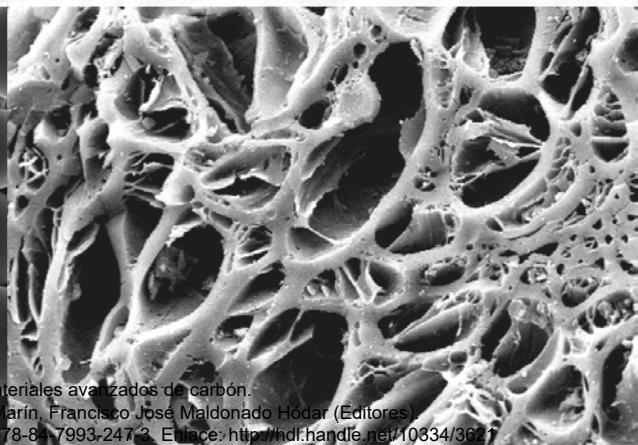




Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
Francisco José Maldonado Hódar

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A





CAPÍTULO II

Tamices moleculares de Carbón

**M^a José Mostazo López, Ramiro Ruiz Rosas,
Diego Cazorla Amorós**

Departamento de Química Inorgánica e Instituto
Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.

1. Introducción

Un tamiz molecular es un material que contiene poros subnanométricos de un tamaño preciso y uniforme (Yoshimune, 2011), lo que le confiere la capacidad de adsorber de forma selectiva moléculas de un tamaño similar o menor al de los poros, ya que aquellas moléculas que tengan un mayor tamaño no son capaces de introducirse en los poros y, por lo tanto, no pueden ser adsorbidas. Este fenómeno se aplica en la separación de mezclas de gases y líquidos que difícilmente puede conseguirse por otros métodos.

Para que un material sea susceptible de ser considerado un tamiz molecular, el primer requisito que debe poseer es una estructura porosa apropiada. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing, 1985), en un material poroso se diferencia entre macroporos, aquellos de tamaño mayor a 50 nm, mesoporos, con tamaños entre 2 y 50 nm, y microporos, de tamaños menor a 2 nm. Para poder separar las moléculas gaseosas atendiendo a su tamaño es necesaria la presencia de microporos. Además, la adsorción en los mismos es más favorable debido al solapamiento de las funciones del potencial de adsorción entre la molécula y las dos paredes enfrentadas que componen el poro debido a la corta distancia entre ambas paredes. Consecuentemente, la densidad de las moléculas alojadas en los microporos es mayor que cuando se adsorben sobre la superficie de poros de mayor tamaño, lo cual redundaría en una separación más eficiente (Lozano-Castelló, 2008). Los mesoporos juegan un papel reducido en cuanto a la capacidad de adsorción, favoreciendo en ocasiones la cinética de adsorción al poder reducir el camino difusional hacia los sitios de adsorción en los microporos. En cuanto a los macroporos, su papel es meramente asistencial, sirviendo de transición entre la superficie externa de las partículas y la parte de la red porosa donde se lleva a cabo la adsorción. Además del tamaño, la forma de los poros también juega un papel importante, ya que permite separar moléculas por impedimento estérico.

Aparte de la capacidad de adsorción, será importante la selectividad y la cinética de adsorción que muestra el material al ser usado como tamiz molecular (Sircar, 2008; Yoshimune, 2011). Para tener selectividades elevadas es necesario no sólo un tamaño de poro similar al de las moléculas a adsorber (generalmente, la más pequeña), si no también que la distribución de tamaños de poro sea estrecha. De lo contrario,

la presencia de varios tamaños de poros puede hacer posible que las demás moléculas de la mezcla sean también adsorbidas en el material, haciendo más complicada la separación de la mezcla.

La cinética de adsorción está determinada por la difusividad de la molécula en la red porosa y por el camino medio hasta el centro de adsorción. Puede llegar a ser un factor tan importante como el tamaño de la porosidad en la capacidad de separación del tamiz molecular ya que, variando el tiempo de contacto del material con la corriente, las distintas velocidades con las que se adsorben los componentes de la corriente causarán una selectividad hacia la cinéticamente más favorecida, aunque en estado estacionario las capacidades de adsorción puedan ser similares. De cualquier manera, el tamaño de poro no debe ser en principio modificado para conseguir una mejora de la respuesta cinética, ya que podría venir en detrimento de la selectividad del material hacia la molécula a adsorber. Por lo tanto, es en el acortamiento del camino que debe recorrer la molécula desde el exterior de la partícula hasta los centros de adsorción donde se puede obtener alguna mejoría. Para reducir dicho camino, las estrategias disponibles son la reducción tanto del tamaño de la partícula o película del material como de la tortuosidad de la red porosa. En este último caso, una red porosa con una elevada conectividad entre poros, como en el caso de las estructuras porosas tridimensionales de algunos óxidos, resultará en una tortuosidad reducida que permitirá completar la separación de las mezclas en un tiempo menor que en una red porosa donde haya mayores problemas de transferencia de materia.

2. Mecanismos de separación

La distinta velocidad de transferencia de materia de cada componente de una mezcla se encuentra detrás del funcionamiento de los tamices moleculares. Dada una estructura porosa, es frecuente encontrar que la velocidad de transferencia de materia en ella, que sigue la Ley de Fick, diverja entre moléculas debido a diferencias en su difusividad. Para determinar la difusividad de una molécula de gas en un sistema poroso es esencial la relación entre el tamaño del poro y el de la molécula o el recorrido libre medio. Según sea esta relación, la transferencia de materia vendrá regida por un mecanismo difusivo distinto, o incluso puede estar impedida por completo. Podemos encontrar esencialmente tres casos (Walker, 1966; Ismail, 2001; Yoshimune, 2011).

2.1 Difusión Molecular

Cuando el diámetro del poro (d_p) es mayor que el recorrido libre medio (λ), las colisiones intermoleculares predominan y el transporte de moléculas gaseosas a través de una red porosa bajo una presión o un gradiente de concentración corresponde al flujo viscoso. En estos casos, no hay posibilidad de separar las moléculas gaseosas atendiendo a su distinta difusividad. Esta situación es la que se encuentra en la macroporosidad de los materiales.

2.2 Difusión de Knudsen

Cuando d_p es similar a λ , las colisiones entre las moléculas de gas y las paredes de los poros predominan, de manera que el transporte de moléculas gaseosas está controlado por la velocidad térmica media de las moléculas de gas ($v = \sqrt{8RT/\pi M}$). En el caso de un poro capilar de diámetro d_p , el coeficiente de difusión del gas viene dado por la ecuación (1.1):

$$D_k = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.1)$$

D_k es el coeficiente de difusión de Knudsen, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, y M es el peso molecular del gas. Bajo este régimen difusivo ya es posible separar gases atendiendo a su distinto peso molecular. Se puede estimar el factor de separación ideal de dos gases A-B hallando el cociente de difusividad de uno con otro. En el caso que nos atañe, se obtiene la expresión (1.2):

$$D_A/D_B = \sqrt{M_B/M_A} \quad (1.2)$$

Este mecanismo sería insuficiente para, por ejemplo, separar los componentes de mezclas gaseosas como el aire, donde los pesos moleculares del nitrógeno y del oxígeno son similares. Para ello, habría que acudir a tamaños de poros aún más reducidos.

2.3. Difusión superficial

Consiste en el transporte de moléculas adsorbidas que se desplazan de un centro de adsorción a otro adyacente, migrando a lo largo de la superficie. Tiene lugar de forma combinada con el flujo de Knudsen,

siendo su contribución mayor cuando la temperatura se encuentra en valores en los que la adsorción de moléculas gaseosas en las paredes de poros llega a ser importante. Los efectos de la difusión superficial también aumentan respecto a la de Knudsen cuando decrece d_p . Este mecanismo de difusión podrá producir selectividad en el flujo y por lo tanto ser útil en la separación de mezclas si hay adsorción preferencial de una determinada molécula de la mezcla. Por ejemplo, este es el mecanismo que prevalece en los materiales carbonosos nanoporosos, aquellos con tamaños de poro en torno a los 0.7 nm, que se usan para separar mezclas de hidrógeno e hidrocarburos, los cuales tienden a adsorberse en los poros de tipo rendija del material. Estos materiales fueron nombrados como membranas de flujo selectivo superficial por Rao y Sircar (Rao, 1993).

2.4 Difusión activada

Cuando d_p es de un tamaño similar al de la molécula gaseosa (0.5 nm o menos), se puede observar el transporte selectivo como resultado del efecto de tamiz molecular. Las moléculas de menor tamaño pasan fácilmente a través de los poros, mientras que el paso de moléculas mayores es obstruido o altamente restringido. Este es el mecanismo por el que funcionan principalmente los tamices moleculares de carbón (Walker, 1966). El coeficiente de difusión se puede expresar mediante una relación tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (1.3)$$

En esta ecuación, E_D es la energía de activación requerida por una molécula de gas para ejecutar un salto difusivo de un punto de adsorción a otro y D_0 es el término pre-exponencial independiente de la temperatura. La selectividad difusiva de las moléculas gaseosas A-B se puede expresar como sigue:

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{D_{0,A}}{D_{0,B}} \exp\left[\frac{-(E_{D,A} - E_{D,B})}{RT}\right] \quad (1.4)$$

El término exponencial es la selectividad energética. Para moléculas gaseosas que difieren tanto en tamaños y forma, pueden ocurrir efectos configuracionales complejos relacionados con factores que afectan al D_0 de los componentes A y B. Estas contribuciones de selectividad configuracional a la relación D_A/D_B son referidas a menudo como selectividad entrópica. La excelente selectividad observada en los tamices moleculares es el resultado de una contribución favorable de este factor.

La Figura 1 sirve de ejemplo del mecanismo de difusión activada donde la selectividad entrópica o configuracional juega un papel crucial. En ella, se representa la permeabilidad de un determinado gas frente a su diámetro molecular para una membrana de tamiz molecular de carbón preparada mediante pirólisis de fibras de poliimida (Yoshimune, 2011). Las moléculas de mayor tamaño presentan una baja difusividad, que se traduce en una permeabilidad reducida respecto a aquellas de menor tamaño. Cuando el tamaño es similar (ver el caso de los hidrocarburos C2 a C4), aquellas moléculas más voluminosas o ramificadas muestran un impedimento estérico (Chen, 1994), fruto de la naturaleza del poro de estos tamices, que es predominantemente de tipo rendija.

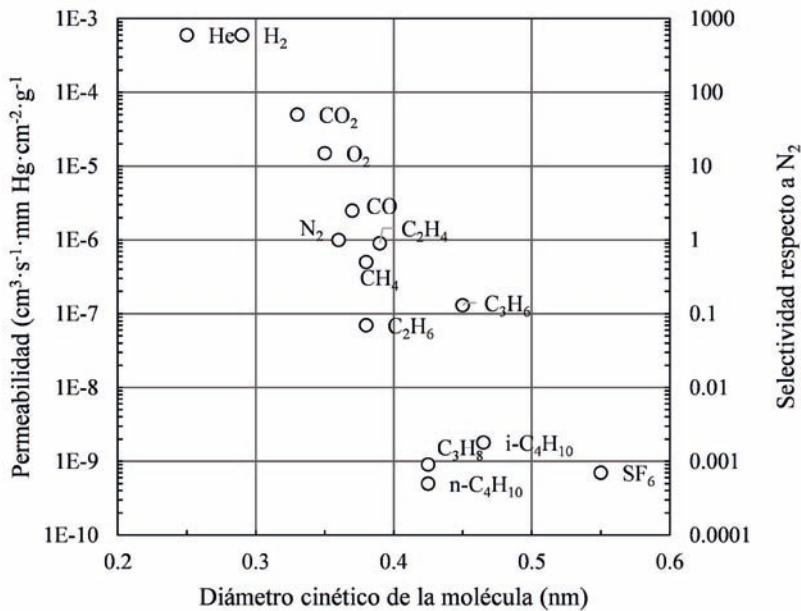


Figura 1. Permeabilidad de gases y selectividad frente a nitrógeno a 25°C de una membrana de tamiz molecular de carbono preparada a partir de pirólisis de fibras huecas de poliimida (adaptada de Yoshimune, 2011).

3. Tamices moleculares de carbón

Se entiende como tal a los materiales carbonosos que poseen una microporosidad de tamaño reducido, muchas veces entre 0.3 a 0.5 nanómetros, y con una distribución de tamaños de poro muy estrecha (Walker, 1966; Sircar, 2008).

Existen numerosos materiales que cuentan con propiedades texturales que podrían ser usadas para la separación de mezclas de gases o líquidos. Entre los materiales con una estructura porosa que sea válida para posibilitar su uso como tamiz molecular se encuentran las arcillas, los vidrios porosos, la sílice, los compuestos de coordinación macromoleculares (más conocidos como MOF, “metal organic frameworks”), las zeolitas y los tamices moleculares de carbón. Los dos últimos constituyen las familias de materiales de mayor aceptación comercial debido a una conjunción de precio, disponibilidad y efectividad. Estos materiales cuentan con una serie de propiedades claramente diferenciadas, siendo las principales las recogidas en la Tabla 1.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de alto grado de ordenamiento. El catión que compensa la carga de la estructura tridimensional aniónica influye de forma importante en el tamaño de poro. Por ejemplo, en el caso de la zeolita LTA, el uso de cationes de calcio, sodio o potasio se traduce en un tamaño de poro de 0.50, 0.38 y 0.28 nm, respectivamente (Breck, 1956; Varela-Gandía, 2010). Debido a su composición química, las zeolitas pueden interaccionar fuertemente con moléculas de marcado carácter polar. En consecuencia, dependiendo de la ruta de síntesis, la zeolita presentará una distribución de tamaños de poro y carga que podrá ser útil para la separación de distintos gases, como es el caso de la zeolita LTA sódica para separar el aire o la LTA cálcica para mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono (Varela-Gandía; 2011). Además, la estructura porosa puede estar interconectada tridimensionalmente, como en la zeolita LTA, o bidimensionalmente dando lugar a canales alargados que corren de forma paralela. Esto puede aprovecharse para separar de forma selectiva por diferencias de forma. Por ejemplo, la zeolita MFI puede usarse en la separación de hidrocarburos ramificados gracias a su estructura porosa en forma de canal (Gump, 2001).

En cambio, los tamices moleculares de carbón (TMCs) no son materiales cristalinos y su estructura está principalmente basada en átomos de carbono con hibridación sp^2 . Como sucede en los materiales carbonosos, los TMCs pueden contener heteroátomos, como el oxígeno, el nitrógeno o el azufre, provenientes en algunos casos de la materia prima a partir de la que se preparan. Aunque la presencia de ciertos heteroátomos puede ser aprovechada para aumentar la capacidad de adsorción de algunas moléculas, por ejemplo modulando la polaridad o la acidez de la superficie del

material para hacerla más similar a la molécula a adsorber, la posible quimisorción en los heteroátomos de las moléculas a separar puede ser poco deseable en las aplicaciones habituales de separación de gases, donde una adsorción reversible y una regeneración sencilla del material, son parámetros cruciales. La porosidad de los TMCs se genera como consecuencia del apilamiento desorganizado de láminas de grafito, con lo que la porosidad está conectada de forma aleatoria, en contraposición a las redes ordenadas de las zeolitas, Figura 2. Muchas veces el apilamiento de láminas se traduce en una porosidad de tipo rendija, donde una de las dos dimensiones del poro es mucho mayor que la otra. Al ser el grafito de naturaleza apolar y debido a la forma habitual de rendija de los poros, la selectividad a la adsorción de moléculas planas es elevada. Una de las principales ventajas de los TMCs frente a las zeolitas es su mayor estabilidad física, química y térmica. La reducida estabilidad de las zeolitas en presencia de vapor de agua limita su uso en un elevado número de efluentes gaseosos industriales, lo que constituye una de las principales ventajas de los TMCs. Además, la elevada estabilidad térmica de estos últimos facilita también las operaciones de regeneración posterior.

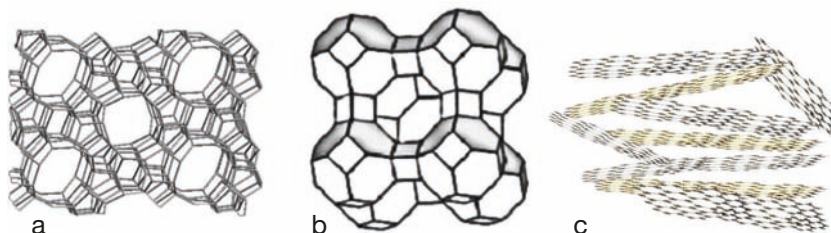


Figura 2. Estructura de zeolitas MFI (a) y LTA (b) y carbón activado (c)

Tabla 1. Diferencias más importantes entre las zeolitas y los TMCs

Zeolitas	TMCs
➤ Materiales cristalinos	➤ Materiales no cristalinos
➤ Estructura porosa bien definida	➤ Estructura porosa desordenada
➤ Estructura aniónica	➤ Selectividad excelente hacia moléculas planas
➤ Hidrofílicas	➤ Hidrofóbicos
➤ Menor estabilidad química (en condiciones básicas y a elevada temperatura en presencia de vapor de agua)	➤ Mayor estabilidad química
	➤ Elevada resistencia térmica

Los TMCs pueden presentarse en forma de polvo, conformación bajo la que fueron reportados por vez primera (Emmet, 1948; Walker, 1966,1972), o en forma soportada, ya sea en monolitos como en los estudios de Barrer en 1955 (Barrer, 1955) o en membranas como las presentadas por Koresh y col en 1983 (Koresh, 1983). Es habitual que el polvo sea conformado en pellets de varios milímetros para facilitar su manejo. La Figura 3 ilustra ejemplos de estas conformaciones. La conformación en pellets se suele preferir para la purificación de corrientes gaseosas donde se busca evitar pérdida de carga. Cuando se usan en forma de membranas, la diferente permeación de las moléculas de la mezcla a través de la membrana permite extraer de la mezcla uno o más de sus componentes, obteniéndolos con una elevada pureza en otra corriente portadora que fluye por el lado opuesto de la membrana (Koresh, 1983).

Los pellets de TMCs pueden prepararse por compresión mecánica del material, lo cual no es posible en todos los casos, por carbonización del precursor ya conformado en pellet o añadiendo un aditivo aglomerante que se encargue de adherir el polvo del material. El uso de aditivos suele evitarse siempre que se pueda por razones de eficiencia, ya que aumenta el peso y el volumen del sistema. De forma análoga, cuando son conformados en membranas los TMCs pueden presentarse en forma simétrica, siendo ellos el único componente de la membrana, o asimétrica o soportada, donde el TMC se presenta en forma de una capa de reducido espesor, con un tamaño comprendido entre 1 y 50 micras, soportado sobre una hoja macroporosa de mayor grosor que dota de manejabilidad al conjunto (Fuertes, 1998; Ismail, 2001). A veces también se añaden capas adicionales para mejorar el rendimiento de la membrana de TMC, como ocurre en el trabajo de Jones y Koros (Koros, 1995), donde una membrana de TMC que ve empeorar su selectividad por la acumulación de agua en su microporosidad, es mejorada gracias a un recubrimiento con una capa de un material altamente hidrófobo, que no restringe el flujo de los demás componentes de la mezcla gaseosa. La mejora de las prestaciones de las membranas de TMC haciendo uso de sistemas compuestos polímero-TMC es una de las vías con mayores posibilidades e interés científico e industrial para hacer viable el uso de estos sistemas a nivel comercial.

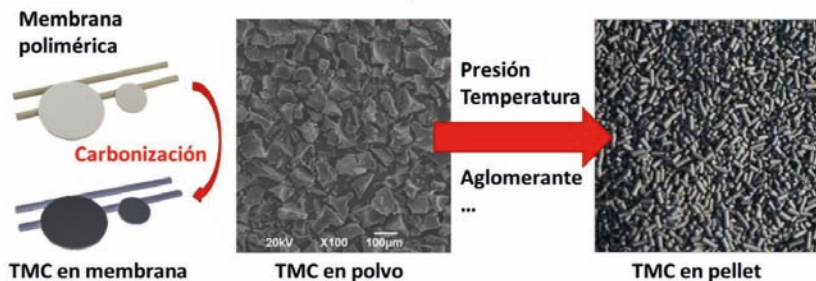


Figura 3. Tamices moleculares de carbón en forma de membrana, polvo o pellet

4. Caracterización de tamices moleculares de carbón

Las aplicaciones de los TMCs están determinadas principalmente por su textura porosa. Existen diversas técnicas para caracterizar la porosidad de los materiales. Entre ellas cabe mencionar la adsorción de gases y líquidos, la porosimetría de mercurio, la calorimetría de inmersión, la microscopía electrónica de transmisión, la microscopía de efecto túnel, la microscopía de fuerzas y la dispersión de rayos-X o de neutrones. De todas ellas, la adsorción de gases es la más utilizada para la caracterización de materiales carbonosos.

4.1. Caracterización mediante isotermas de adsorción de gases.

Las superficies sólidas tienden a atrapar moléculas de gas mediante un proceso denominado adsorción. El estudio de este fenómeno permite obtener información útil acerca del sólido adsorbente, como la superficie específica, el volumen de poros o la distribución de tamaños de poro.

La adsorción depende de distintos parámetros experimentales, como la presión, la temperatura y la naturaleza del adsorbente. El análisis de los resultados se puede llevar a cabo empleando diversos métodos y teorías, como la teoría del llenado de microporos (Polany y Dubinin), la teoría de BET, las isotermas estándar (p.e. el método alfa), la teoría del funcional de densidad (DFT), etc. Mediante estas medidas, se puede obtener información de parámetros característicos del material poroso: volumen de poros y microporos, la distribución de tamaños de poro o la superficie específica (una descripción detallada se puede encontrar,

por ejemplo, en las refs [Linares-Solano, 2008; Lozano-Castelló, 2008; Rouquerol, 1998]).

La isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K y hasta una presión de 1 atm, es la más empleada, por varios motivos. Se utiliza un adsorbato químicamente inerte, permitiendo recuperar la muestra tras la medida. Las isotermas se obtienen fácilmente en un amplio intervalo de presiones relativas (10^{-5} -1) y existen numerosos sistemas y equipos comerciales automatizados para llevarlas a cabo. Sin embargo, aunque es útil en una amplia variedad de aplicaciones, la adsorción de N_2 a 77K no permite estudiar algunos materiales, como los TMCs. Esto es debido a que la molécula de nitrógeno presenta limitaciones por encontrarse en régimen de difusión activada cuando la microporosidad es estrecha (~ 0.4 nm), problema que viene acrecentado por la baja temperatura a la que se lleva a cabo el análisis (la temperatura de adsorción es la temperatura de ebullición del N_2 , 77K). En estas condiciones, la baja energía cinética de las moléculas de N_2 y su momento cuadrupolar, hacen que la difusión del N_2 al interior de la microporosidad estrecha sea extremadamente lenta, por lo que la medida de este intervalo de poros (en los que la adsorción sucede a presiones relativas muy bajas), está sujeta a un error muy importante, hasta el punto de que esta porosidad o bien no se detecta o se obtienen volúmenes de poro muy bajos. Debido a estos inconvenientes, es necesario emplear otras técnicas que permitan obtener una caracterización completa en el caso de porosidades no accesibles al N_2 a 77K (Lozano-Castelló, 2008).

Para caracterizar sólidos de microporosidad muy estrecha se pueden emplear las isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K que, si se realizan hasta 1 atm, cubren un intervalo de presiones relativas de $10^{-5} < P/P_0 < 0.03$ en el que se mide la microporosidad de un tamaño inferior a 0.7 nm (Cazorla-Amorós, 1998; Linares-Solano, 2008; Lozano-Castelló, 2008). La mayor temperatura empleada en este análisis con respecto a la temperatura de ebullición del CO_2 a 1 atm conlleva que no se den problemas de difusión, haciendo posible el análisis de la microporosidad de tamaño inferior a 0.7 nm, por lo que es muy adecuada para caracterizar TMCs.

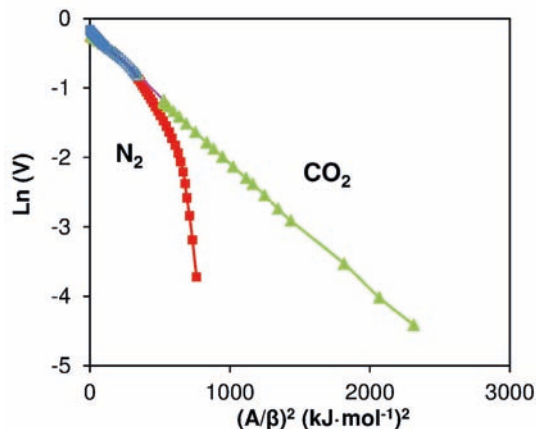


Figura 4. Curvas características obtenidas para un carbón activado microporoso a partir de las isothermas de adsorción de N_2 (rojo) a 77K y de adsorción de CO_2 a 273K a presiones elevadas (azul) y bajas (verde) (Adaptada de Cazorla-Amorós, 1998).

La validez de este método de caracterización en TMCs ha sido comprobada comparando las isothermas de adsorción de N_2 a 77K y de CO_2 a 273K, en un amplio intervalo de presiones relativas, de materiales carbonosos con distintas porosidades (Cazorla-Amorós, 1998; Lozano-Castelló, 2008). La Figura 4 muestra, a modo de ejemplo, las curvas características de un carbón activado microporoso obtenidas aplicando la teoría del llenado de microporos de Dubinin-Radushkevich (DR) a las isothermas de adsorción de CO_2 y N_2 . En ellas, se representa el logaritmo del volumen adsorbido frente al cuadrado del potencial de adsorción. Este potencial es corregido por el coeficiente de afinidad correspondiente a cada gas. Ya que esta representación es una linealización de la ecuación de DR para el llenado de microporos, no es sorprendente que las curvas obtenidas sean lineales en todo el intervalo de potenciales de adsorción cuando el sólido posee microporos de un tamaño superior a 0.7 nm. Se verifica, además, que la curva de CO_2 obtenida a presiones relativas mayores de 0.03 (correspondientes a adsorción de CO_2 a alta presión, rama azul en la Figura 4) es coincidente con la obtenida de la isoterma de nitrógeno, lo que demuestra que la adsorción de CO_2 puede medir toda la porosidad del material si se alcanza la presión adecuada (Cazorla-Amorós, 1996, 1998; Linares-Solano, 2008; Lozano-Castelló, 2008a). Sin embargo, cuando se analiza la región de tamaños de poro correspondiente a los tamices moleculares, se observa que, a presiones

relativas inferiores a 10^{-3} , la curva característica correspondiente a la isoterma de N_2 presenta grandes desviaciones negativas (curva roja en Fig. 4) debido a problemas difusionales, lo que causa problemas en la determinación del volumen de microporos estrechos y, por tanto, en la caracterización correcta de TMCs. En cambio, cuando la adsorción se lleva a cabo con CO_2 a 273 K, se mantiene una relación lineal en todo el intervalo de presiones, por lo que se trata de un adsorbato adecuado para la medida de este intervalo de porosidad y, por tanto, para la caracterización de TMCs.

El uso de la adsorción de CO_2 hace posible la determinación de la microporosidad estrecha en los mismos sistemas experimentales donde se lleva a cabo la determinación de la isoterma de adsorción de N_2 simplemente cambiando el adsorbato y la temperatura de adsorción, siendo además un análisis rápido al alcanzarse en menor tiempo el equilibrio de adsorción gracias a la mayor temperatura de análisis. Las ventajas de la isoterma de adsorción de CO_2 para la determinación de la porosidad han sido confirmadas mediante otras técnicas de análisis, como la estimación gráfica de la porosidad mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución o la dispersión de rayos X a ángulos bajos (Cazorla-Amorós, 2009; Linares-Solano, 2008; Lozano-Castelló, 2003,2005a,2008). Ambas técnicas permiten demostrar la existencia de una microporosidad estrecha que pasa desapercibida para la adsorción de N_2 , y que sí es detectada cuando se adsorbe CO_2 a 273K.

La Figura 5 ilustra la gran utilidad que posee combinar las isotermas de adsorción de N_2 a 77K y de CO_2 a 273 K en la caracterización de TMCs. En ellas se presentan las isotermas de ambos adsorbatos para un carbón activado tradicional y para un tamiz molecular de carbón. Mientras que el TMC no adsorbe apenas N_2 , el carbón activado sí que adsorbe una gran cantidad de gas debido al mayor desarrollo y heterogeneidad de tamaño de la microporosidad. Por otro lado, el TMC sí que adsorbe CO_2 a 273K, siendo su estructura microporosa de carácter estrecho, como se pone de manifiesto al observar las formas de las isotermas de alta presión de la Figura 5b. Es posible derivar la distribución de tamaños de poro de la isoterma de adsorción de CO_2 considerando que el llenado de la microporosidad sigue la teoría de llenado de poros propuesta por Dubinin-Radushkevich (Lozano-Castelló, 2002), obteniéndose un tamaño de poro menor y más homogéneo en el TMC que para el AC, Figura 5c.

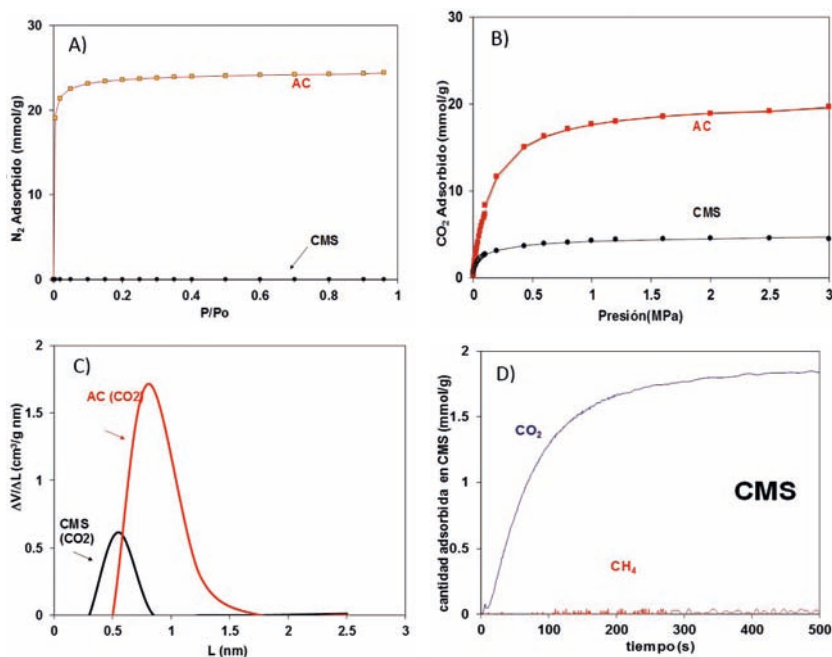


Figura 5. Isothermas de adsorción de N_2 a 77K (a) y de CO_2 hasta 30 atmósferas a 273 K (b) y distribuciones de tamaños de poro derivadas de la isoterma de adsorción de CO_2 (c) para un carbón activado (denominado AC) y un tamiz molecular de carbón (CMS). Ensayo cinético de adsorción de CO_2 y de CH_4 a 298 K sobre la muestra CMS (d) (Adaptado de de la Casa-Lillo, 1999).

4.2. Caracterización mediante cinética de adsorción.

Las isothermas de adsorción permiten determinar la distribución de tamaños de poro de los tamices moleculares. Pero como se explicó con anterioridad, la cinética de adsorción de los gases a separar juega un papel esencial en el mecanismo de separación de un tamiz molecular, siendo ésta una propiedad clave desde el punto de vista de su aplicación industrial. Los estudios de cinética de adsorción tienen por objeto determinar las difusividades efectivas de cada gas en el tamiz a estudiar. La forma más sencilla de llevarla a cabo es poner en contacto el TMC con una corriente de cada gas por separado y analizar la cantidad adsorbida, lo cual se puede llevar a cabo en equipos gravimétricos o volumétricos (ver como ejemplo la Figura 5d). Por último, es posible analizar la cinética de adsorción a bajas concentraciones mediante el uso de reactores de lecho fijo, que son

rellenados con el material carbonoso. En estos casos, se suele analizar la cantidad adsorbida por diferencia entre las concentraciones saliente y alimentada, lo que se consigue registrando la concentración de gas con un detector a la salida de la columna.

Los experimentos de cinética de adsorción son absolutamente necesarios para confirmar el carácter de tamiz molecular de un material y deben realizarse en toda caracterización de TMCs. En la siguiente sección, dedicada a la síntesis de TMC, se incluyen ejemplos de caracterización cinética de los materiales.

5. Síntesis

Desde el descubrimiento por parte de Emmet de la presencia de poros de tamaño menor al nanómetro en el carbón de Saran, capaces de adsorber preferencialmente al nitrógeno respecto al isooctano mostrando una cinética mucho más rápida (Emmet, 1948), se han propuesto un gran número de métodos para la preparación de tamices moleculares de carbón. La propiedad más importante que debe poseer un material carbonoso para ser considerado un tamiz molecular es un tamaño de poro muy estrecho, por lo que los métodos de síntesis van encaminados a desarrollar este intervalo tan específico de porosidad. En lugar de usar los procedimientos habituales de activación física o química de precursores carbonosos, que trae aparejado un desarrollo considerable de microporosidad de un tamaño mayor que el requerido, se suele optar por la carbonización de un precursor apropiado (Juntgen, 1977; Kyotani, 2000). Así, se han preparado TMCs a partir de la pirólisis controlada de precursores naturales o sintéticos, como el carbón mineral, la cáscara de coco, las resinas fenólicas, las breas de alquitrán o polímeros como el poliacrilonitrilo o el poli(alcohol furfurílico) (Chen, 1994). Cuando se usan precursores de origen natural, es habitual el uso de una gasificación muy controlada (Mohamed, 2010), mientras que en el caso de los polímeros sintéticos, la salida de los gases generados durante la pirólisis de los mismos induce la generación de microporosidad estrecha (Bird, 1983). Esto se aprovecha en la preparación de membranas de TMCs a partir de pirólisis de polímeros no porosos (Hatori, 2001; Ozaki, 1997; Vu, 2002; Walker, 1990).

También existe la posibilidad de modificar la porosidad existente en un material carbonoso mediante un tratamiento adecuado. En este caso, se pretende provocar un estrechamiento de la misma para

generar poros del tamaño adecuado. Cualquier técnica de control de porosidad podría en principio ser usada para este fin, aunque las más empleadas son el depósito de carbono por craqueo de vapores (CVD), la quimisorción de oxígeno o la carbonización de precursores carbonosos previamente infiltrados en la red porosa del material carbonoso a modificar (Hayashi, 1997; Kawabuchi, 1996; Koresh, 1993; Miura, 1991; Rao, 1993; Yamamoto, 1997). En los apartados siguientes se describen los métodos de preparación de TMCs más importantes empleando como ejemplo las publicaciones de las referencias siguientes: de la Casa-Lillo, 1998,1999,2002; Lozano-Castelló, 2005.

5.1. Modificación de la porosidad por CVD (descomposición de hidrocarburos)

En este método de síntesis se lleva a cabo la descomposición de un hidrocarburo provocando el depósito controlado de carbono pirolítico sobre la superficie del material poroso. Mediante una selección adecuada de la temperatura, se puede conseguir que el depósito se produzca de forma preferencial en la boca de los poros. La Figura 6 muestra un esquema de la transformación que se pretende en el proceso de CVD, así como el efecto de la temperatura sobre el depósito de carbono pirolítico. Al aumentar la temperatura de reacción, la velocidad de craqueo y depósito aumenta de forma exponencial, mientras que la difusión lo hace de forma linealmente proporcional. En consecuencia, al subir la temperatura el craqueo tenderá a producirse en mayor medida a la entrada de los poros. El límite superior de la temperatura a emplear viene determinado por el bloqueo de los poros por depósito masivo de carbono pirolítico en la superficie de la partícula. Por la misma razón es necesario controlar el tiempo de reacción. A pesar de que este depósito preferencial en la entrada de los poros es la situación ideal, ésta no es la que suele suceder y no se puede evitar que el depósito de carbono suceda en el interior de la porosidad provocando una disminución no sólo del tamaño de los poros, sino también del volumen de poros. En este proceso se pueden emplear diferentes hidrocarburos para el CVD, habiéndose publicado resultados con benceno, propileno, metano, mezclas de hidrocarburos,... (Cabrera, 1993; Kawabuchi, 1996; Moore, 1977; Verma, 1992; Vyas, 1993)- Los resultados que se explican con más detalle a continuación corresponden al depósito de carbono a partir de metano (de la Casa-Lillo, 2002) y de hidrocarburos procedentes de la descomposición de breas (Lozano-Castelló, 2005).

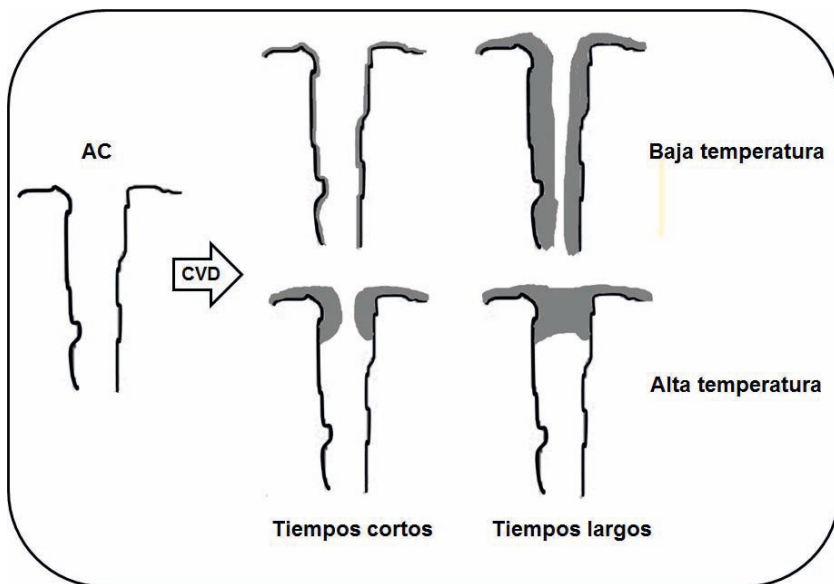


Figura 6. Depósito químico de carbono por descomposición de vapores, efecto de la temperatura y el tiempo de reacción

5.1.1. Descomposición de metano (de la Casa-Lillo, 2002)

En este estudio se utilizó el metano para el depósito de carbono pirolítico en fibras de carbón activadas y se caracterizaron los materiales obtenidos prestando atención a la cinética de la adsorción de CH_4 y CO_2 . En el caso de la separación de CH_4 y CO_2 , este último presenta menor diámetro cinético (0.38 nm y 0.33 nm, respectivamente), por lo que un TMC óptimo para la separación debe adsorber selectivamente CO_2 .

El metano es el hidrocarburo más ligero y de menor tamaño molecular, siendo idóneo por tanto para modificar la porosidad de materiales carbonosos microporosos. Por otro lado, las fibras de carbón activadas poseen una microporosidad de baja tortuosidad y muy accesible, lo que unido a que su conformación facilita su disposición en membranas o filtros, hace de ellas un material muy interesante para esta aplicación. Su elevada porosidad permite acoger una gran cantidad de carbono pirolítico antes de verse bloqueada por completo. Esto se hace patente en la Figura 7, donde se analiza la variación de masa de muestras de fibras de carbón, fibras de carbón activadas y

alúmina cuando se ponen en contacto con una corriente de metano puro durante un calentamiento a $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de 1073K se observa una ganancia de peso en las fibras de carbón activadas, relacionada con el depósito de carbono en los microporos de las fibras, mientras que los materiales no porosos o de porosidad muy reducida, caso de la alúmina y de las fibras de carbón, no muestran aumento de peso. Estos resultados muestran que la existencia de porosidad permite que la descomposición térmica del hidrocarburo suceda a temperaturas inferiores que en ausencia de ésta, como consecuencia de la interacción de las moléculas del hidrocarburo con las paredes de los microporos.

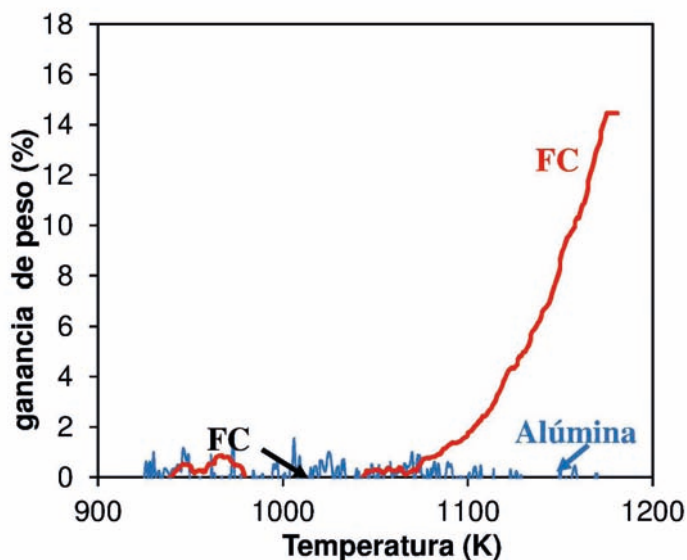


Figura 7. Incremento de peso debido al depósito de carbono durante el craqueo de metano en función de la temperatura (Adaptado de de la Casa-Lillo, 2002).

A partir de estos resultados, se prepararon muestras mediante depósito de carbono en fibras de carbón activadas con diferentes desarrollos de porosidad (muestras FCA6, FCA26 y FCA39) empleando diferentes temperaturas y tiempos de depósito. Tras el tratamiento, los materiales se caracterizaron mediante adsorción de N_2 y CO_2 , para verificar si se había conseguido bloquear la porosidad en el grado deseado. La Tabla 2 muestra las propiedades texturales de los materiales obtenidos.

Tabla 2. Efecto de la temperatura y tiempo de CVD de metano sobre fibras de carbón activadas con diferentes desarrollos de porosidad (para cada muestra se indica la temperatura del depósito en grados Kelvin y el tiempo del mismo en minutos).

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\text{DR CO}_2}$ (cm^3/g)	$V_{\text{DR N}_2}$ (cm^3/g)	Vmicroporos ^a (cm^3/g)
FCA6	380	0,23	0,18	0,23
FCA6 1173 5	196	0,20	0,10	0,20
FCA6 1173 10	--	0,20	--	0,20
FCA6 1223 1	--	0,19	--	0,19
FCA6 1223 10	--	0,20	--	0,20
FCA26	892	0,39	0,39	0,39
FCA26 1173 5	538	0,31	0,25	0,31
FCA26 1173 10	200	0,23	0,09	0,23
FCA26 1223 1	799	0,39	0,37	0,39
FCA26 1223 5	225	0,23	0,10	0,23
FCA39	1136	0,45	0,50	0,50
FCA39 1173 0	1049	0,47	0,50	0,50
FCA39 1173 5	835	0,40	0,40	0,40
FCA39 1173 10	178	0,31	0,09	0,31
FCA39 1173 15	72	0,29	0,03	0,29
FCA39 1223 10	749	0,36	0,33	0,36

^a El volumen de microporos se considera igual al valor mayor de volumen DR de N_2 o CO_2 .

Los resultados de la caracterización de las propiedades texturales confirman que, cuando aumenta el tiempo de tratamiento de CVD, disminuye el volumen de microporos, indicando que tiene lugar un bloqueo de la porosidad por el depósito de carbono pirolítico. Además, se observan diferencias importantes entre las fibras de carbón activadas de partida. En este sentido, si bien en todas ellas se consigue una reducción clara de la porosidad inicial, sólo se consigue una porosidad muy estrecha en el caso del material con un desarrollo de porosidad inicial menor (muestra FCA6). En ésta se pueden conseguir materiales en los que el $V_{\text{DR N}_2}$ es despreciable mientras que el volumen de microporos determinado por CO_2 tiene valores

del orden de 0.2 cm³/g. Estos son materiales con un tamaño de poro medio del orden de 0.3-0.4 nm. Es interesante destacar que cuando el desarrollo de porosidad del material de partida es mayor (muestras FCA26 y FCA39), la disminución de ambos volúmenes de microporos sucede de forma parecida, no consiguiéndose que el volumen de microporos determinado mediante adsorción de N₂ sea muy inferior o despreciable frente al de CO₂, especialmente cuando la temperatura del depósito es 1223K.

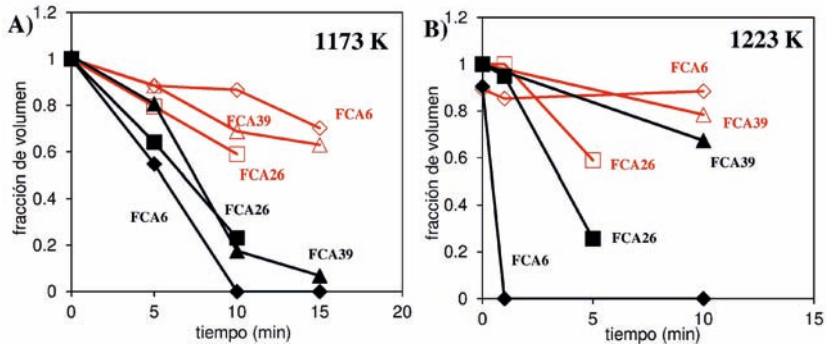


Figura 8. Fracción de volumen DR CO₂ (marcador claro) y N₂ (marcador oscuro) calculada como la relación entre el volumen de la muestra inicial y tras tratamiento a 1173 K (a) y 1223 K (b). (adaptada de de la Casa Lillo, 2002).

Estos resultados se observan claramente en la Figura 8, que muestra que el volumen de microporos obtenido mediante adsorción de CO₂ (símbolos claros) decrece en menor medida cuando aumenta el tiempo de exposición a CVD que el volumen obtenido por adsorción de N₂ (V_{N_2}), probando la disminución del tamaño medio de la microporosidad. La selección de una temperatura adecuada que permita controlar el tamaño de poro es crucial para la producción de TMCs. En este ejemplo, cuando el tratamiento CVD se lleva a cabo a 1223 K, Figura 8b, el tiempo necesario para la formar el depósito de carbono es mucho menor dado que la velocidad de craqueo es mayor, lo que puede dificultar el control del tamaño de la porosidad.

Por tanto, para la síntesis de materiales que pueden ser TMCs, además de la temperatura de CVD, es importante considerar el tamaño y volumen de la microporosidad de del material de partida. Tanto en la Tabla 2 como en la Figura 8 se observa que la variación en V_{N_2} con el tiempo de CVD es más rápida para la muestra con menor

porcentaje de activación y que es difícil alcanzar una gran diferencia entre ambos volúmenes de microporos cuando el material de partida tiene un desarrollo importante de la porosidad. Esto es razonable si tenemos en cuenta que el tamaño medio de microporos del material de partida es elevado (cerca a 1 nm) por lo que la cantidad de carbono que debe depositarse de forma apropiada es grande, lo cual es difícil de controlar para obtener un TMC. Es por tanto necesario partir de un material con una porosidad estrecha (lo que se consigue con un grado de activación bajo) para alcanzar su transformación en TMC conservando un volumen de poros elevado que lo haga interesante para su aplicación.

Como se ha comentado en la sección de caracterización de los TMCs, además de la medida de su porosidad mediante isoterma de adsorción, es necesario llevar a cabo las medidas de la cinética de adsorción de las moléculas que deseen separarse mediante este material con el fin de demostrar que se trata de un tamiz molecular. En estos materiales se ha estudiado la cinética de adsorción de CO_2 y metano (de la Casa-Lillo, 2002). La Tabla 3 recoge algunos datos que se obtienen de estas medidas cinéticas. En concreto se incluye la cantidad de CO_2 adsorbida al cabo de 100 s (parámetro este interesante desde un punto de vista de su aplicación industrial en procesos de PSA, ver sección 5) y la selectividad a los gases puros. Los resultados muestran que las FCAs sin tratar tienen una cinética de adsorción rápida y una selectividad baja (cerca a la selectividad termodinámica) que no es suficiente para poder utilizarse en procesos industriales de separación de estos gases. Cuando las FCAs son tratadas mediante CVD con metano a 1173K, la capacidad de adsorción de ambos gases disminuye, pero la selectividad se incrementa. La muestra FCA6 tratada mediante CVD durante 5 minutos es la única que presenta las propiedades adecuadas para la separación de CH_4 y CO_2 , es decir, adsorbe una cantidad suficiente de CO_2 y posee una selectividad elevada, siendo la relación CH_4/CO_2 adsorbida después de 100 segundos mayor que 8. Esta muestra tratada durante tiempos mayores posee una selectividad muy elevada, pero una adsorción de CO_2 muy baja o despreciable. En el caso de los materiales con un desarrollo de porosidad inicial mayor (muestras FCA26 y FCA9), no se consigue en ningún caso selectividades suficientemente elevadas manteniendo una adsorción de CO_2 suficientemente alta.

Tabla 3. Análisis cinético de la adsorción de CO₂ y CH₄ a 298 K y 0.1 MPa en fibras de carbón tratadas con metano a 1173 K.

Muestra	CO ₂ adsorbido a los 100 segundos (mmol/g)	Selectividad CO ₂ /CH ₄
FCA6	1,80	2,47
FCA6 1173 5	1,49	8,28
FCA6 1173 10	0,16	∞
FCA6 1173 15	0,01	∞
FCA26	2,30	1,87
FCA26 1173 5	2,00	2,06
FCA26 1173 10	1,37	2,80
FCA39	2,51	2,26
FCA39 1173 0	2,68	2,27
FCA39 1173 5	2,29	2,06
FCA39 1173 10	0,78	3,55
FCA39 1173 15	0,44	5,50

5.1.2 Descomposición de breas (Lozano-Castelló 2005).

Una posibilidad para abaratar la producción de los TMCs es buscar fuentes económicas de hidrocarburos para realizar el CVD. En este estudio se ha analizado el uso de los hidrocarburos provenientes de la descomposición de breas de alquitrán de carbón mineral y de petróleo para reducir el tamaño de los poros de un carbón activado microporoso. Las breas de alquitrán de carbón mineral y de petróleo son residuos de escaso valor y existe un interés en encontrar aplicaciones para su revalorización. Este método consiste en la preparación de TMCs mediante un tratamiento térmico de un carbón activado y de una brea de forma simultánea. El carbón activado utilizado como precursor en este estudio tiene un volumen de microporos elevado y una distribución de tamaños de poro estrecha. Al descomponer la brea los compuestos volátiles generados pueden descomponer depositándose en la porosidad del carbón activado. La brea utilizada para modificar la porosidad del carbón activado tiene una pérdida de peso del 65 %

entre 473 y 773 K, Figura 9 (Alcañiz-Monge, 2001). La mayor parte de la pérdida de peso asociada a la volatilización de hidrocarburos sucede, por tanto, a temperaturas inferiores a 773 K.

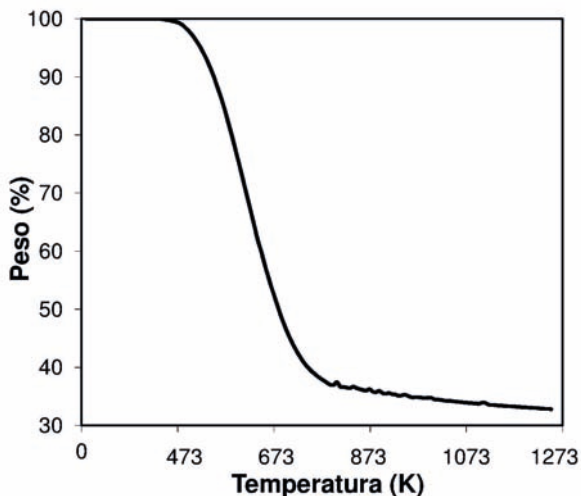


Figura 9. TG de la brea de alquitrán de carbón en atmósfera inerte (adaptada de Alcañiz-Monge, 2001).

Teniendo en cuenta la temperatura de descomposición de la brea, la temperatura elegida para realizar el tratamiento térmico conjunto de la brea y el carbón activado fue 973 K, puesto que a esta temperatura la brea habrá pirolizado casi por completo y, además, es suficiente para que los hidrocarburos de mayor tamaño puedan descomponer. Los experimentos se llevaron a cabo en dos condiciones experimentales diferentes en lo que respecta a la velocidad de calentamiento. Por un lado, a baja velocidad de calentamiento, en condiciones en las que la brea y el carbón activado se calentaron conjuntamente hasta la temperatura de tratamiento (973 K) a 10 K/min y manteniendo la temperatura durante media hora y, por otro, a alta velocidad de calentamiento, de manera que la brea y el carbón activado se introdujeron en el horno al mismo tiempo una vez la temperatura de trabajo había sido alcanzada. La Tabla 4 recoge la textura porosa de las muestras obtenidas bajo distintas condiciones de relación carbón/brea y calentamiento.

Tabla 4. Textura porosa de las muestras tratadas bajo distintas condiciones.

Muestra	Relación carbón/ brea	β (°C/min)	S_{BET} (m ² /g)	$V_{\text{DR}} \text{N}_2$ (cm ³ /g)	$V_{\text{DR}} \text{CO}_2$ (cm ³ /g)	% peso depósito
CATT700	-	-	1336	0,79	0,80	-
CB21L	2/1		1142	0,68	0,58	3
CB11L	1/1	10	988	0,59	0,58	12
CB12L	1/2	10	945	0,43	0,40	25
CB13L	1/3	10	397	0,18	0,31	32
CB11R	1/1	Sin rampa	464	0,26	0,34	30
CB12R	1/2	Sin rampa	-	-	0,20	49
CB13R	1/3	Sin rampa	-	-	0,21	48

La disminución de la relación carbón/brea produce una disminución en V_{CO_2} y V_{N_2} , debido a la mayor cantidad disponible de volátiles por masa de carbón activado. Además, para la misma relación carbón/brea, el depósito de carbono formado es mayor cuando el tratamiento se lleva a cabo en condiciones de calentamiento rápido (Tabla 4, muestras sin rampa). La muestra CB13R muestra el comportamiento esperable de un TMC en lo que respecta a su textura porosa, con una porosidad accesible al CO_2 pero no al N_2 .

La Figura 10 presenta los resultados del estudio cinético para la separación de CO_2/CH_4 sobre esta muestra, comparándose con los de un TMC comercial (T3A). Ambos presentan la misma selectividad frente a la separación de estos gases medida al cabo de 100s, pero la capacidad de adsorción de CO_2 de CB13R es aproximadamente el doble que la de la muestra T3A a tiempos más cortos. Esto sugiere que el tamiz preparado por descomposición de breas tiene un tamaño de la entrada del poro algo mayor que el TMC comercial T3A, haciendo que la velocidad de difusión de CO_2 sea superior.

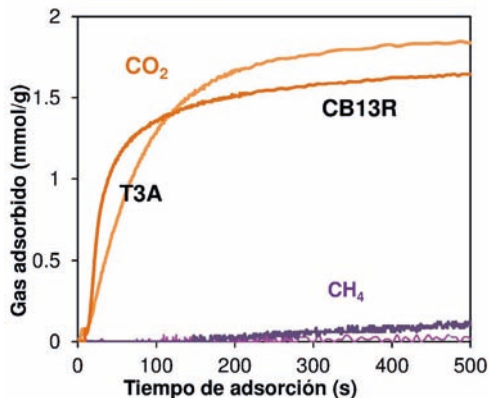


Figura 10. Cinética de adsorción de CO₂ y CH₄ en la muestra preparada mediante descomposición de breas (CB13R) y la muestra comercial Takeda 3A (T3A).

5.2. Modificación por tratamiento térmico (de la Casa-Lillo, 1999).

Otra forma de estrechar la porosidad de un carbón activado para obtener un TMC es mediante un tratamiento térmico a alta temperatura, que provoque un cierto ordenamiento estructural con un crecimiento de los cristales de grafito que dé lugar a una contracción del material y una disminución de su porosidad y de su tamaño de poro. Este método se ha aplicado en fibras de carbón activadas microporosas. Los dominios cristalinos de las fibras de carbón activadas aumentan cuando se les somete a tratamientos térmicos a temperaturas de 1673 y 2273 K, como se ha observado mediante difracción de rayos X. El reordenamiento no sólo produce cambios en su microestructura cristalina sino que también está acompañado de una disminución del diámetro de las fibras, como se ha observado mediante SEM.

La Tabla 5 incluye los datos de textura porosa de FCA con dos grados de activación y de los materiales obtenidos tras tratar térmicamente a 1673 K durante diferentes tiempos. Los resultados muestran que el tratamiento térmico provoca una disminución de la porosidad tanto de la medida mediante adsorción de N₂ como de CO₂ y que sólo se consiguen diferencias importantes entre el volumen de CO₂ y N₂ para las FCA con un grado de activación menor (muestra FCA26). Nuevamente, se deduce que es necesario partir de un material con una distribución de tamaños de poro suficientemente estrecha como para que los cambios en porosidad por el tratamiento aplicado puedan indicar que el material tiene propiedades de TMC. La Tabla 5 también

resume los datos de la cinética de adsorción de CO₂ y CH₄ a 298 K y 0.1 MPa. Los datos muestran que sólo se consiguen materiales con propiedades de TMC en la muestra FCA26, que es el material en el que se alcanzan diferencias elevadas entre el volumen de microporos medido por CO₂ y N₂ tras el tratamiento térmico. Además, estos resultados son un buen ejemplo de la necesidad de complementar los análisis de adsorción de gases con un estudio cinético, ya que los materiales obtenidos a partir de la muestra FCA26 tras un tratamiento durante 2 y 10h tienen una textura porosa similar, si bien la selectividad hacia la separación de CO₂ y CH₄ es muy diferente. La velocidad de difusión de estas moléculas de tamaño similar es muy sensible al tamaño de los poros.

Tabla 5. Propiedades texturales de distintas fibras de carbón activadas tratadas térmicamente durante distintos tiempos.

Muestra	Tiempo de tratamiento (horas)	V _{DR} (CO ₂) (cm ³ /g)	V _{DR} (N ₂) (cm ³ /g)	CO ₂ adsorbido (mmol/g) a los 100 segundos	Selectividad CO ₂ /CH ₄
FCA26	0	0,39	0,39	2,30	2,07
FCA26 1h	1	0,23	0,08	0,94	5,22
FCA26 2h	2	0,17	0,05	0,55	6,11
FCA26 10h	10	0,14	0,04	0,36	∞
FCA47	0	0,55	0,72	-	-
FCA47 1h	1	0,48	0,58	-	-
FCA47 5h	5	0,28	0,44	-	-
FCA47 10h	10	0,30	0,39	-	-

5.3. Carbonización de un precursor carbonoso

Se trata del método más utilizado para preparar membranas de tamices moleculares de carbón. Consiste en un tratamiento de carbonización a 773-1273 K de precursores poliméricos u otros como las breas que, en algunos casos, requiere un tratamiento previo de estabilización en aire para evitar que los materiales fundan durante la pirólisis (Chen, 1994; Ismail, 2001; Walker, 1972,1990). Los gases desprendidos durante

la pirólisis generan porosidad, además de una pérdida de masa que deriva en un encogimiento de la estructura del material. Este es por ejemplo el caso de la poliimida, donde tratamientos térmicos de fibras de este material por encima de 773 K se traducen en pérdidas notables de masa y en el diámetro de fibra (Suda, 1997). La Figura 11 muestra un caso de carbonización de una fibra de poliimida en el que se pierde un 40 % de peso y se produce un encogimiento de las fibras del 25 % cuando la poliimida es carbonizada a 1173 K. Los materiales resultantes pueden ser modificados a posteriori con objeto de modular su porosidad usando las técnicas propuestas en los dos puntos anteriores. Entre los muchos materiales usados como precursores para la producción de TMCs mediante carbonización cabe destacar la celulosa, poliimidias (Kapton), resinas fenólicas, poli(alcohol furfurílico) y las breas (Chen, 1994; Ismail, 2001; Suda 1997; Walker, 1972,1990).

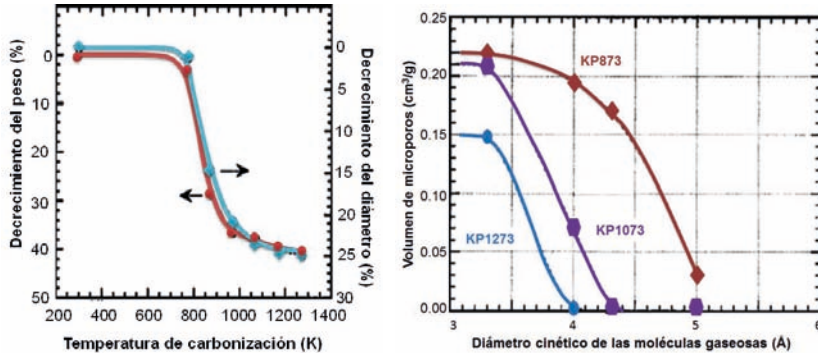


Figura 11. Cambios de peso y diámetro de la fibra de poliimida Kapton en función de la temperatura de carbonización (a). Distribución de tamaños de poro del TMC Kapton preparado a varias temperaturas de carbonización (b). Se representa el volumen de microporos en función del diámetro cinético de las moléculas sonda utilizadas (adaptada de Suda, 1997).

Como en el caso del tratamiento térmico a elevada temperatura, el incremento de la temperatura de carbonización conlleva la contracción de la porosidad observada. Este es el caso de la pirólisis de la poliimida Kapton (Figura 11). La distribución de tamaños de poro comprende un intervalo entre más de 0.5 y 0.33 nm tras un tratamiento térmico a 873 K, contrayéndose la estructura porosa cuando la pirólisis se realiza a 1273 K, obteniéndose no sólo un menor volumen de microporos, sino también una distribución de tamaños más estrecha, entre 0.33 y 0.4 nm. Esto significa que hidrocarburos de tamaño molecular mayor que el etileno no puedan adsorberse en el tamiz resultante, mientras que el CO₂ sí lo hace. El TMC resultante puede usarse, por tanto, en la purificación de corrientes de hidrocarburos.

Como ejemplo más detallado del método de carbonización para preparar TMC, se explican a continuación las propiedades de tamiz molecular de fibras de carbón de uso general que son una consecuencia de su método de preparación, que incluye una etapa de carbonización.

5.3.1 Pirólisis de un precursor carbonoso: Fibras de carbón de uso general como tamices moleculares de carbón (de la Casa-Lillo, 1998)

Las fibras de carbón de uso general son materiales que contienen microporosidad estrecha y una distribución homogénea de tamaños de poro, que son susceptibles de ser utilizadas como TMCs. En el estudio que se explica en esta sección se estudiaron las propiedades de tamiz molecular de fibras de carbón de uso general preparadas a partir de diferentes precursores y sometidas a diferentes tratamientos. La preparación de las fibras de carbón involucra diversas etapas (Alcañiz-Monge, 1998):

- a) **Hilado del precursor** a partir de una disolución o un fundido.
- b) **Estabilización** de las fibras mediante un proceso oxidante, normalmente en aire y en un intervalo de temperaturas que, habitualmente, se encuentra entre 473-623K. El objetivo de este proceso es conseguir que la fibra no funda en la etapa posterior de carbonización.
- c) **Carbonización** en atmósfera inerte a 1273-1773K, que produce un incremento del contenido en carbono (85-99%).
- d) **Grafitización** en atmósfera inerte a temperaturas superiores a 2773K, que da lugar a un contenido en carbono superior al 99%. Esta etapa no se emplea en la fabricación de fibras de carbón de uso general.

Dependiendo del origen del precursor, las fibras de carbón se obtienen con distinta porosidad, lo que condiciona su empleo como TMCs. La Tabla 6 muestra las propiedades texturales de fibras de carbón obtenidas a partir de precursores distintos: brea de alquitrán de carbón mineral (CFD y CFB) y brea de petróleo (CFP). Estas muestras se comparan con otras comerciales: un tamiz molecular de carbón (CMScom) y una fibra de carbón (FCcom).

Tabla 6. Volumen de microporos obtenido mediante adsorción de CO₂ a 273K y diámetro medio de las fibras estudiadas obtenido mediante SEM.

Muestra	V _{DR} (CO ₂) (cm ³ /g)	Diámetro medio (µm)
CMSCom	0,18	-
CFCom	0,18	18
CFP	0,25	30
CFB	0,19	30
CFD	0,05	40

Todas las muestras estudiadas adsorben CO₂ a 273K, pero no presentan capacidad de adsorción de N₂ a 77K, por lo que se trata de fibras de carbón de microporosidad estrecha, cuyo análisis preliminar indica que pueden ser empleadas como TMCs. En lo que concierne al volumen de microporos, se observa que, salvo la muestra CFD, las fibras de carbón presentan un volumen igual o mayor valor que el TMC comercial (CMSCom). Por tanto, las fibras de carbón, sin ser sometidas a ningún tratamiento de activación, presentan una capacidad de adsorción tan adecuada para su uso como tamiz molecular como los TMCs comerciales.

Si se comparan las fibras de carbón según el material de origen, se observa que las fibras de carbón basadas en brea de petróleo (CFP) tienen un volumen de microporos mayor que las fibras de carbón procedentes de breas de alquitrán de carbón mineral (CFB y CFD). Esta diferencia se debe, por tanto, al precursor. En el caso de las CFP, éstas presentan mayor porosidad debido a que el precursor posee menor aromaticidad, lo que conduce a un mayor incremento de peso en la etapa de estabilización y una mayor pérdida de peso en el proceso de carbonización, generando un volumen de porosidad mayor.

Este análisis preliminar indica que las fibras de carbón de uso general tienen una distribución de tamaños de poro y una capacidad de adsorción adecuadas para su aplicación como TMCs. No obstante, se deben realizar estudios cinéticos de adsorción para constatar estas propiedades. Al igual que en ejemplos anteriores, se estudió la separación de CH₄ y CO₂.

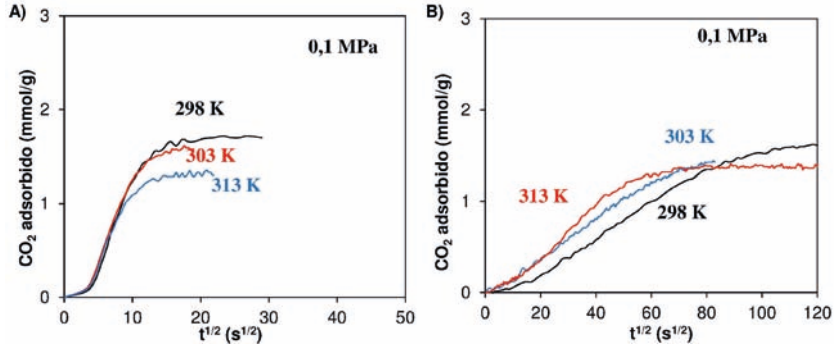


Figura 12. Curvas de adsorción de CO_2 frente a $t^{1/2}$ para (a) el tamiz molecular comercial (CMSCoM) y (b) las FC comerciales (FCCom), obtenidas a diferentes temperaturas (298, 303 y 313 K) y una presión de 0,1 MPa. En este intervalo de temperaturas no se observa adsorción de metano (Figura adaptada de de la Casa-Lillo, 1998).

La Figura 12 muestra las curvas de adsorción de CO_2 frente a $t^{1/2}$ para las dos muestras comerciales. Es preferible representar la cantidad adsorbida frente a la raíz cuadrada del tiempo porque la integración de la ecuación de velocidad de difusión cuando la cantidad adsorbida es baja (lo cual se considera que ocurre para relaciones de moles adsorbidos respecto a la capacidad de adsorción máxima en el equilibrio, menores de 0.3), es la siguiente (Do, 1998; Ruthven, 1984):

$$n_t/n_\infty = A/V \cdot \sqrt{(D/\pi)} \cdot \sqrt{t} \quad (1.3)$$

Donde n_t es el número de moles adsorbidos hasta el tiempo t o en el equilibrio (∞). A/V es el cociente entre el área externa y el volumen de la partícula que, para partículas esféricas y para cilindros es 3 dividido por el radio de la partícula y 2 dividido entre el radio de la fibra, respectivamente. Representando la masa adsorbida frente al tiempo elevado a 0.5 se lineariza la curva y es posible obtener la difusividad de la pendiente de la parte inicial de la curva.

En la Figura 12 no aparecen las medidas correspondientes al metano debido a que no se produce adsorción apreciable de este gas en el intervalo de temperaturas estudiadas y a la presión del experimento. Esta figura muestra, sobre todo en el caso de las fibras de carbón (Figura 12b), que la respuesta cinética de la adsorción de CO_2 depende de la temperatura y se favorece con el incremento de la misma. Se trata de una evidencia de que la adsorción es un proceso activado característico de los TMCs, en los que la adsorción de CO_2 se produce en la porosidad más estrecha.

No obstante, si se comparan ambas figuras, se pueden observar diferencias importantes entre los dos materiales comerciales. En el caso del tamiz molecular (CMSCoM), la adsorción se produce en un tiempo corto y el equilibrio se alcanza transcurridos 200 segundos en todos los casos, indicando que el material posee una capacidad de adsorción muy elevada a tiempos cortos que permite su empleo como TMC. En cambio, las fibras de carbón comerciales (CFCoM) necesitan un tiempo muy superior para alcanzar el equilibrio, incluso a la temperatura más alta empleada en estas medidas. Por tanto, las fibras de carbón estudiadas no son adecuadas desde el punto de vista cinético para esta aplicación.

Para mejorar la cinética de adsorción de las fibras de carbón (sin modificar el volumen de microporos) se realizó un tratamiento en N_2 a 1153 K. La Figura 13 muestra la curva termogravimétrica y las curvas de velocidad de desorción de gases durante desorción térmica programada (DTP) de la muestra CFCom tratada hasta 1173K. Así pues, en la Figura 13a se observa una pérdida de un 6% en peso a temperaturas inferiores a 373K, debido al agua adsorbida en los microporos del material. Cuando continúa aumentando la temperatura hasta 1173 K, se produce una pérdida de peso del 3% que es debida a la pérdida de H_2 , CO y CO_2 , además de H_2O , gases detectados durante el DTP (Figura 13b) y que proceden de la descomposición de grupos funcionales existentes en la superficie del material. Según dicho experimento de DTP, por encima de 453K se produce el desprendimiento de un 3 % en peso aproximadamente de CO y CO_2 (400 μ moles/g de cada gas), que corrobora lo observado en el experimento de TG.

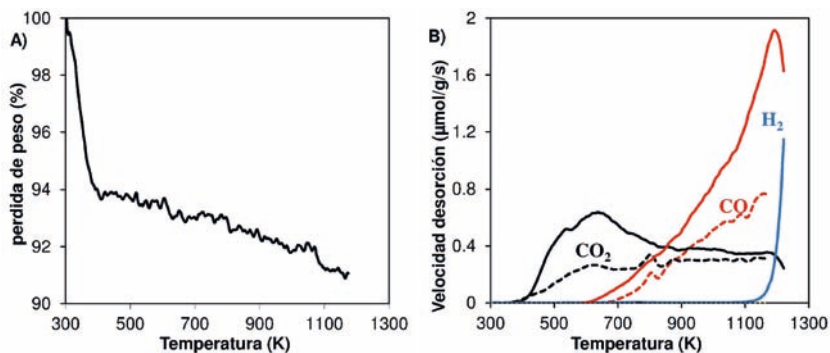


Figura 13. (a) Cambio en el peso de la muestra en función de la temperatura de CFCom en atmósfera inerte. (b) Perfil DTP en atmósfera inerte de CFCom (línea continua) y CFP (línea discontinua) (Adaptado de la Casa-Lillo, 1998).

Los resultados muestran la presencia de grupos oxigenados superficiales en las fibras de carbón formados probablemente por el contacto con el aire durante el periodo de almacenamiento. Estos grupos funcionales pueden obstruir la porosidad del material, provocando que la cinética de adsorción sea lenta o que se llegue a bloquear el acceso de los gases a los poros más estrechos. Por tanto, cabe esperar que un tratamiento térmico en atmósfera inerte mejore la cinética de adsorción de las fibras de carbón, al eliminar estos grupos funcionales que, en este material con una porosidad inicial tan estrecha, deben concentrarse en la entrada de los poros.

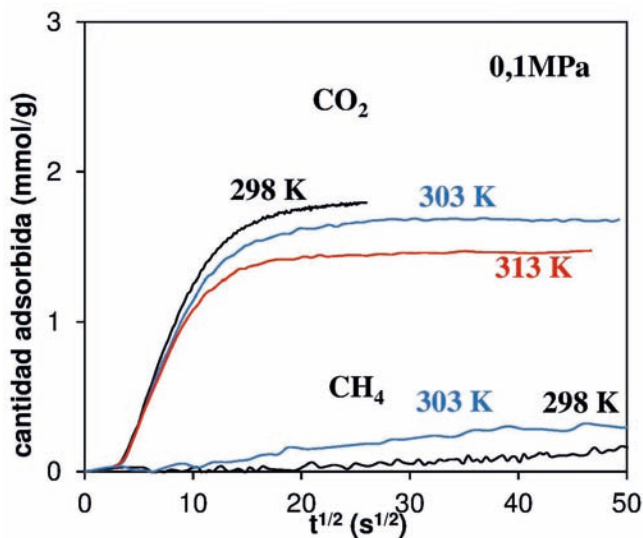


Figura 14. Curvas de adsorción de CO₂ y CH₄ frente a $t^{1/2}$ a 0.1 MPa y distintas temperaturas: 298, 303 y 313 K, para fibras de carbón comerciales (CFCOM) tratadas a 1153 K (Adaptada de de la Casa-Lillo 1998)

La Figura 14 muestra la cinética de adsorción de las CFCOM tras el tratamiento en atmósfera inerte. Si comparamos con la Figura 12b, se observa claramente una mejora en la cinética de adsorción de CO₂ debido a la apertura producida en la entrada de la microporosidad. Aunque se produce también la adsorción de metano, ésta ocurre con una cinética muy lenta. Es muy interesante destacar que el material obtenido tras el tratamiento térmico presenta un comportamiento comparable al TMC comercial que, junto con su forma de fibra, hace que estos materiales sean muy interesantes para preparar TMC conformados como telas, monolitos,...

6. Aplicación en la separación de gases

La aplicación más importante de los TMCs es en procesos de separación de mezclas de gases en las que su funcionamiento es debido principalmente a su tamaño de poro y la separación es debida a la diferente cinética de adsorción. La Tabla 7 recoge información de algunos TMCs comerciales y de sus usos más frecuentes. Por ejemplo, los tamices SHIRASHAGI MSC y los CMS-165, CMS-185 y CMS-200 presentan un tamaño de poro de 3-4 Å que permiten la separación N_2-O_2 en el aire. Otros TMCs de tipo membrana, preparados a partir de celulosa o una resina polimérica, se pueden emplear además en la purificación de hidrógeno. Sin embargo, hasta el momento, los TMCs de membrana aún no tienen aplicación industrial debido a su elevado coste y a problemas de fragilidad estructural (Bernardo, 2009; Ismail, 2003-2011), por lo que esta sección se va a centrar en el uso de TMCs en forma de grano o de pellet para la separación de gases, dado que ésta sí es una aplicación industrial bien establecida de estos materiales.

Tabla 7. Tipos de TMCs comerciales y sus aplicaciones.

Empresa	Producto	Características	Aplicaciones
Japan EnviroChemicals, Ltd	SHIRASHAGI MSC (1500 MT/año) (anteriormente TAKEDA)	Tamaño poro 3-4 Å, aprox Pellet 1.8 mm diám.	Separación N_2-O_2 en aire (aprox. 200 Nm ³ /h. ton), 99% pureza
Carbotech AC GmbH	CMS producidos en Alemania	----	----
Dalian Haixin Chemical Industrial Company, Ltd	CMS-165, CMS-185, CMS-200	Tamaño poro 3-4 Å, aprox Pellet 2-2.2 mm diám.	Separación N_2-O_2 en aire (aprox. 200 Nm ³ /h. ton), 99% pureza
Carbon Membranes, Ltd (Israel)	Membrana de fibras huecas ("Hollow fiber membrane")	Pirólisis de fibras densas huecas de celulosa ("cellulose dense hollow fibers") + CVD propileno + oxidación para abrir poros	Separación N_2-O_2 en aire Purificación H_2
Blue Membranes GmbH	Membrana plana con configuración de panal de abeja	Resina epoxi+ resina+fenólica (el soporte es un papel modificado con fibras cerámicas)	Separación N_2-O_2 en aire Purificación H_2

Se han desarrollado tres esquemas genéricos para la separación por procesos de adsorción: adsorción con balanceo térmico (Thermal Swing Adsorption, TSA), adsorción con balanceo de presión (Pressure Swing Adsorption, PSA) y adsorción con balanceo de concentración (Concentration Swing Adsorption, CSA). Se trata de procesos que emplean cambios en un parámetro del sistema, como la temperatura, la presión o la concentración del adsorbato para concentrar y/o regenerar el TMC. La diferencia entre PSA y TSA es que la regeneración en el primero es por cambio de presión y en el segundo es por calentamiento del adsorbente.

El concepto de PSA se patentó en 1932, pero la primera patente de aplicación tecnológica del PSA apareció en 1960 (Skarstrom, 1960). La característica fundamental en el funcionamiento de PSA es que cuando el adsorbente se satura, la alimentación se detiene y, simultáneamente, la presión total del sistema se reduce. Esta reducción de presión conduce a la desorción parcial de las moléculas adsorbidas en el TMC de la columna, regenerando el adsorbente. Una variación de este proceso se conoce como VSA, que se diferencia fundamentalmente en que se utiliza vacío para llevar a cabo la regeneración del adsorbente. Ambos procesos suelen trabajar con varios adsorbentes en paralelo, buscando el poder trabajar en continuo.

A pesar de que el TSA se desarrolló antes que el PSA, la comercialización de los PSA ha sido mucho más rápida, puesto que presenta varias ventajas, como que el tiempo de cada ciclo TSA (1h aprox.) es mucho mayor que para PSA (varios minutos, típicamente 10 min).

Sin embargo, en algunos casos es preferible el uso del TSA frente al PSA, principalmente cuando algún componente se adsorbe fuertemente, cuando un cambio pequeño en temperatura provoca una desorción importante y cuando la concentración del componente a separar es baja (inferior a unos pocos % en volumen).

Las aplicaciones industriales más importantes del PSA son la separación de aire (empleando TMCs o zeolitas), la purificación de H_2 (empleando carbones activados y TMCs) y, recientemente la separación de CO_2 y CH_4 , proceso requerido para la purificación de biogás natural (Bhadra, 2011; Jayaraman, 2002; Jee, 2005).

Las mejoras en PSA pueden llegar a través de una mejora del material adsorbente o de la ingeniería del proceso. Un ejemplo de este último

caso es el RapidPSA, donde se usa un tiempo de ciclo inferior a 30 segundos (Golden, 2003; Grande, 2011). Durante un ciclo común de PSA (aproximadamente 10 minutos), el adsorbente se utiliza para adsorber y desorber cierta cantidad de gas. En cada columna de PSA, el gas adsorbido se distribuye en dos zonas: la inicial, en la que se ha alcanzado el equilibrio, y la zona final, donde se da transferencia de materia, ya que el adsorbente no está completamente saturado. La existencia de la zona de transferencia de materia se debe a las limitaciones cinéticas causadas por problemas difusivos en los microporos estrechos del adsorbente, controlando la cinética global del proceso. Según el tiempo pasa, una zona cada vez mayor de la columna ha llegado al equilibrio de adsorción, pero la velocidad de adsorción, es decir, los moles adsorbidos por segundo, disminuye al reducirse la zona de transferencia. Si se reduce el tiempo de ciclo, se disminuye la cantidad total de gas adsorbida, pero como la velocidad de adsorción es mayor en los tiempos iniciales, aunque la disminución del tiempo de ciclo implique una reducción en la cantidad total de gas adsorbido, la productividad de la unidad de PSA es mayor. Por ejemplo, supongamos que una reducción del tiempo de ciclo en un factor de 10 da lugar a una reducción de la cantidad adsorbida de gas en un factor de 2. La unidad de PSA resultante, por tanto, tendrá un tamaño 5 veces menor (ya que si se mantiene un mismo caudal, el tiempo de ciclo se reduce disminuyendo el volumen de la unidad de tratamiento), y por tanto su productividad se incrementará en un factor de 5.

Esta modificación de la tecnología PSA permite avances muy importantes, sobre todo en sistemas médicos portátiles. El PSA se utiliza habitualmente en hospitales para producir oxígeno medicinal. La posibilidad de utilizar RPSA supone, por el tamaño pequeño de los dispositivos, grandes ventajas, pues permite que los dispositivos puedan ser utilizados por los pacientes crónicos en sus domicilios o en ambulatorios.

El uso de esta tecnología estaba limitado por problemas fluidodinámicos (Grande, 2011). En primer lugar, la presurización del lecho requiere un tiempo que se acerca al orden del tiempo de ciclo; para evitar estos problemas se han propuesto conformaciones de monolitos o adsorbentes soportados en láminas buscando reducir la pérdida de carga. En segundo lugar, el sistema de válvulas necesario para trabajar en tiempos tan cortos es complejo, y la tecnología necesaria sólo se ha encontrado disponible tras la comercialización

de válvulas rotatorias multipuertos. El uso de columnas radiales, que disponen el adsorbente en longitudes de lechos menores que en las axiales (lo que se traduce en menores pérdidas de cargas), también ha facilitado tratar volúmenes de gases mayores con velocidades lineales más razonables. Por último, los modelos matemáticos para simular, predecir y diseñar unidades RPSA mediante los balances de masas y energías correspondientes no son triviales, y modelos muy extendidos para el diseño de PSA, como por ejemplo el uso de “linear driving force” para el cálculo de la velocidad de transferencia de masa, dejan de ser aplicables en estas condiciones.

6.1. Separación de aire

Puesto que una de las aplicaciones más importantes de los TMCs es la separación del aire mediante un proceso industrial de PSA, a continuación se describen brevemente las tecnologías más importantes estableciendo comparaciones entre ellas.

Actualmente, existen tres tecnologías para la separación de aire: separación por adsorción, separación por membranas y separación criogénica. La Figura 15 muestra un esquema del funcionamiento de las tres tecnologías.

La separación por PSA consiste en el empleo de un material que sea capaz de adsorber selectivamente gases presentes en el aire. En el caso de la separación por membranas, éstas dejan paso de forma selectiva a algunos componentes de la mezcla de gases, de tal manera que los componentes permeables a la membrana avanzan por un camino distinto en la conducción. La separación criogénica, en cambio, se fundamenta en cambios de fases y de temperatura en el medio, que conducen a la separación de los gases, que condensan en zonas distintas de la columna de destilación; en esta tecnología se emplean cajas frías (de 15-60 m de altura y de 2-4 m de anchura) selladas que contienen la columna de destilación.

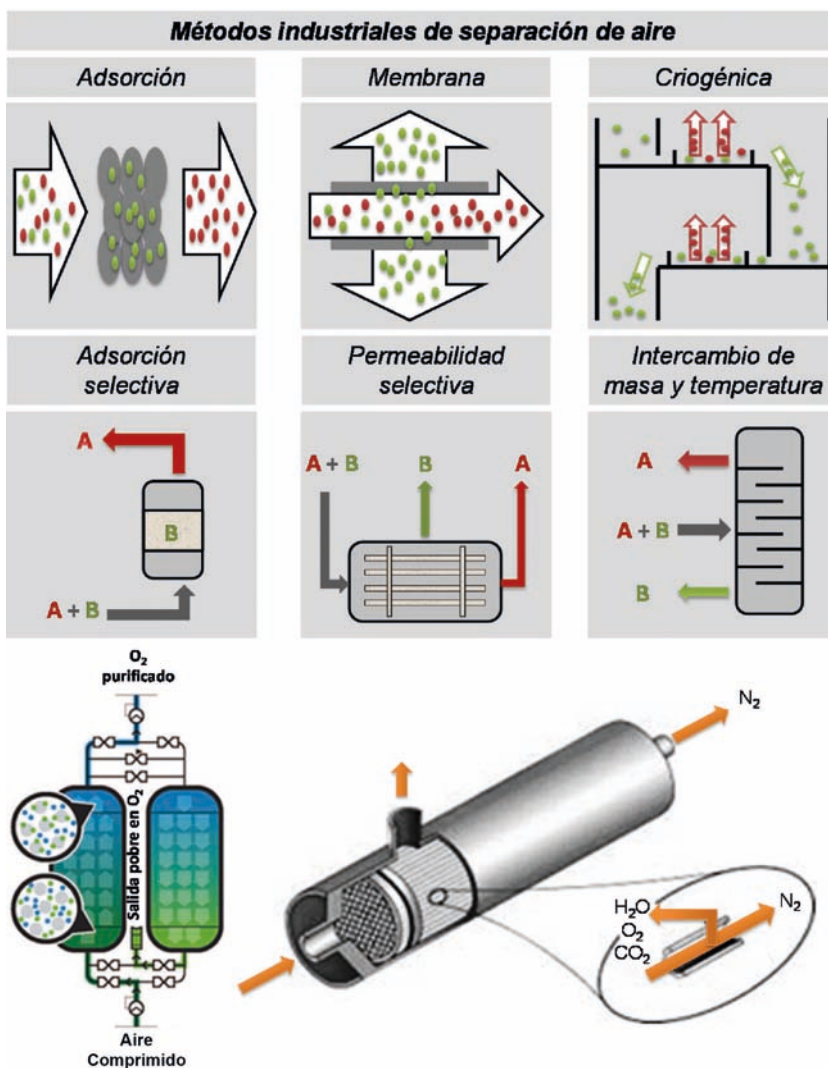


Figura 15. Sistemas de separación de gases: PSA, separación por membranas y separación criogénica. Ejemplo de sistema PSA y de membrana

Como se ha destacado con anterioridad, los TMCs se pueden emplear en la separación de aire, ya sea en aplicaciones de PSA o de membrana, pues adsorben O_2 selectivamente frente al N_2 debido a que los dos gases presentan distinta velocidad de difusión y a que el O_2 tiene un tamaño ligeramente menor. La Figura 16 representa el perfil de

velocidades de adsorción de distintos gases para un TMC comercial de la casa Shirasagi. En él se aprecia cómo la adsorción de oxígeno, o de dióxido de carbono, se produce de forma más favorable que la de nitrógeno, o metano, por lo que se podría utilizar para separar el O₂ de estos últimos gases pero no de otros como el dióxido de carbono.

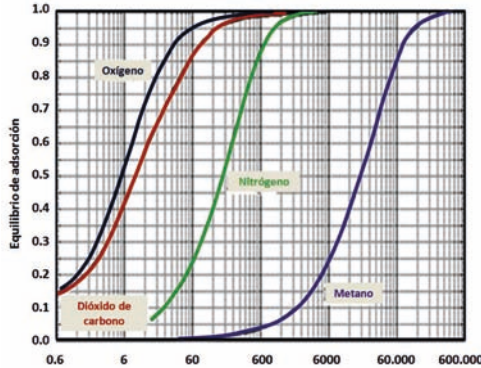


Figura 16. Curvas de cantidad adsorbida frente a tiempo a 298K para la adsorción de distintos gases en el TMC Shirasagi (adaptado de http://www.jechem.co.jp/shirasagi_e/tech/msc.html).

El uso de una u otra tecnología viene determinado por la pureza de las corrientes a obtener y de los volúmenes a producir de las mismas. La Tabla 8 recoge la pureza obtenida de N₂ y O₂ mediante las distintas tecnologías. Así, la tecnología que proporciona productos de mayor pureza es la separación criogénica. La separación por PSA también permite obtener valores elevados de pureza a un menor coste energético, mientras que en el caso de la separación por membranas la selectividad del proceso es menor, pero la implementación de la tecnología es más sencilla.

Tabla 8. Pureza de los gases obtenidos tras la separación mediante las distintas tecnologías: PSA, separación criogénica y separación por membranas.

	PSA	Separación criogénica	Separación por membranas
% N ₂	99.9995	99.9999	99.95
% O ₂	90.94	99.9	-

La Tabla 9 resume las características de las dos tecnologías más importantes para separación de aire: PSA y separación criogénica.

En ambos casos, los procesos presentan una elevada fiabilidad y durabilidad. La separación criogénica aporta algunas posibilidades adicionales, como la producción de corrientes de gases combinadas selectivamente o la obtención de flujos de líquidos, además de gases, o la combinación de ambos. No obstante, la separación por PSA presenta un coste muy bajo gracias a su bajo consumo energético y proporciona una pureza que, aun siendo menor, es elevada (Tabla 8). Además, aunque la separación criogénica está preparada para operar durante periodos largos, la separación por PSA puede detenerse y ponerse en marcha nuevamente sin costes adicionales, lo que supone una gran ventaja.

Tabla 9. Características de las dos tecnologías más importantes de separación de aire.

PSA	Separación criogénica
➤ Pureza intermedia	➤ Elevada pureza
➤ Bajo consumo de energía	➤ Producción simultánea de varios gases
➤ Inicio rápido	➤ Salida de gases o líquidos
➤ Bajo coste de mantenimiento	➤ Largo periodo de operación
➤ Elevada fiabilidad	

7. Conclusiones

Los tamices moleculares de carbón son materiales capaces de separar mezclas de gases gracias a una estructura microporosa estrecha y homogénea de tamaño similar a la de las moléculas de gas a ser separadas. La difusión activada está detrás de su mecanismo de funcionamiento, aprovechándose no sólo las distintas capacidades de adsorción sobre el TMC para cada molécula, sino también y sobre todo la distinta velocidad de difusión de las moléculas en la red porosa. Los TMCs pueden ser preparados por carbonización directa de polímeros sintéticos o por modificación de la porosidad de un material carbonoso poroso preexistente. En este último caso, el método más convencional es el depósito de carbono por craqueo de hidrocarburos en fase vapor y resulta muy importante la selección de la porosidad del material de partida.

En lo que respecta a la caracterización de estos materiales, las técnicas más importantes son las isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ a 77 y 273 K, respectivamente, cuya combinación permite esclarecer cuál es el tamaño de poro del material y si este va a estar

en el intervalo requerido para ser considerado un TMC. Los ensayos cinéticos de adsorción de moléculas de los gases a separar son la otra herramienta fundamental y absolutamente necesaria para la correcta caracterización de los TMCs.

Los TMCs son habitualmente conformados en pellets. También es posible encontrar membranas de TMC con prestaciones superiores a la conformación en pellet, pero que todavía no han encontrado aplicación comercial debido a su elevado precio y a la necesidad de mejorar algunas de sus propiedades, como su estabilidad mecánica. El mejor rendimiento de estos sistemas frente a otros en la separación de mezclas de gases con moléculas de tamaños similares, como el aire, o en la purificación del metano o el dióxido de carbono de efluentes gaseosos, hace prever un interés creciente en el estudio y desarrollo de los TMCs en los próximos años.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO, Generalitat Valenciana y FEDER por la ayuda económica (Proyectos CTQ2012-31762 y PROMETEO /2009/047).

8. Bibliografía

ALCAÑIZ-MONGE, J. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2001). «Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation», *Fuel* 80(1), pp. 41–48.

ALCAÑIZ-MONGE, J. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (Eds.) (1998). *Fibras de Carbón: Preparación y Aplicaciones*, Universidad de Alicante, 1998.

BARRER, R.M. STRACHAN, E. (1955). «Sorption and surface diffusion in microporous carbon cylinders», *Proceedings of the Royal Society A* 231, pp. 52-74.

BERNARDO, P. DRIOLI, E. GOLEMME, G. (2009). «Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art», *Industrial & Engineering Chemical Research* 48(10), 4638–4663.

BHADRA, S.J. FAROOQ, S. (2011). «Separation of Methane–Nitrogen Mixture by Pressure Swing Adsorption for Natural Gas Upgrading», *Industrial & Engineering Chemical Research* 50(24), pp. 14030–14045.

BIRD, A. J. TRIMM, D. L. (1983). «Carbon molecular sieves used in gas separation membranes», *Carbon* 21(3), pp. 177-180.

BRECK, D.W. EVERSOLE, W.G. MILTON, R.M. REED, T.B. THOMAS, T.L. (1956). «Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A», *Journal of American Chemical Society* 78, pp. 5963–5972.

CABRERA, A.L. ZEHNER, J.E. COE, C.G. GAFFNEY, T.R. FARRIS, T.S. ARMOR, J.N. (1993). «Preparation of carbon molecular sieves. I. Two-step hydrocarbon deposition with a single hydrocarbon», *Carbon* 31(6), pp. 969–976.

CAZORLA-AMORÓS, D. ALCAÑIZ-MONGE, J. DE LA CASA-LILLO, M.A. LINARES-SOLANO, A. (1998). «CO₂ As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons», *Langmuir* 14(16), pp. 4589-4596.

CAZORLA-AMORÓS, D. ALCAÑIZ-MONGE, J. LINARES-SOLANO, A. (1996). «Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption», *Langmuir* 12, pp. 2820–2824.

CAZORLA-AMORÓS, D. LOZANO-CASTELLÓ, D. MÜLLER, M. (2009). «Application of Non-crystalline Diffraction with Microfocus to Carbon Fibres», en T.A. Ezquerra, T.A. y col. (Eds.), *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences, Lecture Notes in Physics* Vol. 776, Springer, Berlin Heidelberg, 2009, pp. 199-216.

CHEN, Y. D., & YANG, R. T. (1994). «Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane», *Industrial & engineering chemistry research* 33(12), pp. 3146-3153.

DE LA CASA-LILLO, M.A. ALCAÑIZ-MONGE, J. RAYMUNDO-PIÑERO, E. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (1998). «Molecular sieve properties of general-purpose carbon fibres», *Carbon* 36(9), pp. 1353–1360.

DE LA CASA-LILLO, M.A. (1999). *Fibras de carbón y carbones activados: caracterización y aplicaciones en separación y almacenamiento de gases*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, 1999.

DE LA CASA-LILLO, M.A. MOORE, B.C. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, A. (2002). «Molecular sieve properties obtained by cracking of methane on activated carbon fibers», *Carbon* 40(13), pp. 2489–2494.

DO, D.D. (Ed.) (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, London, 1998.

EMMETT, P.H. (1948). «Adsorption and pore-size measurements on charcoals and whetlerites», *Chemical Reviews* 43, pp. 69–148.

FUERTES, A. B. CENTENO, T. A. (1998) «Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes», *Journal of Membrane Science* 144, pp. 105-111.

GOLDEN, T.C. GOLDEN, C.M.A. ZWILLING, D. P. (2003) «Self-supported structured adsorbent for gas separation», US patent 6, 565, 627, 2003.

GRANDE, C.A. (2012). «Advances in pressure swing adsorption for gas separation», *ISRN Chemical Engineering* 2012, Article ID 982934, pp. 1-13.

GUMP, C.J. TUAN, V.A. NOBLE, R.D. FALCONER, J.L. (2001). «Aromatic Permeation through Crystalline Molecular Sieve Membranes», *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, pp. 565–577.

HATORI, H. KOBAYASHI, T. HANZAWA, Y. YAMADA, Y. IIMURA, Y. KIMURA, T. SHIRAISHI, M. (2001). «Mesoporous carbon membranes from polyimide blended with poly(ethylene glycol)», *Journal of Applied Polymer Science* 79, pp. 836-841.

HAYASHI, J. MIZUTA, H. YAMAMOTO, M. KUSAKABE, K. MOROOKA S. (1997). «Pore size control of carbonized BPDA-pp' ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon», *Journal of Membrane Science* 124, pp. 243–251.

ISMAIL, A.F. DAVID, L.I.B. (2001). «A review on the latest development of carbon membranes for gas separation», *Journal of Membrane Science* 193, pp. 1–18.

ISMAIL, A.F. DAVID, L.I.B. (2003). «Future direction of R&D in carbon membranes for gas separation», *Membrane Technology* 2003(4), pp. 4-8.

ISMAIL, A.F. RANA, D. MATSUURA, T. FOLEY, H. (Eds.) (2011). *Carbon-based Membranes for Separation Processes*, Springer Science+Business Media, LLC, 2011.

JAYARAMAN, A. CHIAO, A.S. PADIN, J. YANG, R.T. MUNSON, C.L. (2002). «Kinetic separation of methane/carbon dioxide by molecular

sieve carbons», *Separation Science and Technology* 37(11), pp. 2505–2528.

JEE, J.-G. KIM, M.-B. LEE, C.-H. (2005). «Pressure swing adsorption processes to purify oxygen using a carbon molecular sieve», *Chemical Engineering Science* 60(3), pp. 869–882.

JONES, C.W. KOROS, W.J. (1995). « Carbon composite membranes: A solution to adverse humidity effects », *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34, pp. 164-167.

JUNGTGEN, H. (1977). «New applications for carbonaceous adsorbents», *Carbon* 15(5), pp. 273-283.

KAWABUCHI, Y. KAWANO, S. MOCHIDA, I. (1996). «Molecular sieving selectivity of active carbons and active carbon fibers improved by chemical vapour deposition of benzene», *Carbon* 34, pp. 711–717.

KORESH, J.E. SOFFER, A. (1983). «Molecular sieve carbon permselective membrane. Part 1. Presentation of a new device for gas mixture separation», *Separation Science and Technology* 18, pp. 723–734.

KYOTANI, T. (2000). «Control of pore structure in carbon», *Carbon* 38(18), pp. 269-286.

LINARES-SOLANO, A. CAZORLA-AMORÓS, D. (2008) «Adsorption on Activated Carbon Fibers». en E. J. Bottani, J.M.D. Tascón (ed.), *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, 2008, pp 431-454.

LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. QUINN, D.F. (2002). «Micropore Size Distributions of Activated Carbons and Carbon Molecular Sieves Assessed by High-Pressure Methane and Carbon Dioxide Adsorption Isotherms», *The Journal of Physical Chemistry B* 106, pp. 9372–9379.

LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2003) «Microporous Solid Characterization: Use of Classical and “New” Techniques», *Chemical Engineering & Technology* 26, pp. 852–857.

LOZANO-CASTELLO, D. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, A. OSHIDA, K. MIYAZAKI, T. KIM, Y.J. HAYASHI, T. ENDO, M. (2005). «Comparative Characterization Study of Microporous Carbons by

HRTEM Image Analysis and Gas Adsorption», *The Journal of Physical Chemistry B* 109, pp. 15032–15036.

LOZANO-CASTELLÓ, D. ALCAÑIZ-MONGE, J. CAZORLA-AMOROS, D. LINARES-SOLANO, A. ZHU, W. KAPTEIJN, F. MOULIJN, J.A. (2005). «Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from an activated carbon by pitch pyrolysis», *Carbon* 43(8) pp. 1643–1651.

LOZANO-CASTELLÓ, D. SUÁREZ-GARCÍA, F. CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO, A. (2008). «Porous texture of carbons», en F. Beguin, E. Frackowiak (Eds.), *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, CRC Press, 2008, pp. 115-162.

MIURA, K. HAYASHI, J. HASHIMOTO, K. (1991). «Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives», *Carbon* 29(4-5), pp. 653-660.

MOHAMED, A.R. MOHAMMADI, M. DARZI, G.N. (2010). «Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review». *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, pp. 1591–1599.

MOORE, S.V. TRIMM, D.L. (1977). «The preparation of carbon molecular sieves by pore blocking», *Carbon* 15(3) pp. 177–180.

OZAKI, J. ENDO, N. OHIZUMI, W. IGARASHI, K. NAKAHARA, M. OYA, A. (1997). «Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend», *Carbon* 35(7), pp. 1031-1033.

RAO, M.B. SIRCAR, S. (1993). «Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow», *Journal of Membrane Science* 85, pp. 253–264.

ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, F. SING, K.S.W. (Ed.) (1998). *Adsorption by powders and porous solids*. Academic press, 1998.

RUTHVEN, D. M. (Ed.) (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, New York, 1984.

SING, K.S.W. EVERETT, D.H. HAUL, R.A.W. MOSCOU, L. PIEROTTI, R.A. ROUQUEROL, J. SIEMIENIEWSKA, T. (1985). «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity», *Pure and Applied Chemistry* 57(4), pp. 603-619.

SIRCAR, S. (2008). «Gas separation and storage by activated carbons», en E. J. Bottani, J.M.D. Tascón (ed.), *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, 2008, pp 565-592.

SKARSTROM, C.W. (1960) *Method and Apparatus for Fractionating Gas Mixtures by Adsorption*, US. Patent 2,944,627, 1960.

SUDA, H. HARAYA, K. (1997). «Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from kapton polyimide», *Journal of Physical Chemistry B* 101(20), pp. 3988–3994.

VARELA-GANDÍA, F.J. BERENQUER-MURCIA, A. LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. (2010). «Hydrogen purification for PEM fuel cells using membranes prepared by ion-exchange of Na-LTA/carbon membranes», *Journal of Membrane Science* 351, pp. 123–130.

VARELA-GANDÍA, F.J. BERENQUER-MURCIA, A. LOZANO-CASTELLÓ, D. CAZORLA-AMORÓS, D. (2011). «Zeolite A/carbon membranes for H₂ purification from a simulated gas reformer mixture», *Journal of Membrane Science* 378, pp. 407–414.

VERMA, S.K. WALKER, P.L. (1992). «Preparation of carbon molecular sieves by propylene pyrolysis over microporous carbons», *Carbon* 30(6), pp. 829–836.

VU, D.Q. KOROS, W.J. (2002). «High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes», *Industrial & Engineering Chemical Research* 41, pp. 367-380.

VYAS, S.N. PATWARDHAN, S.R. VIJAYALAKSHMI, S. GANGADHAR, B. (1993). «Synthesis of carbon molecular sieves by activation and coke deposition», *Fuel* 72(4) pp. 551–555.

WALKER, P.L. AUSTIN, L.G. NANDI, S.P. (1966). «Activated diffusion of gases in molecular sieves materials», en: P.L. Walker, Jr. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1966, pp. 257-371.

WALKER, P.L. (1972). «Carbon – An old but new material», *Carbon* 10, pp. 369-381.

WALKER, P.L. (1990). «Carbon: An old but new material revisited». *Carbon* 28(2-3), pp. 261–279.

YAMAMOTO, M. KUSAKABE, K. HAYASHI, J. MOROOKA, S. (1997). «Carbon molecular sieve membrane formed by oxidative carbonization of a copolyimide film coated on a porous support tube», *Journal of Membrane Science* 133(2), pp. 195-205.

YOSHIMUNE, M. HARAYA, K. (2011). «Microporous Carbon Membranes», en A. Basile, F. Gallucci (Eds.), *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection*, John Wiley & Sons Ltd, 2011, pp. 63-97.