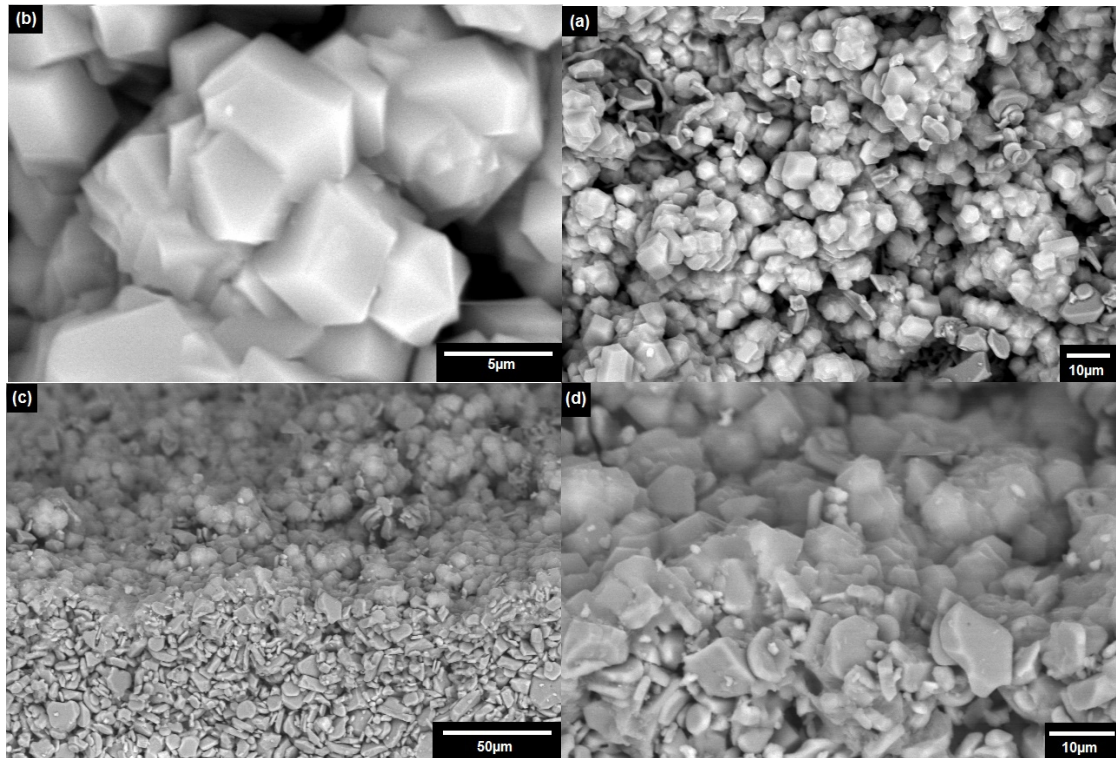


Figure 5. SEM images of ZIF-8 membranes: crystals (a) and (b), cross section (c) and (d).

Figure 6 compares XRD patterns of ZIF-8 membrane on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports with the simulated powder diffraction pattern. The ZIF-8 membrane pattern synthesized in this work shows good crystallinity and confirms the crystal structure (SOD-type typical of ZIFs²²).

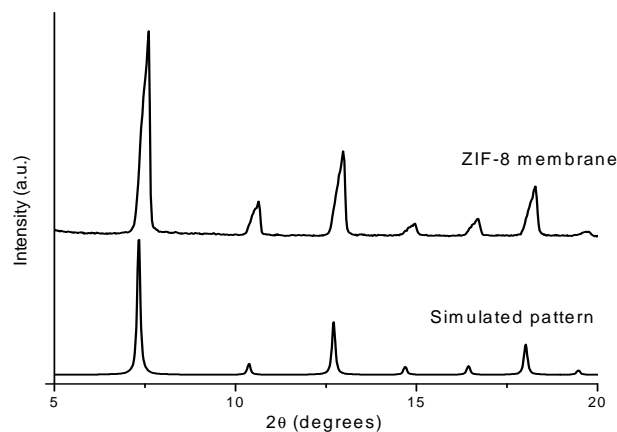


Figure 6: XRD pattern of ZIF-8 membrane compared to simulated ZIF-8 pattern.

Thermal behavior of ZIF-8 membranes is shown in Figure 7, covering temperatures from 25°C to 900°C with a heating rate of 10°C min⁻¹ in nitrogen atmosphere. ZIF-8 powder display 12% of mass loss at 140°C, due mainly to volatility of methanol that is still inside the pores because the solvent leave the framework very slow and beside the ZIF-1 is high porous. Moreover, high thermal stability is shown between 140°C and 450°C without any significant loss.

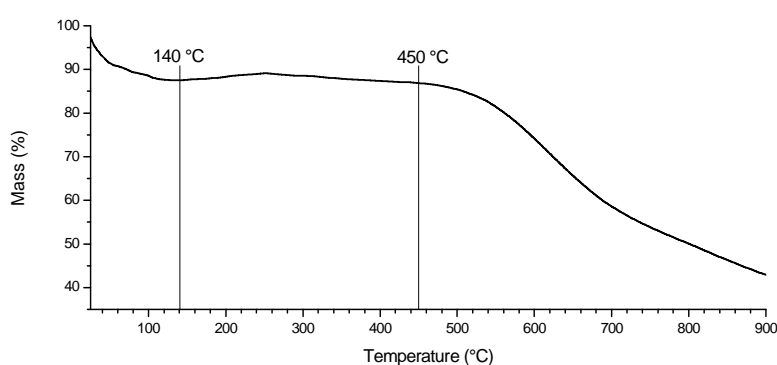


Figure 7. Thermal gravimetric analysis of ZIF-8 powder

Microporosity of ZIF-8 was validated by BET sorption isotherm measured at 77 K by using nitrogen. ZIF-8 exhibits a typical type I isotherm with 1274 m²g⁻¹ of surface area (calculated at p/p₀ = 0.01 to 0.3), and a micropore volume of 0.661 cm³g⁻¹ (calculated at p/p₀ = 0.9)(Figure 8). Also the surface area measured by Langmuir was 1855 m²g⁻¹ (calculated at p/p₀ = 0.01 to 0.3). These values are according to reported by Samiran Bhattacharjee *et al.*⁹, as it seen in the Table 1, where surface area values depend of the synthesis conditions and the used solvent. The method of synthesis done has some advantages as cheap solvent and less amount of sodium formate.

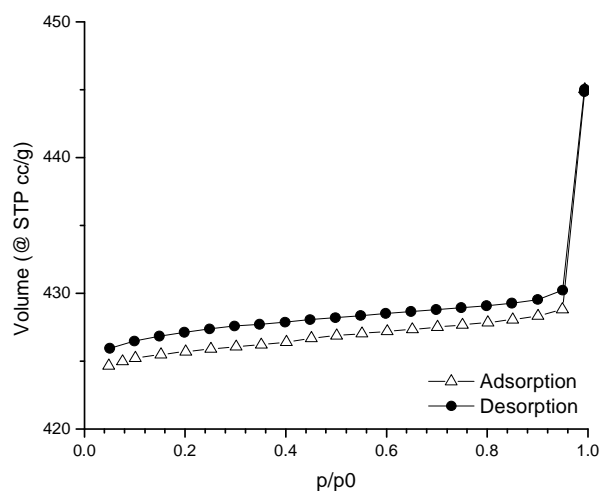


Figure. 8. Nitrogen physisorption isotherm of ZIF-8 at 77 K.

Catalysis test

The catalytic test was performed in a homemade device, Figure 9. The membranes were placed in a cell at 150°C, a flow of ethanol preheated at 75°C was passed through the membrane. The hydrogen obtained was bubbled in a container with deionized water, which was analyzed by infrared spectroscopy.

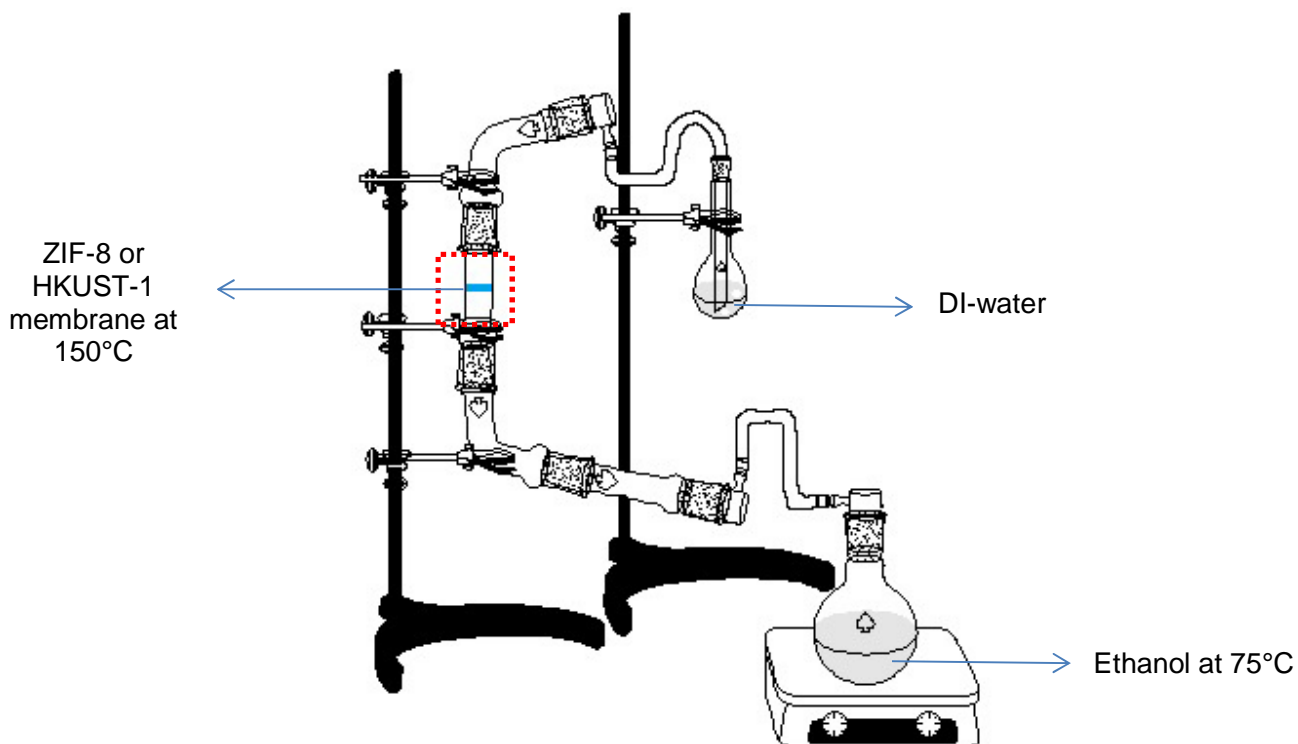


Figure 9. Experimental design for production of hydrogen.

The infrared spectrum of such water and their molecular vibrations are shown in Figure 10 and Table 2. The most important peaks are at: a) 1742 cm^{-1} , corresponding to stretch mode of the carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) of saturated aliphatic aldehydes; and b) 2916 cm^{-1} and 2848 cm^{-1} for the stretch mode of ($\text{O}=\text{C}-\text{H}$) group, corresponding to acetaldehyde (generated in the reaction); c) 3310 cm^{-1} for the stretch mode of ($\text{O}-\text{H}$) group, corresponding to water or the ethanol.

Table 2. Infrared bands of produced water.

Band (cm^{-1})	Assignment
3310	ν ($\text{O}-\text{H}$)
2916	($\text{O}=\text{C}-\text{H}$)
2848	($\text{O}=\text{C}-\text{H}$)

1742	ν (C=O)
1370	ν (α -CH ₃)
1220	ν (C–O)

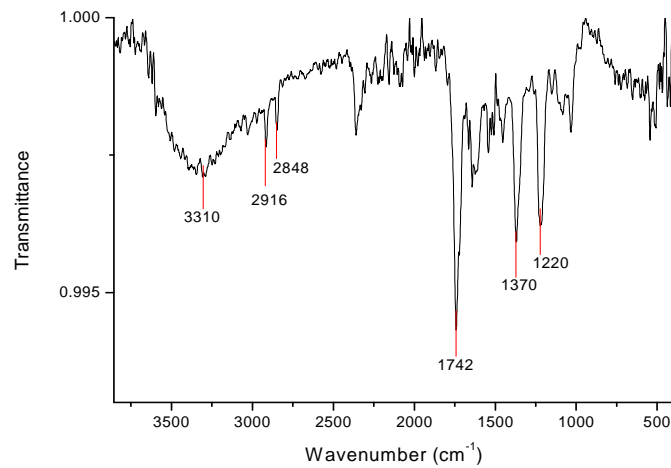


Figure 10: IR spectral of the products obtained by the HKUST membrane

Infrared results of the ZIF-8 membrane shows the presence of deionized water at 3318 cm^{-1} assigned to (O–H) stretching group; as well as two peaks: a) at 1636 cm^{-1} for the scissors-bending mode of (O–H–O) group; and c) at 2120 cm^{-1} result of coupling of the scissors-bending and a broad liberation band in the near-infrared²³ (Figure 11).

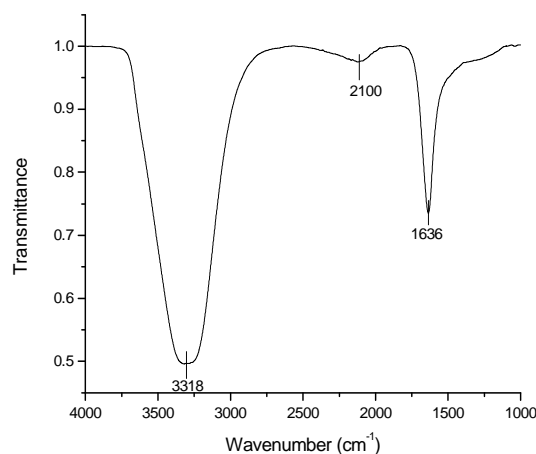


Figure 11. IR spectrum of the products obtained by ZIF-8 membrane.

Higher amount of hydrogen is produced by HKUST-1 membrane than those of the ZIF-8 membrane; which is observed by the presence of acetaldehyde. Such high production is due to the adequate pore sizes; the acetaldehyde has a diameter of 3.81\AA ²⁴, higher than that of the ZIF-8 membrane, namely 3.4\AA ; but lower than that of the HKUST-1 (9\AA). Then, the acetaldehyde can pass through HKUST-1 membrane, and in consequence the amount of acetaldehyde produced by the membrane HKUST-1 is greater; this is detected by infrared spectroscopy.

Conclusions

In the present work membranes HKUST-1 and ZIF-8 membranes were synthesized, having thickness of $25\ \mu\text{m}$ and $15\ \mu\text{m}$ and surface areas of $500\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ and $1274\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ respectively. The phases were confirmed by X-ray diffraction analysis; moreover high thermal stability in the range of 120°C to 440°C was observed. Such results allow determining the temperature of the dehydrogenation reaction, 150°C . Production of high amount of hydrogen and acetaldehyde was detected by HKUST-1 membrane. Moreover, MOFs can reduce the reaction temperature unlike to other reactions carried out at higher temperatures and pressures. Also we can reduce the time and the amount of catalyst. Therefore, the production cost also will decrease.

References

1. (a) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34* (4), 319-330; (b) Llabres i Xamena, F. X.; Gascon, J., Chapter 1 Introduction. In *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, England: The Royal Society of Chemistry: 2013; pp 1-5.
2. Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R., Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **2014**, *B70*, 3-10.
3. (a) Küsgens P; Rose M; Senkovska I; Fröde H; Henschel A; Siegle S; S., K., Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *120* (3), 325 -330; (b) Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M., Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 673-674.
4. (a) Lin, X.; Champness, N.; Schröder, M., Hydrogen, Methane and Carbon Dioxide Adsorption in Metal-Organic Framework Materials. In *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, Schröder, M., Ed. Berlin-Heidelberg Springer Alemania 2010; Vol. 293, pp 35-76; (b) Jeong, N.; Samanta, B.; Lee, C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., Coordination-chemistry control of proton conductivity in the iconic metal-organic framework material HKUST-1. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *134* (1), 51-54.
5. (a) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P.; Orpen, A. G.; Williams, I. D., A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA) ₂ (H₂O) ₃] n. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148-1150; (b) Min Wang, Q.; Shen, D.; Bülow, M.; Ling Lau, M.; Deng, S.; Fitch, F. R.; Lemcoff, N. O.; Semanscin, J., Metal-organic molecular sieve for gas separation and purification. *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *55* (2), 217-230.
6. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability

of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103* (27), 10186-10191.

7. Binling, C.; Zhuxian, Y.; Yanqiu, Z.; Yongde, X., Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (40), 16811-16831.

8. Hyuk Taek, K.; Hae-Kwon, J., In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (29), 10763–10768.

9. Samiran, B.; Min-Seok, J.; Hee-Jin, K.; Wha-Seung, A., Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications. *Catalysis Surveys from Asia* **2014**, *18* (4), 101-127.

10. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T., Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1450-1459.

11. Luc, A.; Etienne, S.; Hilde, P.; Frédéric, T.-S.; Pierre, A. J.; Dirk, E. D. V., Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzen-1,3,5-tricarboxylate). *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12* (28), 7353-7363.

12. Juncong, J.; Omar, M. Y., Brønsted Acidity in Metal–Organic Frameworks. *Chemical reviews* **2015**, *115* (14), 6966–6997.

13. (a) Bion, N.; Epron, F.; Duprez, D., Bioethanol reforming for H₂ production. A comparison with hydrocarbon reforming. *Catalysis* **2010**, *22*, 1-55; (b) Dutta, S., A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 1148-1156.

14. (a) Ockwig, N. W.; Nenoff, T. M., Membranes for hydrogen separation. *Chemical reviews* **2007**, *107* (10), 4078-4110; (b) Hou, T.; Zhang, S.; Chen, Y.; Wang, D.; Cai, W., Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. *Renewable and Sustainable* **2015**, *44*, 132-148.

15. Lai, Z.; Tsapatsis, M.; Nicolich, J. P., Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14* (7), 716-729.
16. Guerrero, V. V.; Yoo, Y.; McCarthy, M. C.; Jeong, H.-K., HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (19), 3938-3943.
17. McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K., Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructures. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14636-14641.
18. Pia, K.; Marcus, R.; Irena, S.; Heidrun, F.; Antje, H.; Sven, S.; Stefan, K., Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *120* (3), 325330.
19. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B., Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 207-219.
20. Hyuk Taek, K.; Hae-Kwon, J., Improving propylene/propane separation performance of Zeolitic-Imidazolate framework ZIF-8 Membranes. *Chemical Engineering Science* **2015**, *124*, 20-26.
21. Cravillon, J.; Schröder, C. A.; Bux, H.; Rothkirch, A.; Caro, J., Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy. *CrystEngComm* **2012**, *14* (2), 492-498.
22. Kida, K.; Okita, M.; Fujita, K.; Tanaka, S.; Miyake, Y., Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. *CrystEngComm* **2013**, *15* (9), 1794-1801.
23. Mojet, B. L.; Ebbesen, S. D.; Lefferts, L., Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (12), 43-46.
24. El-Sayed, Y.; Bandosz, T. J., Acetaldehyde adsorption on activated carbons. *Fuel Chemistry Division Preprints* **2002**, *47* (2), 464-465.

6.3. Discusión general

Los resultados obtenidos en la presente Tesis precisan en la obtención de membranas de Cu-BTC y ZIF-8 mediante el método de crecimiento secundario y funcionalización del soporte respectivamente. Cabe mencionar que en el caso del ZIF-8 se disminuyó la cantidad de formiato de sodio adicionado a la solución de síntesis de los cristales porque estábamos teniendo una nucleación demasiado rápida y no estábamos formando una membrana, con esta modificación se logró desarrollar una membrana integrada. Para el caso del Cu-BTC la modificación más importante fue la implementación de una rampa de enfriamiento antes de sacar la autoclave del horno esto para evitar fracturas en la membrana y finalmente la membrana se sacó de la autoclave y se dejó secar a 40°C.

Se logró caracterizar las membranas de Cu-BTC y ZIF-8 mediante difracción de rayos X de polvos evidenciando las estructuras cristalinas comparando los resultados con sus respectivos difractogramas simulados.

La morfología se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, en las micrografías se observan cristales de Cu-BTC de alrededor de 20µm los cuales presentan forma octaédrica y un espesor de la membrana de 25µm. Para el ZIF-8 se obtuvieron cristales de entre 1-5µm con forma de rombododecaedro y un espesor de la membrana de 10µm.

El análisis de TGA indica que el Cu-BTC se comienza a descomponer a partir de los 340°C pero existe una pérdida cercana a los 9% en un intervalo de 120°C y 290°C esto es debido a que aún en la estructura del Cu-BTC están presentes moléculas de agua. Por otro lado el ZIF-8 presenta buena estabilidad térmica, existe una pérdida de masa entre 25-140°C la cual corresponde al disolvente y al agua que pueda tener, en este caso el ZIF-8 se empieza a descomponer después de los 450°C, donde comienza la descomposición de la red. Esto indica que el ZIF-8 presenta una mayor estabilidad térmica que el Cu-BTC.

Finalmente se realizó el análisis de fisisorción, en donde el Cu-BTC y el ZIF-8 muestran una isoterma tipo I que es característica de los materiales microporosos,

mediante el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) se obtuvo un área superficial de 500 m²/g y 1274m²/g respectivamente, estos valores se encuentra dentro del rango esperado.

Se comprobó mediante pruebas de permeabilidad que las membranas de Cu-BTC y ZIF-8 no presentan fracturas, estas pruebas están detalladas en la sección de anexos.

En relación a la prueba catalítica de las membranas de Cu-BTC y ZIF-8, se realizaron tres pruebas para cada membrana, siendo los resultados los mismos que se mostraron en la sección de resultados. Previo a la prueba catalítica se mantuvieron las membranas de Cu-BTC y ZIF-8 a 150°C durante una hora para poder activar el catalizador es decir eliminar la cantidad de agua que tiene presente en la red para posteriormente hacer pasar el etanol.

Con estos resultados nos podemos dar cuenta que empleando membranas de Cu-BTC y ZIF-8 podemos producir H₂ de una manera continua y reduciendo la temperatura de operación a 150°C, es un gran paso en el desarrollo de membranas para producción de combustibles alternativos sin embargo en un futuro se tiene que cuantificar la producción de hidrógeno.

7. Conclusiones

En esta investigación se sintetizaron membranas de Cu-BTC y ZIF-8 integradas sobre soportes de α -alúmina. Se lograron disminuir los defectos en la membrana, se logró identificar la estructura de los cristales, así como determinar la estabilidad térmica y la topología y tamaño de los cristales y las membranas. Se desarrolló un método para la producción de hidrógeno mediante la reacción de deshidrogenación de etanol. Los resultados muestran la producción de acetaldehído por la reacción de deshidrogenación para la membrana de Cu-BTC, lo cual no acontece para la membrana de ZIF-8. Esto debido al tamaño de poro, ya que el acetaldehído tiene un diámetro de 3.81Å [57], mayor que el tamaño de poro de la membrana ZIF-8 de 3.40Å, pero menor que la de la Cu-BTC (9 Å). Por lo tanto, el acetaldehído puede pasar a través de la membrana de Cu-BTC, y en consecuencia la cantidad de acetaldehído producido por la membrana de Cu-BTC es mayor. Es importante resaltar la reducción en la temperatura asociada a la producción de hidrógeno, por debajo de los 250°C.

8. Recomendaciones

- Es necesaria la cuantificación de la producción de hidrógeno mediante cromatografía de gases.
- Realizar el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación de etanol.
- Es recomendable optimizar las condiciones del proceso de deshidrogenación.

9. Bibliografía

1. Redondas Monteserín, V., *Obtención de Hidrógeno mediante la fermentación oscura de residuos de comida y lactosuero*, in *Instituto De Medio Ambiente, Recursos Naturales Y Biodiversidad* 2014, Universidad de León Leon, España p. 258.
2. Eddaoudi, M., et al., *Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks*. *Accounts of Chemical Research*, 2001. **34**(4): p. 319-330.
3. Ge, L., et al., *Porous polyethersulfone-supported zeolitic imidazolate framework membranes for hydrogen separation*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(24): p. 13264-13270.
4. Qing-Feng, Y., et al., *A series of metal-organic complexes constructed from in situ generated organic amines*. *CrystEngComm*, 2008. **10**: p. 1534-1541.
5. Farrusseng, D., *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*. Primera ed 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Alemania Wiley. 300.
6. Pravas, D., et al., *Beyond post-synthesis modification: evolution of metal-organic frameworks via building block replacement*. *Chemical Society Reviews*, 2014. **43**: p. 5896-5912.
7. Garcia Fernandez, M.T., *Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos basados en disilanos como unidades estructurales*, in *Departamento de Química, Instituto Universitario Mixto De Tecnología Química (UPV-CSIC)* 2012, Universitat Politècnica De València: Valencia, España
8. Xu, T., et al., *Hierarchically Micro-and Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Tunable Porosity*. *Angewandte Chemie*, 2008. **47**(49): p. 9487-9491.
9. Farrusseng, D., S. Aguado, and C. Pinel, *Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009. **48**(41): p. 7502-7513.

10. Furukawa, H., U. Müller, and O.M. Yaghi, "*Heterogeneity within Order*" in *Metal-Organic Frameworks*. *Angewandte Chemie*, 2015. **54**(11): p. 3417–3430.
11. Pia, K., et al., *Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **120**(3): p. 325330.
12. Zhou, H.C., J.R. Long, and O.M. Yaghi, *Introduction to metal–organic frameworks*. *Chemical reviews*, 2012. **112**(2): p. 673-674.
13. Lin, X., N. Champness, and M. Schröder, *Hydrogen, Methane and Carbon Dioxide Adsorption in Metal-Organic Framework Materials*, in *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*, M. Schröder, Editor 2010, Berlin-Heidelberg Springer Alemania p. 35-76.
14. Dey, C., et al., *Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function*. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2014. **B70**: p. 3-10.
15. Lee, Y.R., J. Kim, and W.S. Ahn, *Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013. **30**(9): p. 1667-1680.
16. Joaristi, A., et al., *Electrochemical Synthesis of Some Archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺+Metal Organic Frameworks*. *Crystal Growth & Design*, 2012. **12**(7): p. 3489-3498
17. Jian-Bin, L., et al., *Solvent/additive-free synthesis of porous/zeolitic metal azolate frameworks from metal oxide/hydroxide*. *Chemical Communications*, 2011. **47**(32): p. 9185.
18. Lo, S.M.F., et al., *A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n*. *Science*, 1999. **283**(5405): p. 1148-1150.
19. Chui, S.S.-Y., et al., *A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n*. *Science*, 1999. **283**(5405): p. 1148-1150.

20. Min Wang, Q., et al., *Metal-organic molecular sieve for gas separation and purification*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **55**(2): p. 217-230.
21. Wong-Foy, A.G., A.J. Matzger, and O.M. Yaghi, *Exceptional H₂ Saturation Uptake in Microporous Metal–Organic Frameworks*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(11): p. 3494-3495.
22. Murray, L.J., M. Dinca, and J.R. Long, *Hydrogen storage in metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1294-1314.
23. Lee, J., et al., *Metal-organic framework materials as catalysts*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1450-1459.
24. Luc, A., et al., *Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(btc)₂] (BTC=Benzen-1,3,5-tricarboxylate)*. Chemistry - A European Journal, 2006. **12**(28): p. 7353-7363.
25. Klaus, S., K. Tobias, and K. Stefan, *Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1-2): p. 81-88.
26. Jeong, N., et al., *Coordination-chemistry control of proton conductivity in the iconic metal-organic framework material HKUST-1*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **134**(1): p. 51-54.
27. Wang, J.Y.a.H., *Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(13): p. 4470.
28. Miral, S., et al., *Current Status of Metal–Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(5): p. 2179–2199.
29. Park, K.S., et al., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006. **103**(27): p. 10186-10191.

30. Binling, C., et al., *Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications*. J. Mater. Chem. A, 2014. **2**(40): p. 16811-16831.
31. Qiu, S., M. Xue, and G. Zhu, *Metal–organic framework membranes: from synthesis to separation application*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(16): p. 6116-6140.
32. Bux, H., et al., *Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(44): p. 16000-16001.
33. Samiran, B., et al., *Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications*. Catalysis Surveys from Asia, 2014. **18**(4): p. 101-127.
34. Li, J.R., J. Sculley, and H.C. Zhou, *Metal–organic frameworks for separations*. Chemical reviews, 2011. **112**(2): p. 869–932.
35. Gallucci, F., et al., *Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production*. Chemical Engineering Science, 2013. **92**(0): p. 40-66.
36. Ockwig, N.W. and T.M. Nenoff, *Membranes for hydrogen separation*. Chemical reviews, 2007. **107**(10): p. 4078-4110.
37. Yanbo, L., et al., *Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method*. Chemical Communications, 2015. **51**: p. 918-920.
38. Jian-Rong, L., et al., *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*. Coordination Chemistry Reviews, 2011. **255**(15-16): p. 1791-1823.
39. Thomas, W.J. and B. Crittenden, *5 - Processes and cycles*, in *Adsorption Technology & Design*, W.J. Thomas and B. Crittenden, Editors. 1998, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 96-134.
40. Gascon, J. and F. Kapteijn, *Metal-Organic Framework Membranes—High Potential, Bright Future?* Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(9): p. 1530-1532.

41. Kluiters, S., *Status review on membrane systems for hydrogen separation*. Energy Research Centre of the Netherlands: Petten, The Netherlands, 2004: p. 168.
42. Koros, W.J. and G.K. Fleming, *Membrane-based gas separation*. Journal of Membrane Science, 1993. **83**(1): p. 1-80.
43. Liu, Y., et al., *Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO₂/CO mixture*. Journal of Membrane Science, 2010. **353**(1–2): p. 36-40.
44. Guerrero, V.V., et al., *HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(19): p. 3938-3943.
45. Ranjan, R. and M. Tsapatsis, *Microporous Metal Organic Framework Membrane on Porous Support Using the Seeded Growth Method*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(20): p. 4920-4924.
46. Yoo, Y., Z. Lai, and H.-K. Jeong, *Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth*. Microporous and mesoporous materials, 2009. **123**(1–3): p. 100-106.
47. Shekhah, O., et al., *MOF-on-MOF heteroepitaxy: perfectly oriented [Zn₂(ndc)₂(dabco)]_n grown on [Cu₂(ndc)₂(dabco)]_n thin films*. Dalton Transactions, 2011. **40**(18): p. 4954-4958.
48. Zybaylo, O., et al., *A novel method to measure diffusion coefficients in porous metal–organic frameworks*. Physical Chemistry Chemical Physics 2010. **12**(28): p. 8093-8098.
49. Hyuk Taek, K. and J. Hae-Kwon, *In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(29): p. 10763–10768.
50. Orcajo, M.G., et al., *Materiales MOF para el almacenamiento de hidrógeno*. An. Quím., 2012. **108**(1): p. 13-20.
51. Züttel, A., *Hydrogen storage methods*. Naturwissenschaften, 2004. **91**(4): p. 157-172.

52. Dornheim, M., et al., *Tailoring hydrogen storage materials towards application*. *Advanced Engineering Materials*, 2006. **8**(5): p. 377-385.
53. Calleja, G., et al., *Hydrogen adsorption over Zeolite-like MOF materials modified by ion exchange*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010. **35**(18): p. 9916-9923.
54. Gryaznov, V.M., et al., *Influence of the nature and amount of the second component of binary-palladium alloys on their catalytic activity with respect to the dehydrogenation of cyclohexane*. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1969. **19**(11): p. 2368-2371.
55. Bion, N., F. Epron, and D. Duprez, *Bioethanol reforming for H₂ production. A comparison with hydrocarbon reforming*. *Catalysis*, 2010. **22**: p. 1-55.
56. McCarthy, M.C., et al., *Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructures*. *Langmuir*, 2010. **26**(18): p. 14636-14641.
57. El-Sayed, Y. and T.J. Bandoz, *Acetaldehyde adsorption on activated carbons*. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 2002. **47**(2): p. 464-465.

10. Anexos

Los defectos que puedan tener las membranas de Cu-BTC y las membranas de ZIF-8 se determinaron mediante pruebas de permeabilidad con un equipo de celdas. Estos estudios requieren de excesivo tiempo de experimentación ya que la permeabilidad se tiene que analizar con un método llamado “tiempo de retención”. Éste es el método más simple para medir experimentalmente en las membranas el coeficiente de permeabilidad P .

En esta técnica la membrana es inicialmente evacuada de cualquier gas residual haciendo vacío, abriendo las válvulas $V6$ y $V7$ durante 30 min pasado este tiempo se cierra la válvula $V6$ y se mantiene abierta la válvula $V7$. Luego, al tiempo $t = 0$ la membrana se expone a la presión de gas deseada (válvulas $V1$, $V2$, $V3$, $V4$) y abriendo la válvula $V5$ y cerrando la válvula $V7$. A partir de ese momento se mide mediante los transmisores de presión $P1$ y $P2$ la presión en cada membrana y se grafica la presión ($P2$) (ver Figura 12). Una gráfica típica se muestra en la Figura 13, en la cual p es la presión en $P2$. Extrapolando la sección en estado estacionario de la curva se puede obtener el tiempo de retención. El resultado indica que la membrana presenta defectos estructurales si el coeficiente de permeabilidad es mayor que $10^{-3} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$.

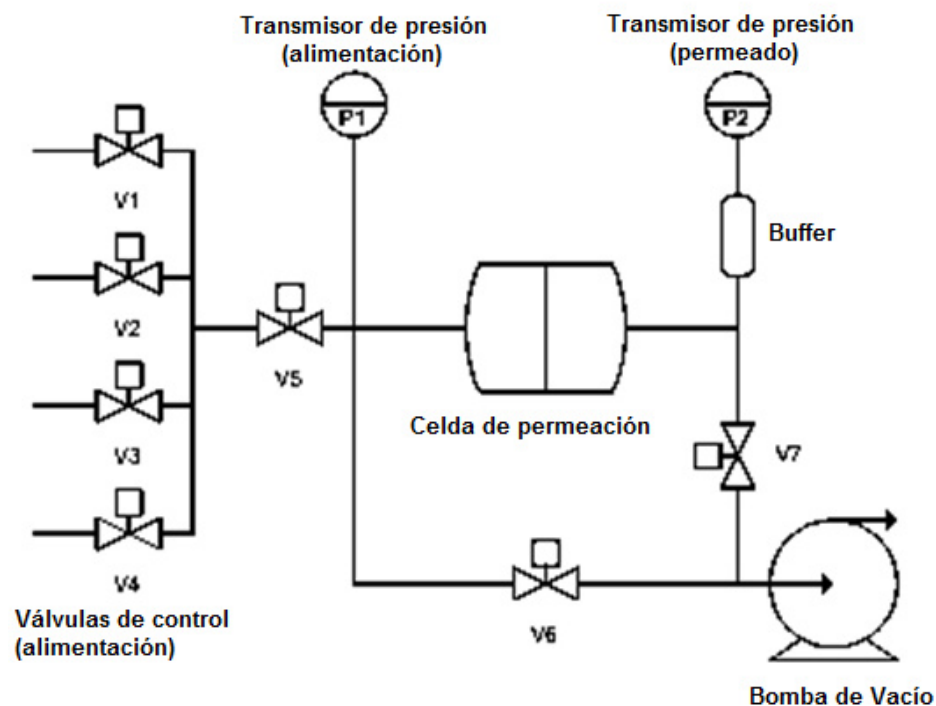


Figura. 12 Diagrama del equipo de permeación

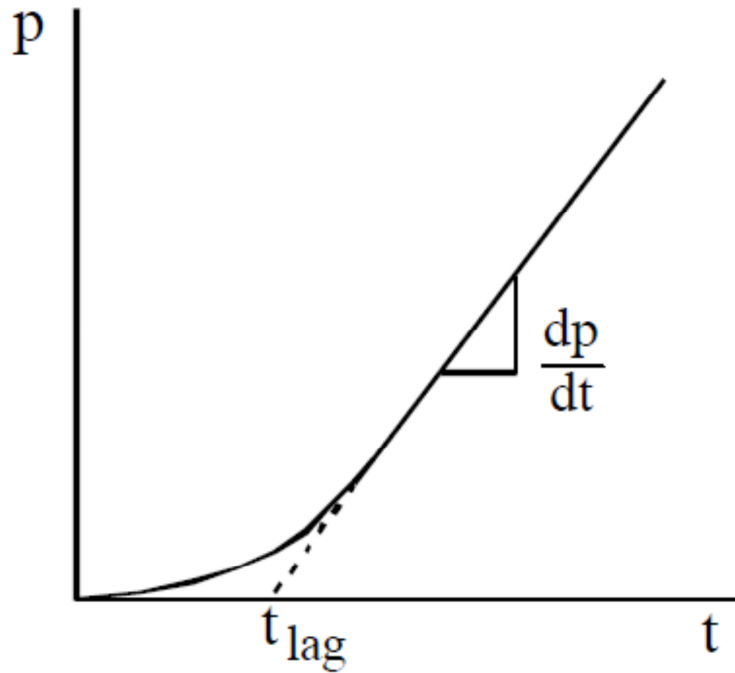


Figura. 13 Gráfica típica de un experimento de permeación.

Para determinar el coeficiente de permeabilidad se determinó de la siguiente manera

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

Donde

Pe= coeficiente de permeabilidad $\left(\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}\right)$

n= moles que pasan a través de la membrana en un tiempo determinado.

T= temperatura a la que está la membrana en el momento de la realización del experimento.

Pt= presión del gas de entrada (Pa)

A= área de la membrana por la cual atraviesa el gas.

Para determinar la cantidad de moles que permea la membrana se utiliza la ecuación de los gases ideales.

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

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

Se deriva el número de moles con respecto al tiempo, y la presión con respecto al tiempo.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} \dots\dots\dots(4)$$

En la ecuación 4, se obtiene $\frac{dP}{dt}$ a partir de la gráfica de tiempo de retención y se sustituye en la ecuación 1

$$Pe = \frac{V}{RATP_t} \frac{dP}{dt} \dots\dots\dots(5)$$

Donde

R= constante de los gases ideales $\left(\frac{m^3Pa}{Kmol}\right)$

V=volumen de salida de la membrana hasta el transmisor de presión P2.

Considerando estas condiciones se determinaron los coeficientes de permeabilidad de las membranas de Cu-BTC y ZIF-8 para los siguientes gases N₂, CO₂, a una temperatura de 25°C, a una presión de entrada del gas de 101325 Pa, con un área de 0.000314159 m² por donde pasa el gas. Los resultados son mostrados en la Tabla 5. Y el equipo que se utilizó se muestra en la Figura 14

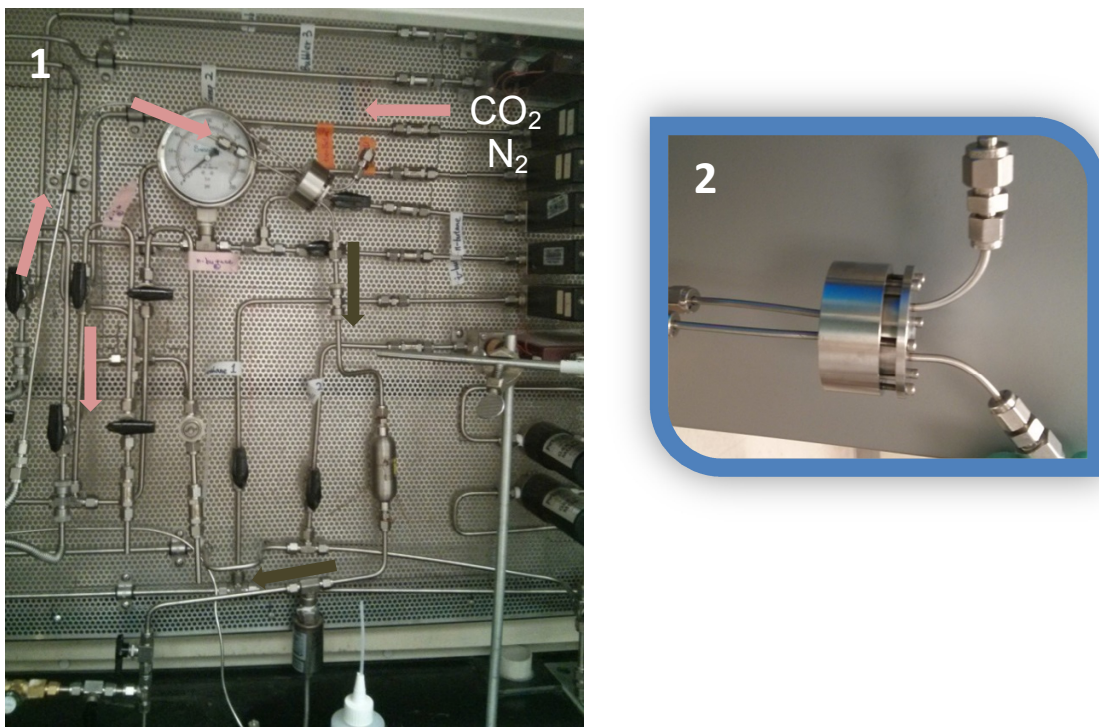


Figura 14. (1) Equipo de permeación, (2); celda de permeación

Tabla 5. Coeficiente de permeabilidad de membranas de Cu-BTC y ZIF-8 para N₂, CO₂

Gas	N₂ (mol/m²sPa)	CO₂ (mol/m²sPa)
Cu-BTC	2.60E-07	2.59E-07
ZIF-8	6.37E-06	6.35E-06

Los resultados muestran que las membranas tienen coeficientes de permeabilidad en los gases censados con valores menores a 1E-03 mol/m²sPa, lo que significa que las membranas no presentan fracturas o algún defecto y esto se confirma con los experimentos catalíticos. Estos valores se comparan con trabajos ya reportados en los que se han obtenido para N₂ y CO₂ de 5.0E-07 en ambos casos para Cu-BTC [44], para el ZIF-8 de 4.0E-06 mol/m²sPa y 4.8E-06 mol/m²sPa respectivamente [30].