



**MODIFICACIÓN DE ZEOLITA NaY Y PREPARACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE GASES**

**MODIFICATION OF ZEOLITE NaY AND PREPARATION OF HYBRID MEMBRANES FOR THE SEPARATION OF MIXED GASES**

A. de J. Montes-Luna<sup>1</sup>, N.C. Fuentes-López<sup>1\*</sup>, G. Castruita-de-León<sup>2</sup>, O. Pérez-Camacho<sup>1</sup>,  
S. P. García Rodríguez<sup>1</sup>, Y.A. Perera-Mercado<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo # 140, Col. San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>2</sup>CONACYT - Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo # 140, Col. San José de los Cerritos, 25294, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>3</sup>West Houston Center for Science & Engineering (WHC) at the Houston Community College System (HCCS). 2811 Hayes Road, Houston, Texas 77082, U.S.

Recibido: 18 de octubre de 2017; Aceptado: 2 de abril de 2018

**Resumen**

En este trabajo se presenta el estudio de la modificación de la Zeolita NaY mediante los métodos de impregnación física y modificación química. La modificación física se llevó a cabo con tres diferentes alcanolaminas; monoetanol amina (MEA), dietanol amina (DEA) y metil dietanol amina (MDEA), las cuales son comúnmente utilizadas en procesos de adsorción de gases ácidos para la purificación del gas natural. La modificación química de la zeolita NaY se llevó a cabo con 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTMS) el cual es muy utilizado en sílices para injertar superficialmente grupos amina, los cuales aumentan la afinidad química con gases ácidos. Las zeolitas modificadas fueron caracterizadas por análisis fisicoquímicos, térmicos y morfológicos para determinar el grado de modificación del material. Así mismo, se prepararon membranas poliméricas e híbridas a partir de una matriz de polisulfona (Psu) comercial y zeolita original, además, se utilizó la zeolita modificada, posteriormente se estudiaron sus propiedades de permeabilidad y selectividad de gases mezclados CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, donde las zeolitas proporcionaron mejoras en dichas propiedades, obteniendo los mejores resultados de permeabilidad la membrana híbrida contenida de zeolita NaY y modificada con DEA (Psu-NaY-DEA), con valores dos veces mayor a los de la membrana polimérica, siendo un material con potencial para la separación de gases mezclados.

*Palabras clave:* modificación de zeolita, membranas híbridas, separación de mezclas de gases, zeolita NaY, purificación del gas natural.

**Abstract**

In this work, a study about the modification of Zeolite NaY by the methods of physical impregnation, chemical modification and characterization by various spectroscopic and microscopic techniques is presented. Modification by impregnation was carried out with three different alkanolamines, monoethanol amine (MEA) diethanol Amine (DEA) and methyl diethanol Amine (MDEA), which are commonly used in acidic gas adsorption processes for purifying natural gas. Chemical modification of zeolite NaY was carried out with 3-Aminopropyl-trimethoxisilane (APTMS) which is widely used for grafting of amine groups onto silica surfaces, what increases its chemical affinity with acidic gases. Modified zeolites were characterized by physico-chemical, thermal and morphological analyzes, in order to determine the degree of modification of the material. Polymeric and hybrid membranes were prepared from a commercial polysulfone (Psu) matrix, using modified and original zeolite, and then their permeability and selectivity properties were studied in separation of mixed gases of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, where the zeolites delivered improvements in said properties, obtaining the best permeability results of the hybrid membrane contained in NaY zeolite and modified with DEA (Psu-NaY-DEA), with values twice greater than the polymer membrane, showing potential applications in the separation of mixed gases.

*Keywords:* zeolite modification, hybrid membranes, mixed gases separation, zeolite NaY, purification natural gas.

\* Autor para la correspondencia. E-mail: nifulo@hotmail.com

doi: <https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18n1/MontesL>  
issn-e: 2395-8472

## 1 Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, de fórmula general:  $[Me_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y-mH_xO]$ , que forman parte de los conocidos tamices moleculares. La sustitución de átomos de Si por átomos de Al, en la estructura cristalina de las zeolitas, resulta en un exceso de carga negativa, la cual es compensada por cationes monovalentes o divalentes ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ), lo que hace la estructura más polar, a mayor contenido de Al.

El tamaño del diámetro de los poros, por lo general, varía en el rango de dimensiones moleculares entre 0.3 y 1.0 nm. Las zeolitas hidrofílicas, (por ejemplo, NaX, NaY, 5A, 13X) con alto contenido de Al en sus estructuras, son altamente selectivas para compuestos polares, como el  $H_2S$  y  $CO_2$ .

Las zeolitas del tipo X y Y poseen una estructura de poro bien definida y sus tamaños de diámetro de poro de 0.74 nm son parecidos a la magnitud de las moléculas de  $CO_2$  (Song y col., 2005; Au y col., 2001). Los métodos de modificación de los grupos silanol (Si-OH) ubicados en toda el área superficial en materiales cerámicos como las sílices mesoporosas, pueden ser fácilmente adaptables a las zeolitas con la diferencia de que la funcionalización ocurre exclusivamente en la parte externa de la superficie de la zeolita, donde debido a los tamaños de poro la mayoría de los compuestos organosilanos tienen acceso restringido a la parte interna de la estructura de la zeolita (microporos) (Sen y col., 2010; Gray y col., 2005; Knowles y col. 2005; Khatri y col., 2005).

Adicionalmente algunos otros compuestos pueden ser introducidos en los poros de materiales cerámicos por el método de impregnación siempre y cuando sean moléculas de tamaño adecuado y afines a la superficie. Xu y col. (2002, 2003; 2005) reportaron que los materiales mesoporosos o tamices moleculares por su gran volumen de poro pueden ser utilizados como "malla molecular", por lo que sus porosidades pueden ser impregnadas con sustancias con gran afinidad al  $CO_2$  incrementando la capacidad de adsorción de dicho gas.

Barbosa y col. en 2011 utilizando el método de impregnación, realizaron la modificación de las sílices MCM-41 y SBA 15 con di-iso-propilamina (DIPA), con lo cual incrementaron su capacidad de adsorción de  $CO_2$  hasta 0.017 y 0.013 mol/g respectivamente, comparadas con las muestras sin previa modificación

(Barbosa y col. 2011).

Por otra parte, las alcanolaminas son generalmente las más utilizadas en la eliminación de gases ácidos (endulzamiento) del gas natural, principalmente como soluciones acuosas de mezclas de DEA y MDEA para la separación de  $CO_2$  y  $H_2S$ . En el presente estudio, la zeolita NaY fue tratada con tres diferentes alcanolaminas MEA, DEA MDEA mediante impregnación y por modificación química en la superficie con APTMS.

Por otra parte, las membranas híbridas, también conocidas como "Mixed Matrix Membranes" (MMMs) son preparadas por dispersión de partículas inorgánicas o "fillers" (sílicas, zeolitas, mallas moleculares de carbono, nanotubos de carbono, etc.) en una matriz polimérica en solución. Es decir, una membrana híbrida consiste en un polímero orgánico como la fase continua y partículas inorgánicas como la fase dispersa. La función de las partículas o "fillers" consiste en modificar el empaquetamiento molecular de las cadenas poliméricas y por lo tanto la permeabilidad y selectividad de la membrana (Shao y col. 2009; Bernardo y col. 2009).

Por lo anterior, en este trabajo se busca aprovechar la influencia de las modificaciones físicas y químicas de la zeolita NaY en la adsorción de gases ácidos contaminantes del gas natural, como es el  $CO_2$ , el cual es factible de ser separado de las mezclas de gases, a través de membranas híbridas utilizando como matriz polimérica la polisulfona comercial. Existen varios reportes en la literatura sobre las propiedades potenciales de permeabilidad y selectividad de este polímero hacia el  $CO_2$  (Zulhairun y col., 2017; Ahn y col., 2008).

A pesar de los múltiples reportes sobre membranas híbridas, el desarrollo de un material adecuado para la preparación de membranas útiles, ha demostrado ser una tarea difícil en la separación de mezclas de gases. Uno de los principales retos es obtener un buen contacto interfacial entre la carga polimérica y el material inorgánico, debido a la posible formación de huecos o material aglomerado que podría afectar el rendimiento de permeación de las membranas híbridas resultantes.

Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo desarrollar membranas híbridas que contengan polisulfona y zeolita-NaY original y modificada, útiles en la separación de mezclas de gases binarias como  $CO_2/CH_4$ .

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

Zeolita NaY CBV100 (Zeolyst, Cation Nominal: Na<sup>+</sup>, Área Superficial: 900 m<sup>2</sup>/g datos del proveedor), como materiales modificantes se utilizaron monoetanol amina (MEA) (Aldrich, ≥99.5%), dietanol amina (DEA), metil dietanol amina (MDEA) (Aldrich, ≥99%), 3-aminopropil-trimetoxisilano APTMS (Aldrich, 97%) y como disolventes metanol (DEQ, 99.8%) y tolueno (Quantyka, 99.5%), polisulfona (PSU) comercial UDEL P-1700 NT 11 (Solvay Advanced Polymers). Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación.

### 2.2 Modificación física de la zeolita NaY por el método de impregnación

La zeolita NaY se modificó por el método de impregnación física utilizando un rotavapor (Knowles y col. 2005) con la finalidad de desplazar el aire contenido en los poros y aumentar la impregnación de las moléculas de la correspondiente alcanolamina dentro de los poros del material cerámico. Se colocaron 0.25g de zeolita seca (previamente secado a 120 °C, 12h) en un matraz bola de 100mL, se adicionaron 10mL de metanol, y la solución se evaporó en un rotavapor a 50 °C y 40rpm. Posteriormente se agregó una solución de MEA/metanol en relación 2:1 en peso de MEA con respecto a la zeolita NaY. La modificación se llevó a cabo durante 30min a 40rpm y 50 °C manteniendo un volumen constante de la solución de MEA/metanol en el matraz. Después se filtró la zeolita modificada y fue secada a 100 °C y presión reducida (0.05MPa) durante 12h. Este procedimiento se realizó de igual manera para las tres modificaciones con las alcanolaminas MEA, DEA y MDEA. Obteniéndose así las zeolitas modificadas NaY-MEA, NaY-DEA y NaY-MDEA.

Una segunda serie de modificaciones se realizó siguiendo el procedimiento anterior, donde después de filtrar la zeolita modificada se realizaron 2 lavados con 10mL de metanol con el fin de eliminar el aminoalcohol que pudiera estar en exceso sobre la zeolita. Obteniéndose las zeolitas modificadas NaY-MEA lav, NaY-DEA lav y NaY-MDEA lav.

### 2.3 Modificación química de la zeolita NaY por injerto de APTMS

La modificación química con grupos amina, se realizó en un matraz bola de 50mL equipado con un condensador, donde se agregó una solución 0.05M de APTMS en tolueno seco y 300mg de zeolita NaY, la mezcla se puso a reflujo durante 3h. Posteriormente la zeolita se filtró, se lavó varias veces con isopropanol y se secó a 100 °C durante 12h. Este procedimiento se aplicó a todas las modificaciones a diferentes concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3M de APTMS.

### 2.4 Preparación de membranas poliméricas e híbridas

Las membranas poliméricas e híbridas se prepararon por el método de casting (vaciado) evaporando lentamente el disolvente. La solución polimérica de Psu se preparó al 4% m/v en CHCl<sub>3</sub>, a temperatura ambiente mezclando con agitación vigorosa durante 24h y posteriormente fue vaciada en un molde acondicionado, y el disolvente se evaporó lentamente. Para la preparación de las membranas híbridas, la solución polimérica de Psu al 4% m/v se mezcló con 10% en peso de zeolita NaY, NaY-APTMS (0.2) y NaY-DEA lav (0.2). Las dos últimas zeolitas fueron escogidas por presentar una mayor área superficial y un mayor tamaño de poro que los demás especímenes del mismo tipo. Las membranas poliméricas e híbridas obtenidas fueron secadas a 80 °C a vacío para la eliminación del solvente residual.

### 2.5 Métodos de caracterización

Los patrones de difracción de Rayos-X (DRX) se obtuvieron en un equipo difractómetro SIEMENS modelo D-5000. Las muestras fueron colocadas en el porta muestras de aluminio, y los datos se tomaron en un intervalo angular de 2° a 50° en 2θ. Los termogramas de pérdida en peso se obtuvieron en un equipo de análisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés TGA) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 600 °C donde es introducido gas O<sub>2</sub> para la completa combustión de los materiales orgánicos y se continua el calentamiento hasta 700 °C. Las micrografías se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución marca Titán 300v. Las muestras fueron dispersadas en acetona con ultrasonido durante 3h y recolectadas en rejillas de

lacey-carbon. El análisis químico semicuantitativo se realizó por medio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX) el cual esta acoplado a un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo marca JEOL JSM modelo 7401F, en modo barrido. Las pruebas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> fueron realizadas en un porosímetro marca Quantachrome Instrument modelo Autosorb-1 MPR. Las micrografías se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo marca JEOL JSM modelo 7401F, en modo barrido. La evaluación de la permeabilidad de las diferentes membranas, se realizó en un sistema con gases mezclados a contracorriente. Se realizaron pruebas de permeación con una mezcla de gases binaria de alimentación (aguas arriba) CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (95/5% mol). Además, las membranas fueron analizadas a presiones de alimentación de 50 y 150 psi, a una temperatura de 35 °C. Para cuantificar las concentraciones de gas permeado se utilizó un cromatógrafo 490 Micro GC equipado con un detector de conductividad térmica instalado en la sección aguas abajo de la celda, utilizando He como gas de arrastre con un flujo de 10 mL/min, un esquema representativo del sistema de separación de gases mezclados se muestra en la figura 1.

La permeabilidad (en Barrer), para cada gas fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$P = \delta \frac{J}{P_1 - P_0} \quad (1)$$

donde  $\delta$  ( $\mu\text{m}$ ) es el espesor de la membrana medido por SEM y de valores entre 80 y 100  $\mu\text{m}$  en las diferentes membranas,  $J$  ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ s}$ ) es el flujo de gas penetrante,  $P_1$  (cm Hg) es la presión parcial de alimentación (aguas arriba) a la celda y  $P_0$  (cm Hg) es la presión parcial de permeado (aguas abajo) que normalmente tiene valores cercanos a la presión atmosférica. La selectividad ideal (S) es la relación de permeabilidades de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4}} \quad (2)$$

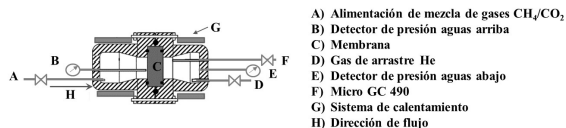


Fig. 1. Sistema de gases mezclados a contra-corriente.

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Modificación física de la zeolita NaY por impregnación de alcanolaminas

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de las zeolitas impregnadas con las tres alcanolaminas, comparando con el correspondiente difractograma de la zeolita sin impregnar donde se observa claramente que la estructura cristalina de la zeolita sin modificar se mantiene aún después del proceso de impregnación de las alcanolaminas primaria, secundaria y terciaria, debido a que sus patrones de difracción son exactamente iguales a los que presenta la zeolita NaY pura. Después de la impregnación de la zeolita con las alcanolaminas se observa que las señales de los difractogramas aparecen en los mismos ángulos de difracción en la escala  $2\theta$  que la zeolita NaY pura, no obstante, se ve una disminución de la intensidad en la señal ubicada en 6.0-6.5 de la escala  $2\theta$  que de acuerdo a lo reportado en el caso de las sílices (Xu y col., 2003; Barbosa y col., 2011; Zhao y col., 2000) se atribuye a los esfuerzos de tensión que provoca la presencia de las alcanolaminas dentro de los poros de las sílices, en este caso, de la zeolita NaY. Las zeolitas impregnadas con alcanolaminas fueron sometidas a varios lavados con metanol, con la finalidad de eliminar el exceso de alcanolamina en las partículas y también fueron analizadas por DRX. Donde se puede observar un comportamiento idéntico a las zeolitas impregnadas y sin lavar, ya que se preserva la estructura cristalina de la zeolita.

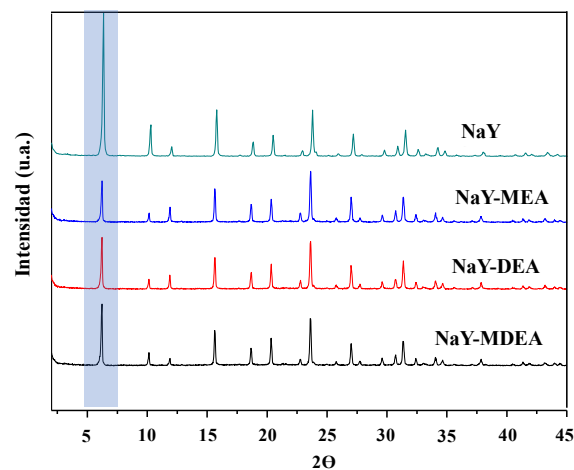


Fig. 2. Difractogramas de rayos-X de las zeolitas: NaY pura e impregnadas con alcanolaminas.

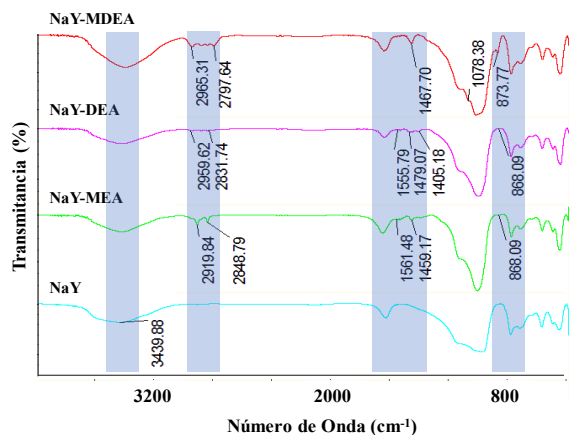


Fig. 3. Espectros de IR de las zeolitas impregnadas con MEA, DEA y MDEA.

En la Figura 3 se muestran los espectros de infrarrojo de las zeolitas modificadas con las tres alcanolaminas, comparando con el correspondiente espectro de la zeolita sin modificar. En los espectros se observa claramente la presencia de los grupos hidroxilo de la zeolita en  $3451\text{ cm}^{-1}$ , como una señal ancha e intensa la cual traslapa las señales de estiramiento de tensión simétrica del grupo N–H en las zeolitas modificadas, sin embargo, las señales en  $1514$  y  $866\text{ cm}^{-1}$  corresponden a flexión (tijera) y flexión fuera del plano (torsión) respectivamente, y son características del enlace N–H. También se pueden observar señales que aparecen en  $2914$ ,  $2843$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces pertenecientes a los grupos etilenos  $\text{CH}_2$  presentes en la alcanolamina al igual que la señal en  $1258\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración C–OH. Las señales observadas en los IR prueban la presencia de las alcanolaminas en estos materiales.

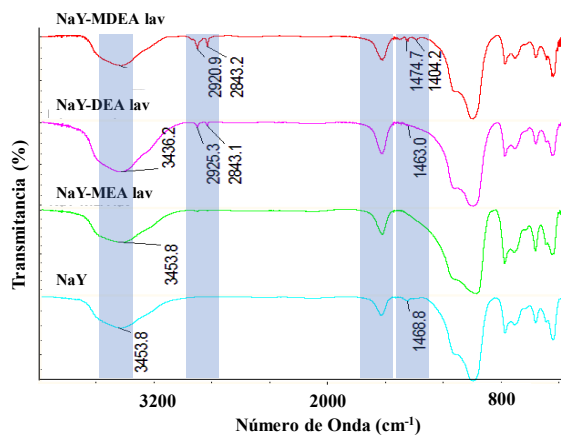


Fig. 4. Espectros de IR de la zeolita NaY impregnada con MEA, DEA y MDEA lavadas.

La Figura 4 muestra los correspondientes espectros para las zeolitas modificadas y lavadas, comparando con el correspondiente espectro de IR de la zeolita sin modificar, se observan las señales de tensión y flexión del enlace N–H en  $3449\text{ cm}^{-1}$  (tensión simétrica), de  $1500$  a  $1582\text{ cm}^{-1}$  se observan las señales correspondientes a flexión tijera del enlace N–H. Las señales de los grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ) característicos de las alcanolaminas impregnadas, que permanecen en el material aún después del lavado, corresponden a los picos en  $2957$ ,  $2849$  y  $1457\text{ cm}^{-1}$ .

En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos por análisis termogravimétricos (TGA) de la zeolita NaY impregnada con las alcanolaminas. La Figura 5a muestra las pérdidas en peso para la zeolita NaY, donde después de perder la humedad contenida en su estructura alrededor de los  $100$ - $150\text{ °C}$  el material se mantiene estable. Las Figuras 5b, 5c y 5d se presentan los TGA de las muestras contenidas con alcanolaminas impregnadas, estos especímenes muestran diferentes pérdidas en peso para todos los casos la primera pérdida de peso pertenece a la humedad contenida en las muestras entre los  $100$ - $150\text{ °C}$ . Las siguientes pérdidas se deben a la cantidad de alcanolamina depositada en los poros y en la superficie de la zeolita, debido a su respectiva descomposición térmica a diferentes temperaturas, obteniendo residuos que van de  $68.67\%$  para la zeolita contenida impregnada con MEA (NaY-MEA),  $71.72\%$  en la zeolita contenida de alcanolamina DEA (NaY-DEA) y hasta  $58.09\%$  en la muestra modificada con alcanolamina MDEA (NaY-MDEA), comprobando con estas pérdidas la impregnación de los especímenes con las diferentes alcanolaminas.

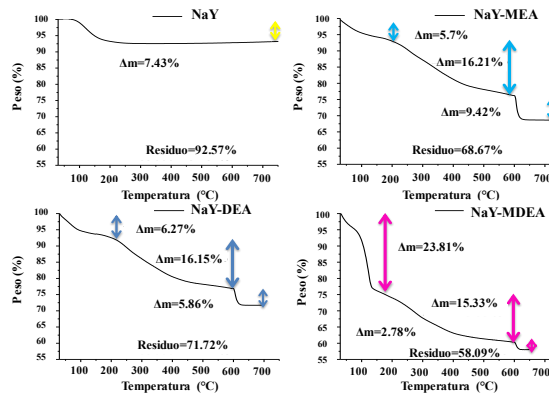


Fig. 5. Termogramas obtenidos por TGA de la zeolita NaY y sus modificaciones con alcanolaminas



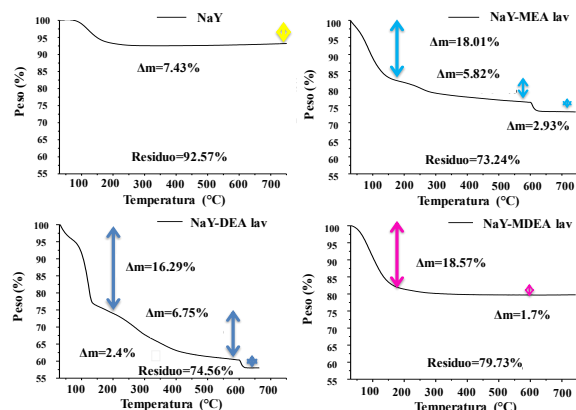


Fig. 6. Termogramas obtenidos por TGA de la zeolita NaY pura e impregnadas y lavadas.

Los análisis termogravimétricos de la zeolita NaY pura y las impregnadas con las tres alcanolaminas que posteriormente fueron lavadas para eliminar exceso de aminas se muestran en la Figura 6. En las figuras se observa que los sistemas en estudio presentan un comportamiento de pérdida de peso similar al de las muestras sin lavar, ya que presentan una primera pérdida de humedad, seguida de pérdidas posteriores que corresponden a las alcanolaminas presentes en su estructura, lo cual puede ser un indicio que las aminas se están alojando dentro de los poros de la zeolita.

En la Tabla 1 se resumen los contenidos de las diferentes alcanolaminas presentes en las zeolitas obtenidas en los análisis de TGA. Como era de esperarse se encontró un menor contenido de alcanolaminas en las muestras que fueron lavadas en comparación con las no lavadas.

Un punto importante que mencionar es que la zeolita impregnada con la amina terciaria MDEA mostró menor porcentaje de peso de acuerdo con el TGA, esto puede deberse probablemente a la menor interacción electrostática causada por el impedimento estérico de los sustituyentes alquilo, lo cual es común de observar para este tipo de aminas con tres sustituyentes.

Tabla 1. Contenido final de alcanolamina en la zeolita NaY calculado por TGA.

Muestra	Contenido de alcanolamina (%)	Muestra	Contenido de alcanolamina (%)
NaY-MEA	25.63	NaY-MEA lav	8.75
NaY-DEA	22.01	NaY-DEA lav	9.15
NaY-MDEA	18.11	NaY-MDEA lav	1.7

Tabla 2. Propiedades texturales de la zeolita NaY pura e impregnada con alcanolaminas.

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)
NaY	516.74	0.270
NaY-MEA	6.56	0.007
NaY-DEA	7.06	0.008
NaY-MDEA	6.62	0.008
NaY-MEA lav	362.20	0.188
NaY-DEA lav	191.04	0.101
NaY-MDEA lav	338.85	0.176

Por otra parte, los resultados de los análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de Zeolita NaY impregnadas con las alcanolaminas se muestran en la Tabla 2, estos datos indican, como era de esperarse, una reducción considerable en los valores de área superficial y de volumen de poro con respecto a la zeolita NaY pura, mostrando valores muy similares para las tres alcanolaminas utilizadas, esto puede deberse a que el exceso de alcanolaminas produce una aglomeración de las partículas de zeolita, por lo cual puede estar obstruyendo las porosidades de la misma. Adicionalmente, las muestras de zeolita impregnadas con alcanolaminas presentaron una disminución importante en los valores de área superficial y volumen de poro con respecto a la zeolita NaY sin tratar (Tabla 2), lo cual era de esperarse, debido que al utilizar las aminas saturan los poros de la zeolita, disminuyendo el área superficial del material. Una vez que las zeolitas impregnadas son lavadas, el exceso de las alcanolaminas depositadas en la superficie es eliminado de las muestras, observando una disminución en el volumen de poro total, lo que indica que las alcanolaminas que quedan podrían estar ubicadas dentro de las porosidades de la zeolita. Si se comparan los resultados de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras sin lavar con las muestras lavadas, se puede apreciar que en realidad el proceso de lavado es efectivo para la eliminación del exceso de alcanolaminas. Es importante mencionar, que la reducción en volumen de poro de las muestras de zeolitas sin lavar es de aproximadamente dos órdenes de magnitud menor, lo que indica, tal y como se expuso anteriormente para estas muestras en estudio, una aglomeración de partículas debido al exceso de las alcanolaminas empleadas. Finalmente, este mismo efecto se puede apreciar en relación con las áreas superficiales, tanto de las muestras sin lavar como de las lavadas, quienes muestran las mismas tendencias.

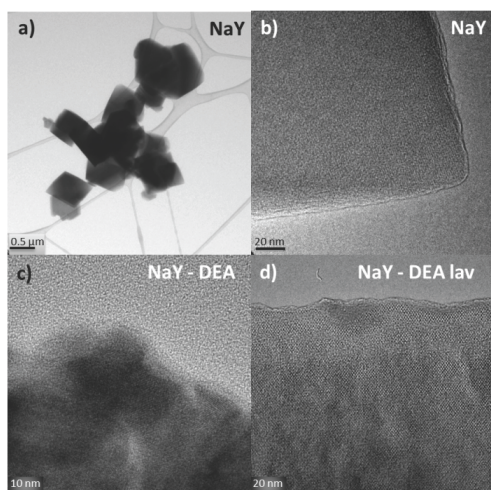


Fig. 7. Imágenes obtenidas por HR-TEM de zeolita NaY pura, NaY-DEA y NaY-DEA lav.

En función a lo antes expuesto, la mayor reducción del área superficial es mostrada por la alcanolamina secundaria (DEA) en comparación a las alcanolaminas primaria (MEA) y terciaria (MDEA), lo cual indica una mayor interacción de este compuesto con la zeolita, debido a que la amina secundaria (DEA) tiene un tamaño intermedio y un efecto electrodonador mayor a la MEA, por lo que puede interactuar más efectivamente con la zeolita, mediante interacciones electrostáticas entre el  $N_2$  y la amina MEA. En relación con la MDEA por sus tres sustituyentes electrodonadores (metilo, di-etanol) esta molécula tiene mayor capacidad de donar los electrones del nitrógeno y podría tener mayor interacción electrostática con los grupos silanol de la zeolita, no obstante, en este compuesto el impedimento estérico de sus grupos sustituyente es dominante y evita su interacción con la zeolita.

La zeolita NaY fue analizada por HR-TEM con el fin de observar la morfología de las partículas de zeolita pura y su posible comparación con la morfología de los materiales impregnados. En la Figura 7 se muestran las micrografías obtenidas por HR-TEM de las partículas de zeolita pura NaY (Figura 7a y 7b) a diferentes aumentos. Como se puede observar en la Figura 7a, la morfología de las partículas de la zeolita NaY está basada en formas prismáticas irregulares con tamaño cercanos a los  $0.5\mu m$ . Además, siendo que los mejores resultados de impregnación se dieron con la alcanolamina DEA sin lavar y lavada, se procedió a analizar esta muestra, primeramente, sin lavar NaY-DEA que se presenta en la Figura 7c, donde se observan aglomerados posiblemente del compuesto alcanolamina, los cuales distorsionan la imagen observada de la estructura de la zeolita. Además, en la muestra NaY-DEA lav (Figura 7d) la cual fue tomada a mayores aumentos se puede observar claramente la porosidad uniforme de la zeolita y ciertas zonas distorsionadas debido posiblemente a la alcanolamina DEA interactuando con la zeolita NaY.

La Figura 8 se exhiben los resultados del análisis químico semicuantitativo para la muestra NaY-DEA, este análisis detectó como elementos mayoritarios al Silicio (Si), Aluminio (Al), Sodio (Na) y Oxígeno (O) que son los constituyentes básicos de la zeolita, y en menor concentración al elemento Nitrógeno ( $N_2$ ) que forma parte de la alcanolamina utilizada y el Carbono (C) que de igual manera corresponde a la alcanolamina DEA. Es importante mencionar que para estos análisis se emplearon rejillas de lacey-carbon lo cual incrementa la señal del carbono en el análisis.

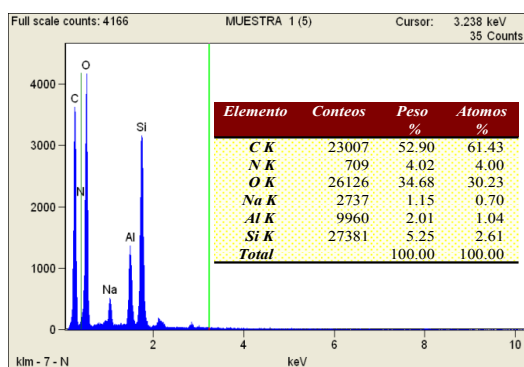


Fig. 8. Análisis Químico Semicuantitativo de la muestra NaY-DEA sin lavar.

### 3.2 Modificación química por injerto de APTMS

Como método alternativo al de impregnación, ampliamente expuesto con anterioridad, en esta parte de la investigación se llevó a cabo la modificación química de la zeolita NaY a través de una reacción de acoplamiento de los grupos metoxilos del APTMS con los grupos  $-OH$  de la zeolita, donde los grupos amino quedan injertados en la superficie de la zeolita NaY. Esta modificación se estudió en diferentes concentraciones 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3% de aminosilano con respecto a la zeolita NaY, basándose en datos reportados para otras partículas injertadas con este compuesto de silicio como es el caso de los trabajos de Chen y col. 2014, Babaei y col. 2017 y RAO y col. 2018, por mencionar algunos.

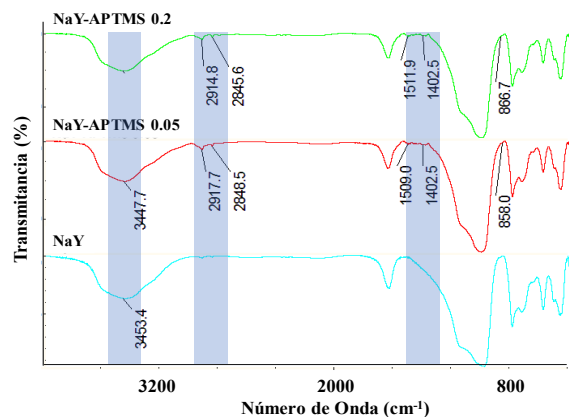


Fig. 9. Difractogramas de rayos-X de la zeolita NaY pura y modificada con APTMS a 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3%.

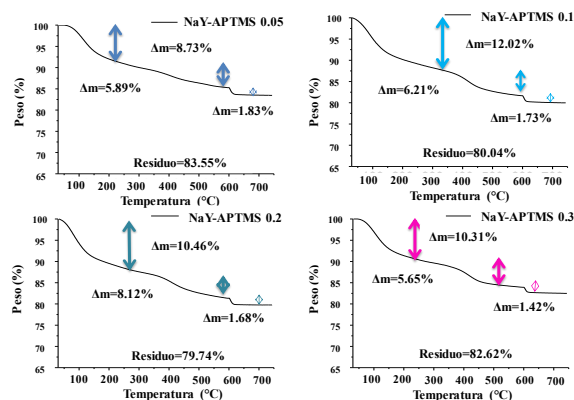


Fig. 10. Espectros de IR de la zeolita NaY injertada con APTMS a concentraciones de 0.05 y 0.2%.

Los difractogramas de Rayos-X de las zeolitas modificadas químicamente mostrados en la Figura 9, indican que no hay un desplazamiento en las señales de difracción de la zeolita NaY después de ser injertada con el APTMS, preservándose así la estructura cristalina de la zeolita. Sin embargo, hay una disminución de la intensidad de las señales de difracción a medida que se incrementa la concentración del APTMS, lo que indica que el orden en la estructura de los poros es mejor en la zeolita NaY sin modificar, mismo efecto fue observado y reportado por Fengsheng Su y col. en 2010 quienes modificaron superficialmente zeolita Y60 con tetraetilenpentamina (TEPA), además por Kishor y col. en 2015 al modificar un material mesoporoso con APTES, observándose una reducción de las intensidades de las señales de DRX al ser este material injertado a la zeolita (Su y col., 2010; Kishor y col. 2015).

La Figura 10 muestra los espectros de IR de las zeolitas modificadas químicamente con el 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTMS) donde se observan las señales correspondientes del compuesto de silicio en 3460, 2918, 2852, 1568, 1510 y 1440  $\text{cm}^{-1}$  las cuales son correspondientes a los grupos etileno y amina en la muestra, comportamiento observado por Hidayat (Hidayat y col. 2015).

Para determinar la cantidad de APTMS injertado en la zeolita las muestras se estudiaron mediante análisis termogravimétrico. En la Figura 11, se pueden observar las pérdidas en peso de las muestras modificadas con APTMS en donde la primera caída corresponde al agua contenida en las muestras y posteriormente se observan dos caídas más alrededor de los 450 °C que corresponden a la eliminación del compuesto injertado y a la descomposición total de éste entre 500-600 °C.

En la Tabla 3 se resumen los contenidos finales del injerto en las zeolitas modificadas a diferentes concentraciones del APTMS empleado, obtenidos por TGA luego de ser lavadas con isopropanol a través de un sistema de filtrado convencional. Se puede observar que este sistema llega a un máximo en el que hay un incremento del contenido final de injertos cuando se emplea una cantidad de 0.2% de APTMS inicial. La cantidad de injertos en la superficie de la zeolita está determinada principalmente por la cantidad de sitios disponibles para reaccionar sobre la misma.

Por otra parte, se analizaron por adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  las zeolitas modificadas con APTMS y los resultados se reportan en la Tabla 4. Se observa que el área superficial de la zeolita NaY injertada con APTMS disminuye con respecto al valor de la zeolita sin tratar, debido a que el APTMS se deposita en la superficie de la zeolita NaY afectando del mismo modo al tamaño de volumen de poro de dichas muestras.

Tabla 3. Contenido final de APTMS en la zeolita NaY a diferentes concentraciones.

Muestra	Contenido final de modificante (%)
0.05	7.72
0.1	7.94
0.2	9.8
0.3	7.07



Tabla 4. Propiedades texturales de la zeolita NaY, NaY-APTMS a diferentes concentraciones.

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen del poro (cm <sup>3</sup> /g)
NaY	516.74	0.270
NaY+APTMS 0.2	99.61	0.055
NaY+APTMS 0.3	67.35	0.038

Las muestras NaY-APTMS a concentraciones de 0.2 y 0.3 mostraron una disminución similar de un orden de magnitud en el área superficial y volumen de poro. Las zeolitas NaY, modificada con APTMS y modificada con DEA fueron utilizadas para la preparación de las membranas híbridas.

### 3.3 Membranas poliméricas e híbridas

#### 3.3.1 Morfología de las membranas polimérica e híbridas

Las membranas obtenidas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 11 se muestran las micrografías a 700x y 5000x magnificaciones. En las figuras 11a, 11b, 11c y 11d se puede apreciar que para las membranas híbridas de Psu-NaY y Psu-NaY-APTMS, la mayor de la zeolita se observa distribuida en la membrana, sin embargo, muestra una pobre interacción, con lo cual una baja afinidad entre las partículas de zeolitas natural y la modificada con APTMS en la matriz de polisulfona, este tipo de comportamientos fueron observados en la literatura (Khan y col. 2010).

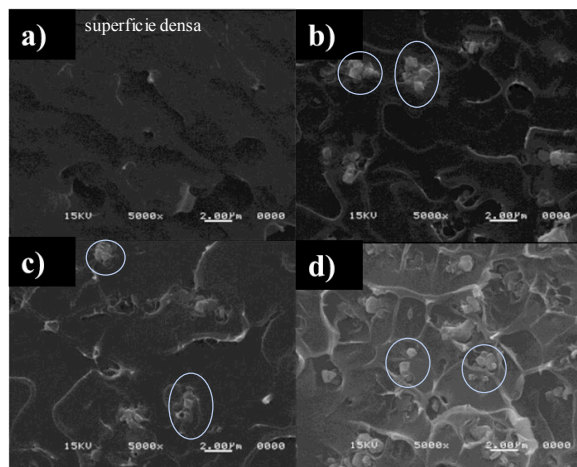


Fig. 11. Termogramas obtenidos por TGA de la zeolita NaY pura y modificada con APTMS a 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3%.

En la figura 11a se presentan las micrografías a mayores magnificaciones (5000x), donde se puede observar la membrana de Psu con estructura ausente de poros, la cual corresponde a una membrana densa. En las membranas híbridas (Fig. 11b, 11c y 11d) se observan aglomerados de tamaño similares, donde la zeolita se encuentra embebida en la matriz polimérica, sin embargo, también se observa la pobre interacción zeolita-polímero. Además, para la membrana Psu-NaY-DEA la zeolita se encuentra distribuida más homogéneamente en la superficie de la matriz polimérica (Fig. 11d) probablemente debido a la presencia de los grupos polares de amina que favorecen a la interacción zeolita-polímero.

#### 3.3.2 Propiedades de permeación de membranas polimérica e híbridas

Las propiedades de permeabilidad de las membranas polimérica e híbridas (10% peso de carga inorgánica) fueron obtenidas a partir de las pruebas de permeabilidad de una mezcla de gases binaria (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>) variando la presión de alimentación de 50 a 150 psi para cada espécimen. En general la permeabilidad del CO<sub>2</sub> es mayor a la permeabilidad del CH<sub>4</sub> debido a que los grupos polares presentes en la estructura de la polisulfona, las cuales son más afines a las moléculas de CO<sub>2</sub>, de acuerdo con el mecanismo de solución-difusión, donde el CO<sub>2</sub> se disuelve en el borde de la membrana y se difunde a través de la misma, mediante un gradiente de concentración (Baker R. W. 2012). Además, puede observarse que al incrementar la presión de 50 a 150 psi la permeabilidad disminuye en todas las membranas, como ha sido anteriormente reportado para otros tipos de membranas, debido a que el volumen libre disminuye, impidiendo el paso de los gases (Huang y col. 2006; Heuchel y col., 2008). Por otra parte, el desempeño de permeabilidad de las membranas se establecieron en el siguiente orden: Psu-NaY-DEA (a 50psi PCO<sub>2</sub>= 43.6 barrer y a 150 psi PCO<sub>2</sub>= 25.68 barrer) > Psu-NaY ( a 50psi PCO<sub>2</sub>= 22.6 barrer y a 150psi PCO<sub>2</sub>= 12.65 barrer) > Psu-NaY-APTMS ( a 50psi PCO<sub>2</sub>= 18.93 barrer y a 150psi PCO<sub>2</sub>= 12.43 barrer) > Psu (a 50psi PCO<sub>2</sub>= 17.34 barrer y a 150psi PCO<sub>2</sub>= 8.23 barrer). Siendo los mejores valores de permeabilidad los de la membrana Psu-NaY-DEA, este comportamiento puede ser debido a las interacciones de los grupos DEA en la zeolita, la cual muestra una mayor cantidad de agente modificante, que, por otra parte, difiere a las demás membranas polimérica e híbridas.

Tabla 5. Resultados de Permeabilidad máxima y Selectividad máxima para las membranas de Polisulfona, Psu-NaY, Psu-NaY-APTMS 0.2 y Psu-NaY-DEA lav.

Gas	P(Barrer*)			Selectividad (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )
	Presión (psi)	PCH <sub>4</sub>	PCO <sub>2</sub>	
Psu	50	0.59	17.34	29
	150	0.19	8.23	43
Psu-NaY	50	0.5	22.6	45
	150	0.22	12.65	57
Psu-NaY-APTMS	50	0.59	18.93	32
	150	0.20	12.43	61
Psu-NaY-DEA	50	0.711	43.6	61
	150	0.327	25.68	78

\*1 Barrer =  $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> gas STP cm/cm<sup>2</sup> · s · cmHg.

En este sentido el desempeño de las membranas se comparó con lo reportado en la literatura donde McHattie y col. (1991) reportan valores de permeabilidad de CO<sub>2</sub> en membranas de Psu de 5.6 barrer y selectividad ideal de 22. Asimismo, los valores de selectividad son favorecidos en la membrana Psu-NaY-DEA, lo cual puede ser debido que el poro de la zeolita al estar contenido de la dietanolamina DEA, incrementa las interacciones electrostáticas entre la zeolita y el CO<sub>2</sub>, este tipo de proceso ha sido altamente estudiado en la literatura, sin embargo, en este trabajo se aprovechan las propiedades de secuestro de CO<sub>2</sub> de la amina (Yang y col. 2008; Sanchez y col. 2018) y las de tamiz molecular de la zeolita. Por otro lado, el valor de las propiedades texturales permite un comportamiento de tamiz molecular adecuado para la mezcla de gas binaria, aunado a la dispersión adecuada de la zeolita en la matriz polimérica como se observada en la Figura 11d comparada con la dispersión mostrada en las membranas Psu-NaY-APTMS que presentan aglomerados visibles (Fig. 11c). Así mismo, y como se ha mencionado con anterioridad, la presencia de zeolita NaY en la matriz polimérica favorece las propiedades de separación de la mezcla binaria, siendo de esta forma, un material con amplio potencial de aplicación para la separación de CO<sub>2</sub> contenidos en gases mezclados.

La relación entre la permeabilidad y la selectividad sigue siendo el reto principal en la separación de gases mezclados con el uso de membranas poliméricas e híbridas.

En la Figura 12, se puede observar la tendencia de la permeabilidad del CO<sub>2</sub>, respecto a la selectividad

del par de la mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, de las membranas evaluadas en el presente trabajo y una correlación entre los límites de Robeson de 1991 y 2008 (Robeson y col. 1991; 2008). En este sentido, es importante remarcar el desempeño de las membranas híbridas que muestran una mejora al incorporar las zeolitas en la matriz polimérica. Se puede observar que las membranas contenidas de zeolitas modificadas con APTMS y DEA se encuentran en valores cercanos al límite de Robeson de 1991, siendo superado con la zeolita modificada con DEA. Lo anteriormente mencionado, sitúa a las membranas híbridas como materiales con potencial aplicación en la separación de la mezcla binaria CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

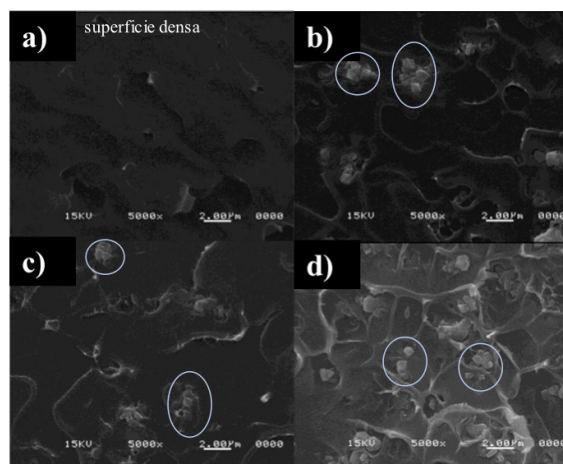


Fig. 12. Micrografías obtenidas por SEM de a) membrana de Psu, b) membrana Psu-NaY, c) Psu-NaY-APTMS 0.2 d) Psu-NaY-DEA lav a 5000 magnificaciones.

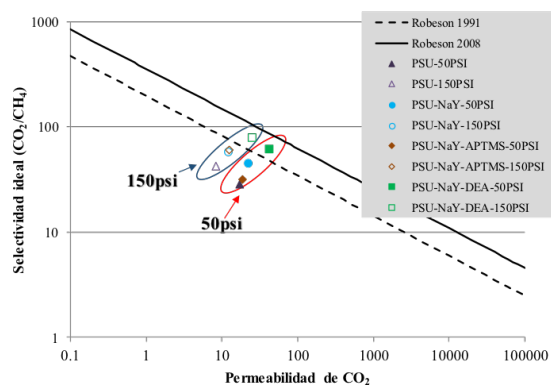


Fig. 13. Relación de selectividad ideal  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  vs permeabilidad de  $\text{CO}_2$ .

## Conclusiones

1. La zeolita NaY fue modificada por impregnación física con tres alcanolaminas: MEA, DEA y MDEA, estas zeolitas modificadas fueron caracterizadas química y estructuralmente mediante las técnicas de DRX, FTIR, TGA, HR-TEM, STEM y adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ . Mostrando finalmente que el sistema de NaY-DEA tanto lavada como sin lavar, muestra la mayor estabilidad como soporte de esta amina en comparación con los otros dos sistemas estudiados.
2. Los patrones de difracción de rayos-X revelan que la zeolita modificada por impregnación de las tres alcanolaminas no sufre ningún cambio en su estructura cristalina, sin embargo, existe cierta interferencia en las reflexiones de los planos cristalinos por efecto de las alcanolaminas alojadas en los poros de la zeolita reduciendo la intensidad de algunos picos de la difracción.
3. Las zeolitas impregnadas con MEA, DEA y MDEA y lavadas con metanol presentaron menor contenido de alcanolamina. Los resultados de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y STEM, indican que las alcanolaminas podrían estar alojadas dentro de las porosidades de la zeolita ya que al eliminar el exceso de material y al realizar nuevamente las caracterizaciones se evidencia la permanencia de las mismas en los sistemas estudiados.

4. La superficie de la zeolita NaY fue químicamente modificada con APTMS, los grupos silanoles sobre la superficie de la zeolita son los responsables de dicha modificación, presentando injertos del 7-9% sin alterar la estructura cristalina de la zeolita.
5. La incorporación de la zeolita NaY en la matriz de Psu, mejora las propiedades de permeabilidad y selectividad actuando como tamiz molecular, conduciendo a la obtención de un material con amplio potencial de aplicación en la separación de gases mezclados con contenidos de  $\text{CO}_2$ .
6. La membrana Psu-NaY-DEA muestra valores de permeabilidad y selectividad dos veces mayor a las de la membrana polimérica Psu, valores que logran permanecer cercanas a los límites de Robeson.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al QFB. Jesús Cepeda por los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), además, al Ing. Alejandro Díaz, al Lic. Alejandro Espinosa Muñoz, al M.C. Víctor Comparan Padilla, a la M. C. Maricela Garcia Zamora por el apoyo en el laboratorio.

## Nomenclatura

MEA	Metil etanol amina
DEA	Dietanol amina
MDEA	Metil dietanolamina
APTMS	3-aminopropil-trimetoxisilano
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\text{CH}_4$	Metano
P	Permeabilidad (Barrer)
S	Selectividad
J	Flujo ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ s}$ )
$P_1$	Presión parcial de alimentación (cmHg)
$P_0$	Presión parcial de permeado (cmHg)
$\delta$	Espesor de la membrana

## Referencias

- Ahn, J., Chung, W. J., Pinnau I., Guiver, M. D. (2008). Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science* 314, 123-133.

- Au, L.T.Y., Yeung K.L. (2001). An investigation of the relationship between microstructure and permeation properties of ZSM-5 membranes. *Journal of Membrane Science* 194, 33-55.
- Babaei, M.; Anbia, M., Kazemipour, M., (2017), Improving CO<sub>2</sub> adsorption with new amine-functionalized Y-type zeolite. *Journal of Advanced in Environmental Health Research* 5, 70-77.
- Baker, R.W. (2012). *Membrane Technology and Applications*. Third ed., Wiley.
- Barbosa, M. N., Araujo, A. S., Galvão, L. P. F. C., Silva, E. F. B., Santos, A. G. D., Luz, J. G. E., Fernandes J. V. J. (2011). Carbon dioxide adsorption over DIPA functionalized MCM-41 and SBA-15 molecular sieves. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* 106, 779-782.
- Bernardo, P., Drioli, E. and Golemme, G. (2009). Membrane gas separation: A review/state of the art. *Industrial Engineering Chemistry Research* 48, 4638-4663.
- Chen, C., Kim, J., Ahn, W. S., (2014), CO<sub>2</sub> capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering* 31, 1919-1934.
- Gray M.L., Soong Y., Champagne K.J., Pennline H., Baltrus J.P., Stevens R.W. Jr, Khatri R., Chuang S.S.C., Filburn T. (2005). Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. *Fuel Processing Technology* 86, 1449-1455.
- Huang Y., Wang X., Paul D. R., (2006). Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation. *Journal of Membrane Science* 277, 219-229.
- Heuchel M., Fritsch D., Budd P. M., McKeown N. B., Hofmann D., (2008). Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1). *Journal of Membrane Science* 318, 84-99.
- Khan, A. L, Odena, A. C., Gutiérrez, B., Minguillón, C., Vankelecom, I. F.J., (2010). Hydrogen separation and purification using polysulfone acrylate-zeolite mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science* 350, 340-346.
- Khatri, R. A., Chuang, S. S. C., Soong, Y., Gray, M. (2005). Carbon dioxide capture by diamine-grafted SBA-15: A combined Fourier transform infrared and mass spectrometry study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 3702-3708.
- Kishor, R., Goshal, A. K., (2015) APTES grafted ordered mesoporous silica KIT-6 for CO<sub>2</sub> adsorption. *Chemical Engineering Journal* 262, 882-890.
- Knowles, G. P., Graham, J. V., Delaney, S. W., Chaffee, A. L. (2005). Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO<sub>2</sub> adsorbents. *Fuel Processing Technology* 86, 1435-1448.
- McHattie, J. S., Koros W. J., Paul D. R., (1991) Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings. *Polymer* 32 840-850.
- Rao, N., Wang, M., Sgang, Z., Hou, Y., Fan, G., Li, J., (2018), CO<sub>2</sub> Adsorption by Amine-Functionalized MCM-41: A Comparison between Impregnation and grafting modification methods. *Energy Fuels* 32, 670-677.
- Rahmat, H., Fadillah, G., Chasanah, U., Wahyuningshi, S., Ramelan, A. H., (2015) Effectiveness of urea nanofertilizer based aminopropyltrimethoxysilane (APTMS)-zeolite as slow release fertilizer system. *African Journal of Agricultural Research* 10, 1785-1788).
- Robeson, L. M., (1991), Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science* 62, 165-185.
- Robeson, L. M., (2008), The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science* 320, 390-400.
- Sánchez-Ruiz, A., Robles-Gutiérrez I, Espejel-Ayala F. (2018). Preparation of zeolitic material using natural clinoptilolite for CO<sub>2</sub> capture. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 17, 573-585
- Sen, T., Jana, D., Koner, S., Patra, A. (2010). Efficient energy transfer between confined dye and Y-zeolite functionalized Au nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 19667-19672.

- Shao L., Low, B. T., Chung, T. S., Greenberg, A. R. (2009). Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future. *Journal of Membranes Science* 327, 18-31.
- Song, W. Li, G., Grassian, V. H., and Larsen, S. C. (2005). Development of improved materials for environmental applications: Nanocrystalline NaY zeolites. *Environmental Science and Technology* 39, 1214-1220.
- Su, F., Lu, C., Kuo, S.C., Zeng, W. (2010). Adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized Y-type zeolites, *Energy & Fuels* 24, 1441-1448.
- Xu, X., Song, C., Andersen, J. M., Miller, B. G., Scaroni, A. W. (2002). Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO<sub>2</sub> capture. *Energy & Fuels* 16, 1463-1469.
- Xu, X., Song, C., Andersen, J. M., Miller, B. G., Scaroni, A. W. (2003). Preparation and characterization of novel CO<sub>2</sub> "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 62, 29-45.
- Xu, X., Song, C., Andersen, J. M., Miller, B. G., Scaroni, A. W. (2005). Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous "molecular basket" adsorbent. *Fuel Processing Technology* 86, 1457-1472.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., Wright, I., (2008) Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* 20, 14-27.
- Zhao, X.S., Lu, G.Q., Hu X. (2000). Characterization of the structural and surface properties of chemically modified MCM-41 material. *Microporous and Mesoporous Materials* 41, 37-47.
- Zulhairun, A. K., Subramaniam, M.N., Samavati, A., Ramli, M. K. N., Krishparao, M., Ismail, A.F., Goh, P.S. (2017). High-flux polysulfone mixed matrix hollow fiber membrane incorporating mesoporous titania nanotubes for gas separation. *Separation and Purification Technology* 180, 13-22.