

# Cristales porosos impregnados con líquidos iónicos para captura y separación de dióxido de carbono

José Manuel Vicent-Luna y Sofía Calero

**Resumen:** La captura y separación de dióxido de carbono es un problema candente debido a las implicaciones energéticas y medio ambientales que conllevan las emisiones de este gas. La búsqueda de materiales que mejoren los procesos industriales convencionales supone todo un reto que se complica aún más con un abanico de prometedoras posibilidades emergentes. En este artículo, analizaremos una de las opciones que se han propuesto recientemente para procesos de captura y separación de dióxido de carbono. Esta consiste en el uso de estructuras porosas cristalinas impregnadas de líquidos iónicos. El uso de métodos de simulación molecular pioneros nos permitirá identificar el efecto que ejerce en el proceso de captura y separación la naturaleza del disolvente, la composición de líquido iónico y la distribución de este en los poros del cristal.

**Palabras clave:** MOFs, simulación molecular, gases de efecto invernadero, tamiz molecular.

**Abstract:** Carbon dioxide capture and separation is a burning problem for the energetic implications that the emissions of this gas entail. The search of proper materials that improve conventional industrial processes is a challenge that gets even more complicated with a range of promising emerging possibilities. In this work, we analyze one of the options that have recently been proposed for carbon dioxide uptake and separation processes. This consists of the use of crystalline porous materials impregnated with ionic liquids. The use of state of the art molecular simulation methods allows us to identify the effect exerted in these processes by the nature of the solvent, the composition of the ionic liquid, and its distribution inside the pores of the crystal.

**Keywords:** MOFS, molecular simulation, greenhouse gases, molecular sieve.

## INTRODUCCIÓN

El aumento de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera se ha convertido en una preocupación a nivel mundial. Esta preocupación se debe entre otros factores a la ya indiscutible efecto de las emisiones de gases de efecto invernadero en la aceleración del calentamiento de la Tierra.<sup>[1-2]</sup> La captura eficiente de dióxido de carbono es por tanto uno de los grandes retos de la sociedad actual. Por otra parte, no podemos perder de vista el interés energético que tiene la separación de este gas de otros gases como el metano o el nitrógeno.

Tres de las mezclas más relevantes desde el punto de vista energético que contienen en mayor o menor medida dióxido de carbono son el biogás, el gas natural y el gas de combustión. El biogás está compuesto principalmente por

metano, seguido de dióxido de carbono y en menor medida por otros gases como el nitrógeno y el sulfhídrico. Se origina a partir de reacciones de biodegradación de compuestos orgánicos. El gas natural también contiene mayoritariamente metano, y en proporción variable nitrógeno y dióxido de carbono además de hidrocarburos como el etano, butano, propano y trazas de otros más pesados. Por último, el gas de combustión que se libera a la atmósfera a partir de procesos de combustión, esta formado mayoritariamente por nitrógeno. Contiene también dióxido de carbono y un pequeño porcentaje de otros gases contaminantes. En este trabajo nos referimos al gas de combustión producido en las plantas de energía, cuyo procesamiento puede realizarse a escala industrial. En primera aproximación, y para hacer un estudio de materiales óptimos que permitan la separación de estas mezclas de gases, se suele simplificar recurriendo a mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Uno de los principales métodos para la captura y separación del dióxido de carbono es el uso de un disolvente líquido, capaz de capturar pequeñas fracciones de este gas de una mezcla que contenga principalmente nitrógeno o metano. Recientemente se han propuesto disolventes que maximicen la captura de este gas, es decir, aquellos en los que la solubilidad del dióxido de carbono sea elevada. En este contexto es donde introducimos los líquidos iónicos a temperatura ambiente, como nueva generación de disolventes con excelentes propiedades.

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente, RTILs (del inglés room temperature ionic liquids) o simplemente ILs, son sales compuestas por un catión orgánico y un



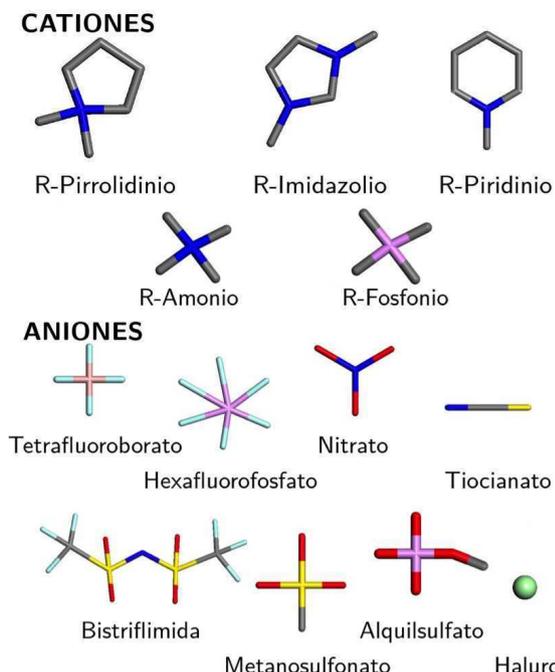
J. M. Vicent-Luna



S. Calero

Dpto de Sistema Físicos, Químicos y Naturales  
Universidad Pablo de Olavide  
Ctra. Utrera km 1, 41013, Sevilla  
C-e: [jmviclun@upo.es](mailto:jmviclun@upo.es) [scalero@upo.es](mailto:scalero@upo.es)

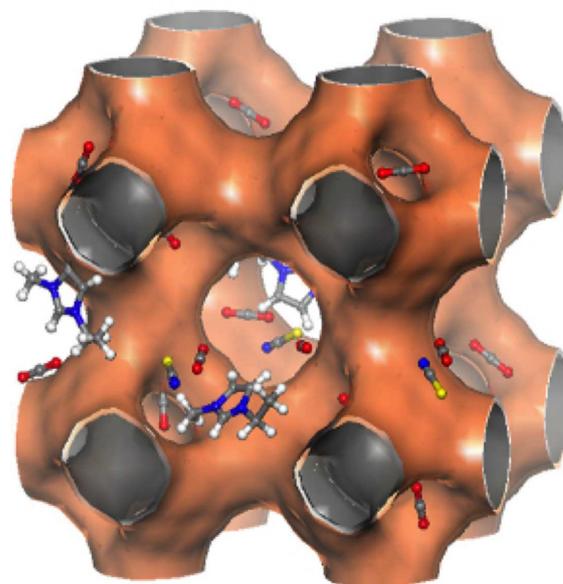
Recibido: 11/02/2018. Aceptado: 11/04/2019.



**Figura 1.** Algunos de los cationes y aniones más comunes que componen un líquido iónico. Los átomos de hidrógeno de los cationes se han omitido para simplificar la figura

anión inorgánico u orgánico, que se presentan en estado líquido en un amplio intervalo de temperaturas, generalmente por debajo del punto de ebullición del agua. La combinación de un gran número de cationes y aniones (véase Figura 1), origina una enorme variedad de compuestos que presentan diferentes propiedades físico-químicas. Entre ellas podemos destacar de forma general la estabilidad química, electroquímica y térmica, además de la baja presión de vapor, lo que hace que tengan una volatilidad prácticamente nula. Por otra parte, los ILs tienen en general alta capacidad calorífica, viscosidad y conductividad iónica. Son también compuestos poco inflamables y de baja toxicidad.<sup>[3]</sup> Todo esto les hace relativamente compatibles con el medioambiente y facilita su aplicabilidad.<sup>[4-5]</sup> Se usan comúnmente como catalizadores,<sup>[6]</sup> disolventes,<sup>[7]</sup> membranas,<sup>[8]</sup> lubricantes,<sup>[9]</sup> fluidos para la transferencia de calor,<sup>[10]</sup> electrolitos en capacitores<sup>[11-14]</sup> y células solares<sup>[15-16]</sup> o como componentes de cristales líquidos para la fabricación de pantallas LCD.<sup>[17]</sup> Por otra parte, se pueden obtener compuestos sólidos con propiedades muy deseables combinando los ILs con otros materiales como por ejemplo polímeros o gelatinas.<sup>[18]</sup> Además de todas las aplicaciones mencionadas, los ILs también se están utilizando en captura y separación de gases<sup>[19]</sup> y en la extracción de componentes de mezclas en estado líquido, como es el caso de la separación de alcoholes y agua.<sup>[20]</sup>

Una de las aplicaciones más interesantes de los ILs es su papel en procesos absorción y separación de gases, especialmente de aquellas mezclas que contienen dióxido de carbono, ya que este gas es muy soluble en ILs.<sup>[21]</sup> La alta solubilidad se debe a que la molécula interacciona fuertemente con el anión que constituye el IL, aunque se desco-



**Figura 2.** Visualización de la superficie del MOF Cu-BTC impregnado con líquido iónico para la adsorción de dióxido de carbono

necen aún algunos de los mecanismos moleculares implicados en esta interacción. De hecho, se han llevado a cabo diversos estudios sobre la naturaleza del catión y del anión con el objetivo de identificar los mecanismos moleculares que gobiernan los procesos de absorción de dióxido de carbono en ILs e identificar así el líquido más eficiente para capturar y/o separar el gas.<sup>[22]</sup> Sin embargo, esta tarea es compleja y además costosa dada la gran cantidad de ILs que se pueden sintetizar.

Aunque los ILs ofrecen grandes ventajas, también hay que hacer referencia a los inconvenientes relacionados con su uso. Por una parte, estos compuestos tienen un elevado coste comparado con el de otros disolventes convencionales. Además, los ILs son sistemas muy densos y a su vez viscosos. Esto hace que su capacidad de captura de dióxido de carbono pueda ser menor que la que se obtiene con algunos sólidos porosos. Dentro de los posibles sólidos porosos con capacidad de captura de dióxido de carbono se encuentran los carbones activados, zeolitas, cristales metal-orgánicos (MOFs) y orgánico covalentes (COFs), etc. Todos ellos se caracterizan por tener poros nanométricos que ocupan gran parte de su volumen total. Esto hace que tengan área superficial alta y explica su utilidad como tanques moleculares y también como filtros moleculares. Recientemente, se ha propuesto impregnar de ILs este tipo de materiales porosos (véase Figura 2) con el objetivo de mejorar sus propiedades de captura y separación de gases.

Existen miles de estructuras porosas y ese número se incrementa casi a diario. Si eso se une a la gran cantidad de ILs disponibles, el número de compuestos híbridos que se podría generar resulta inabordable. Es aquí donde las técnicas de simulación molecular son impagables aliadas ya que permiten hacer una selección o barrido previo e identificar así los materiales idóneos para una aplicación deter-

minada. Utilizando técnicas de simulación molecular podemos obtener además una gran cantidad de información de los procesos reales, a un bajo coste y a relativamente gran escala. Los procesos de absorción y adsorción de gases en líquidos y sólidos porosos pueden ser identificados mediante cálculos derivados del método de Monte Carlo.<sup>[23]</sup> En estas simulaciones se imponen, por ejemplo, el potencial químico y temperatura, y con estas condiciones termodinámicas se obtiene la cantidad de adsorbato que captura cada adsorbente. Estos cálculos también proporcionan las energías y entropías de los adsorbatos y cómo estas propiedades varían con la topología y la composición química de los adsorbentes. Por otra parte, aplicando métodos de dinámica molecular, podemos obtener la velocidad a la que se mueve el adsorbato dentro del poro del material y por tanto sus propiedades de transporte. Esta información es esencial para poder identificar los mecanismos moleculares que intervienen en la captura y separación del dióxido de carbono.

La estrategia de combinar materiales porosos con ILs para mejorar la captura de dióxido de carbono fue propuesta utilizando simulación molecular por Jiang *et al.*<sup>[24]</sup> en 2011 y por nuestro grupo de investigación en 2013.<sup>[25]</sup> En ambos estudios se concluye que los MOFs y/o COFs (del inglés metal-organic frameworks y covalent organic frameworks) que se impregnan con cierta cantidad de líquido iónico mejoran sus capacidades de adsorción, comparados con la estructura original. Este hallazgo fue corroborado posteriormente mediante estudios experimentales<sup>[19, 26]</sup> que confirmaron la viabilidad de la combinación de ILs y materiales porosos. Desde entonces, han surgido numerosos estudios de estos materiales híbridos tanto en el ámbito teórico<sup>[27-29]</sup> como en el experimental.<sup>[30]</sup>

En este artículo discutiremos cómo la presencia de ILs en el interior de las cavidades de MOFs y COFs mejora la separación de dióxido de carbono de otros gases como nitrógeno o metano. Analizaremos el efecto de la concentración de IL, de la naturaleza del anión y de la organización del IL dentro de los poros. Los ILs que vamos a evaluar aquí se componen del catión [EMIM]<sup>+</sup> (1-etil-3-metilimidazolio) y de los aniones [SCN]<sup>-</sup> (tiocianato), [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> (bistriflimida), [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (tetrafluoroborato), [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (hexafluorofosfato), y [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (nitrato). Nos centramos en estos por ser algunos de los aniones más comunes y porque junto con el catión han demostrado alta solubilidad del dióxido de carbono.<sup>[22]</sup> Finalmente, compararemos el uso de ILs con el uso de un disolvente convencional como es el agua.

### COMPUESTOS HÍBRIDOS IL/MOFs

La primera cuestión que se nos plantea es el efecto ejercido por el líquido iónico que hay dentro de los poros de un MOF, en la adsorción de dióxido de carbono, metano y nitrógeno. La Figura 3 muestra la isoterma de adsorción de estos gases en el MOF Cu-BTC vacío y con 8 moléculas de IL en el interior de sus poros (es decir, 8 cationes y 8 aniones). Esta cantidad de líquido iónico ocupa aproximadamente entre un 15 y un 20% del volumen accesible de

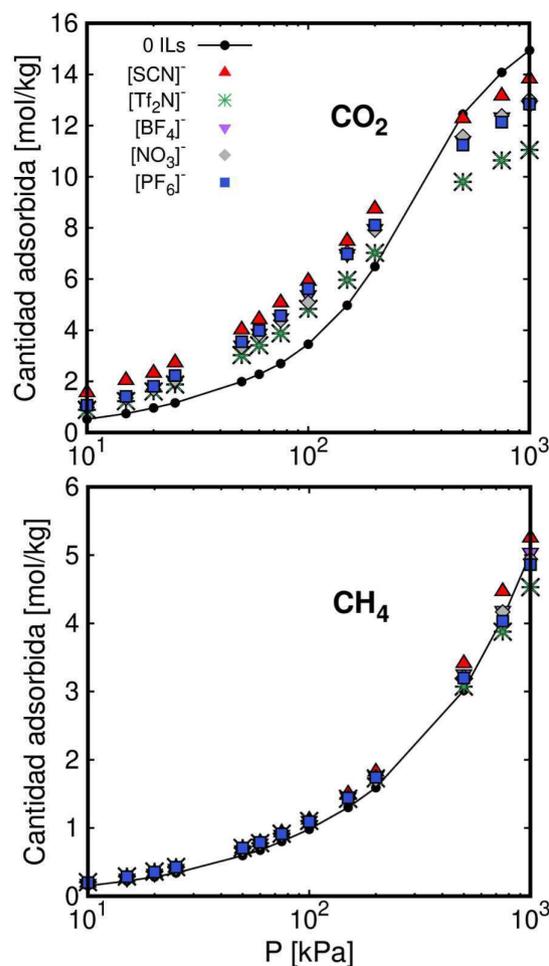
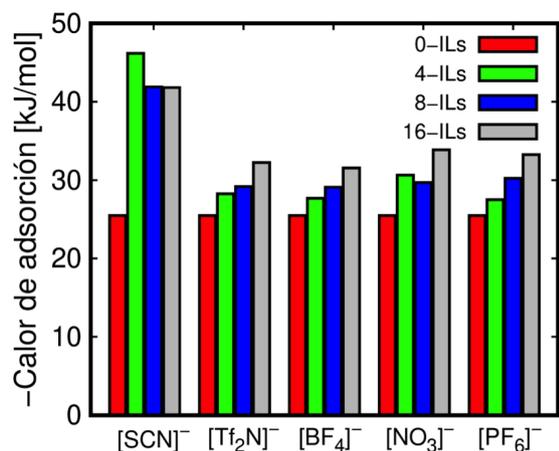


Figura 3. Isotherma de adsorción de dióxido de carbono (arriba) y de metano (abajo) en Cu-BTC cargado con 8 moléculas de IL formados por el catión [EMIM]<sup>+</sup> y por los aniones [SCN]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

la estructura. En la figura se observa, que, cuando el IL está presente en la estructura, la adsorción de dióxido de carbono aumenta por debajo de una presión de 200 kPa. Al aumentar la presión, el disolvente hace que disminuya la adsorción del gas por efecto de volumen excluido. Por otra parte, el comportamiento de la isoterma de adsorción de dióxido de carbono es diferente dependiendo del anión utilizado. Observamos que el mayor aumento de adsorción a bajas presiones se produce cuando se utiliza el IL que contiene el anión [SCN]<sup>-</sup>. El menor incremento de adsorción se produce cuando se utiliza el anión [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>. Esto está directamente relacionado con el tamaño de los aniones, ya que [SCN]<sup>-</sup> y [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> son los aniones de menor y mayor tamaño, respectivamente.

En el caso de la adsorción de metano, el comportamiento de la isoterma no varía con el tipo de anión utilizado y es el mismo que en la estructura vacía en el intervalo de presiones estudiadas (10-1000 kPa). Este hecho evidencia la existencia de una interacción entre el dióxido de carbono y el IL que no existe con el metano y tampoco con el nitrógeno. Dado que el comportamiento del metano y del



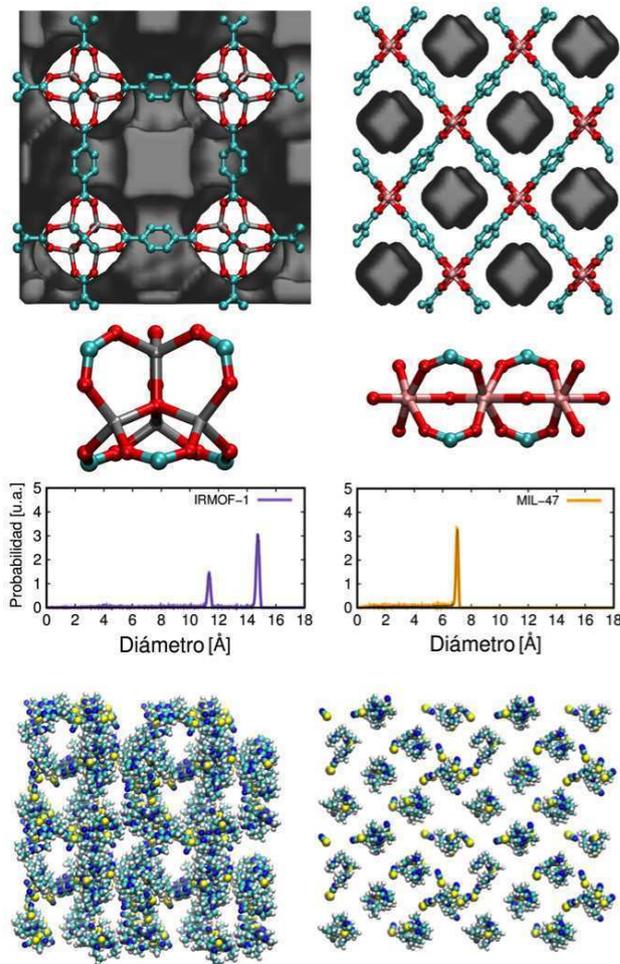
**Figura 4.** Calor de adsorción de dióxido de carbono en dilución infinita en el MOF Cu-BTC para varias concentraciones de ILs compuestos del catión [EMIM]<sup>+</sup> y los aniones [SCN]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> y [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

nitrógeno en presencia del IL es muy similar, pero a diferente escala,<sup>[25]</sup> nos limitaremos a establecer comparativas entre el dióxido de carbono y el metano, entendiendo que las conclusiones obtenidas para el metano son extrapolables al nitrógeno.

La presencia del IL afecta a la adsorción de dióxido de carbono debido a una fuerte interacción disolvente-gas, donde la interacción con el anión es más fuerte.<sup>[22]</sup> La Figura 4 muestra el valor absoluto del calor de adsorción en dilución infinita del dióxido de carbono en el MOF Cu-BTC. En esta figura se compara el efecto del anión utilizado, así como la concentración de IL añadida al MOF. Podemos observar que la interacción IL/Cu-BTC con el dióxido de carbono aumenta con la concentración de IL de manera similar en todos los casos excepto para el IL que contiene el anión [SCN]<sup>-</sup>. La solubilidad de dióxido de carbono en los ILs que incluyen este anión es muy alta.<sup>[31]</sup> Por esta razón, el calor de adsorción aumenta mucho más cuando se utiliza este anión, incluso cuando la estructura se impregna con bajas concentraciones de IL. Por ello, en las siguientes secciones se mostrarán los resultados correspondientes al uso del líquido iónico que contiene el anión [SCN]<sup>-</sup>.

#### Distribución del IL en los canales del MOF

Si la presencia de IL favorece la adsorción de dióxido de carbono y no afecta a la adsorción de metano o nitrógeno, es de esperar que mejore la separación de gases en una mezcla binaria que contenga el primer gas. Sin embargo, antes de ver qué efecto tiene la presencia de IL en mezclas de gases, es necesario analizar otro factor esencial. Este factor es la topología del MOF, dado que va a condicionar la forma en que el IL se organiza dentro de sus poros. Para ilustrarlo, vamos a recurrir a dos MOFs en concreto: el IRMOF-1 y el MIL-47. Estos dos MOFs tienen en común que están compuestos por el mismo ligando orgánico (1,4-bencenodicarboxilato) y que los centros metálicos no están expuestos, es decir no entran en contacto directo ni con el



**Figura 5.** De arriba hacia abajo, representación esquemática de los MOFs, estructura del clúster metálico (átomos de carbono en azul, oxígeno en rojo, cinc en gris y vanadio en rosa), distribución de tamaños de poro y visualización de la distribución del líquido iónico [EMIM]<sup>+</sup>[SCN]<sup>-</sup> en los poros de las estructuras IRMOF-1 (izquierda) y MIL-47 (derecha)

líquido iónico ni con el adsorbato. Por otra parte, difieren tanto en el metal (IRMOF-1 contiene Zn y MIL-47 contiene V) como en la topología. El IRMOF-1 tiene cavidades de unos 15 Å interconectadas por canales de unos 11 Å. Por el contrario, el MIL-47 presenta canales unidimensionales independientes, en forma de rombo y de unos 7 Å de diámetro (véase Figura 5). Estas diferencias estructurales determinan claramente la distribución del líquido iónico dentro de sus poros. Por una parte, las cavidades interconectadas y de gran tamaño del IRMOF-1 permiten al líquido iónico distribuirse uniformemente por los poros formando un único agregado, por lo que su comportamiento se asemeja al que tendría sin estar confinado. Por el contrario, el MIL-47 no permite esa distribución, si no que el IL se organiza en pequeños agregados independientes en cada uno de los canales del MOF.

Otro asunto relevante que se ha estudiado en estos materiales híbridos es la estabilidad del material impregnado de ILs. Recientemente Kinik *et al.*<sup>[32]</sup> F. Pelin y Mohamedali *et al.*<sup>[33]</sup> han investigado experimentalmente la estabilidad del híbrido IL/ZIF-8, concluyendo que la presencia del IL

no altera significativamente la estructura cristalina del material original.

En nuestro caso, hemos llevado a cabo un estudio similar para el sistema IL/MIL-47 mediante el uso de técnicas de simulación basadas en la mecánica cuántica.<sup>[28]</sup> Realizando una optimización de la geometría de la estructura original y cargada de ILs, observamos que no existen cambios estructurales significativos y que no afectan a la isoterma de adsorción de dióxido de carbono.

### Separación de gases con compuestos híbridos

Las isotermas resultantes de la mezcla de gases permiten cuantificar el proceso de separación de los mismos. En este estudio, hemos considerado las mezclas binarias que incluyen dióxido de carbono, metano y nitrógeno. La Figura 6 muestra el efecto de añadir varias cantidades de IL en la adsorción de mezclas binarias  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  en IRMOF-1 y MIL-47. Como habíamos anticipado, el IL aumenta la adsorción de dióxido de carbono a presiones que están siempre por debajo de cierto valor. Este valor, depende de la presión a la que empiezan a adsorberse los gases en la estructura vacía, que a su vez está relacionada con el tamaño de poro del MOF. Como norma general, y en caso de estructuras que no muestren una interacción específica con el adsorbente, la presión a la que empieza a adsorber el gas en la estructura será menor cuanto menor sea el tamaño del poro. Hasta ese valor de presión, en las mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  la adsorción de dióxido de carbono aumenta con la concentración de IL. Por consiguiente un incremento de la cantidad adsorbida del componente mayoritario produce una disminución de la adsorción del componente minoritario, favoreciendo así la separación de los dos gases.

En la Figura 6 se observa cómo la presencia de IL en estos dos MOFs provoca una exclusión de metano de la mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Esta exclusión se produce en todo el rango de presiones estudiado. La selectividad de adsorción se puede calcular a partir de la isoterma como el cociente las cantidades adsorbidas de cada componente dividido por el cociente entre las fracciones molares de la composición inicial de la mezcla. En este caso, al tratarse de mezclas binarias, la selectividad de adsorción se reduce al cociente entre la cantidad adsorbida de dióxido de carbono y la de metano. A pesar de que a altas presiones la adsorción de dióxido de carbono disminuye por efecto de volumen excluido del IL, la selectividad de adsorción aumenta en favor del dióxido de carbono en todo el intervalo de presiones estudiado.<sup>[28]</sup> Esto se debe a la exclusión del componente minoritario de la mezcla.

Como ya se mencionó en la introducción, los ILs pueden tener aplicaciones interesantes cuando interactúan fuertemente con gases. Este es el caso de gases como el dióxido de carbono, ácido sulfúrico, amoníaco, etc.<sup>[22]</sup> Sin embargo, también pueden utilizarse para mejorar la separación de gases que no muestren mucha afinidad con el IL. Este es el ejemplo de la mezcla  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ , (véase Figura 6). Un análisis similar al de la mezcla de dióxido de carbono con metano

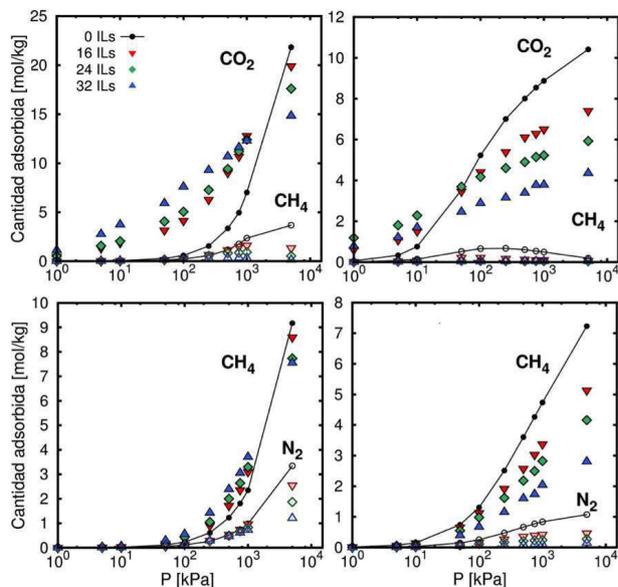


Figura 6. Isotherma de adsorción de mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (arriba) y  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  (abajo) en las estructuras IRMOF-1 (izquierda) y MIL-47 (derecha) cargadas de líquido iónico

comentado anteriormente puede aplicarse en el caso de metano y nitrógeno. No obstante, debido a la baja afinidad del IL por estos gases, la mejora de la separación será menor que en el caso de mezclas que incluyan dióxido de carbono. En un estudio que realizamos con los compuestos híbridos IL/IRMOF-1 y IL/MIL-47 y a presiones de 100 kPa,<sup>[28]</sup> encontramos un aumento del valor la selectividad de la mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en un factor de 15, mientras que el de la mezcla  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  es de 2. Aunque esta selectividad parezca baja, es significativa ya que indica que, añadiendo IL a una estructura dada, podemos duplicar su capacidad de separación de metano. Visto desde ese ángulo, una selectividad de 2 supone una mejora considerable, y más aun teniendo en cuenta la dificultad para separar estos dos gases.

Aunque con los dos MOFs se mejora la selectividad de adsorción, el mecanismo es ligeramente distinto. Por ejemplo, si nos fijamos en la adsorción de las mezclas a 100 kPa, observamos dos comportamientos. En IRMOF-1 se mejora la separación porque el IL hace que aumente la cantidad de componente mayoritario adsorbido y disminuya la del minoritario. Sin embargo, en MIL-47 el IL provoca una disminución de la cantidad adsorbida de ambos adsorbatos, excluyendo casi totalmente el componente minoritario. Esto está relacionado con la distribución del IL en los poros de las estructuras, tal y cómo se ha discutido anteriormente. En el IRMOF-1, el IL se distribuye por los poros como si estuviese en estado líquido, permitiendo que el dióxido de carbono o el metano se disuelvan en él y favoreciendo así la separación. En el MIL-47 por el contrario, el IL forma pequeños agregados, que controlan el volumen accesible de cada una de las cavidades. Esto provoca una considerable disminución de la adsorción del componente minoritario de la mezcla y se traduce en una mejor separación de los gases.

Hemos visto cómo el material híbrido IL/MOF mejora la separación de gases comparado con el MOF original. El

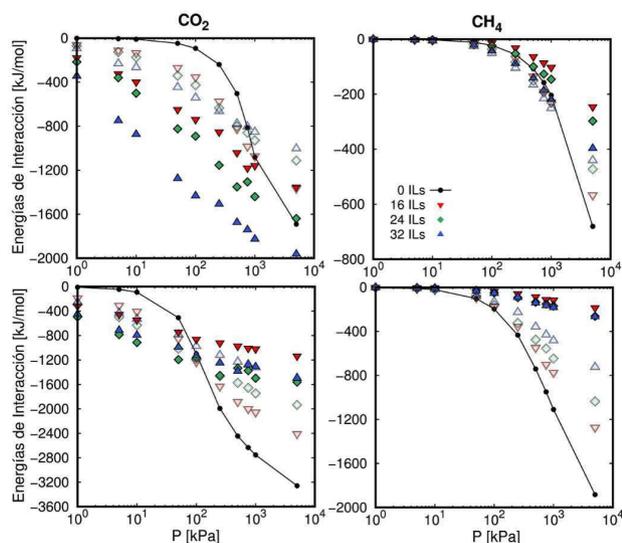


Figura 7. Energías de interacción entre adsorbente-adsorbato (símbolos abiertos) e IL-adsorbato (símbolos cerrados) en IRMOF-1 (arriba) y MIL-47 (abajo) impregnados con varias concentraciones de líquido iónico

siguiente paso es el de diferenciar la interacción del adsorbato con el adsorbente y con el disolvente con objeto de entender así el mecanismo molecular implicado en la separación. La Figura 7 muestra las energías de interacción correspondientes a las isotermas de dióxido de carbono y de metano en el IRMOF-1 y el MIL-47. En el caso del IRMOF-1, se observa que la interacción IL-CO<sub>2</sub> prevalece sobre la interacción MOF-CO<sub>2</sub> en todo el rango de presiones estudiado con una interacción menos energética que la observada para la estructura no impregnada de IL. Esto refuerza la idea de que el dióxido de carbono puede disolverse fácilmente en el seno del líquido iónico incluso dentro de un MOF de poros grandes y por ello se consigue una gran mejora en la captura y separación del gas. En el caso del MIL-47, la interacción IL-CO<sub>2</sub> comienza siendo más favorable a bajas presiones que la interacción MOF-CO<sub>2</sub>, pero a partir de 100 kPa aproximadamente la tendencia se invierte. Este fenómeno se debe a que el IL no puede disolver el dióxido de carbono al carecer del espacio suficiente dentro de los estrechos canales que forman parte de la estructura. En este caso la mejora de la separación a partir de ese punto viene dada exclusivamente por un efecto de volumen excluido en el que la presencia del IL reduce la cantidad adsorbida de los dos componentes de la mezcla. Para la adsorción de metano se observa el caso contrario que para el dióxido de carbono, es decir, la interacción MOF-CH<sub>4</sub> prevalece sobre la IL-CH<sub>4</sub> en ambos MOFs. Esto se puede considerar previsible, dada la baja solubilidad del metano en el IL.<sup>[34-35]</sup>

#### Distribución del adsorbato en el material híbrido

Otra forma de evidenciar la interacción del dióxido de carbono con el líquido iónico es analizar la distribución del gas adsorbido en los poros del material híbrido y del material original. La Figura 8 muestra los perfiles de ocu-

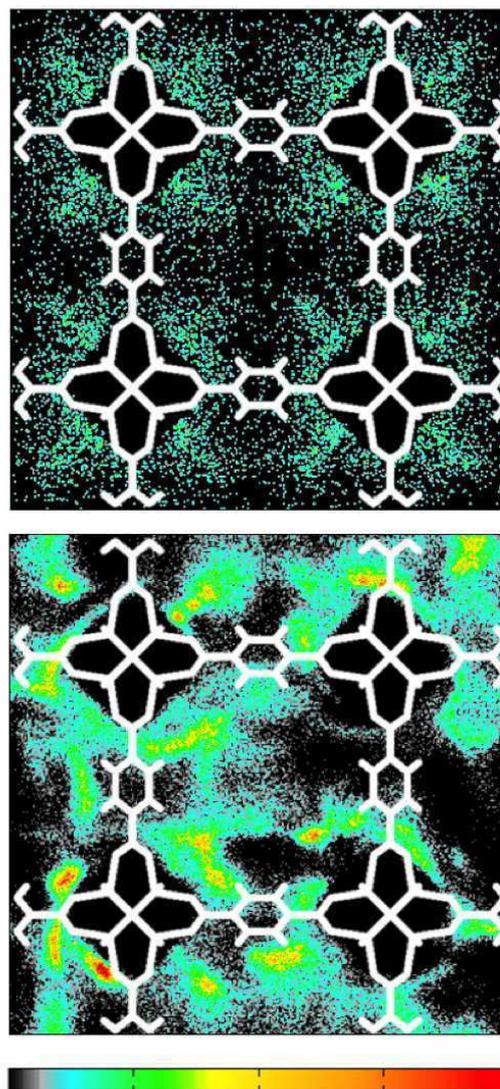


Figura 8. Perfiles de ocupación media de dióxido de carbono en IRMOF-1 vacío (arriba) e impregnado con líquido iónico (abajo)

pación media del dióxido de carbono en IRMOF-1 antes y después de impregnarlo con líquido iónico. Los perfiles de ocupación media o mapas de densidad son proyecciones en dos dimensiones de la distribución del adsorbato dentro de la estructura, promediados durante toda la simulación. Cuando la estructura está vacía, el dióxido de carbono se coloca de forma simétrica dentro de los poros, ocupando la superficie del MOF de forma homogénea. Al añadir el líquido iónico al MOF, la distribución del adsorbato cambia apareciendo zonas de mucha mayor densidad. Este efecto no se observa para el metano y tampoco para el nitrógeno.<sup>[28]</sup> El líquido iónico genera nuevos centros de adsorción para el dióxido de carbono. Por ese motivo el gas se adsorbe a presiones más bajas cuanto va aumentando la concentración de IL que hay en el interior del MOF, siempre que esta concentración no sobrepase el 60 o el 70% del volumen accesible de la estructura.

Además de la distribución espacial del dióxido de carbono en los poros, también hemos estudiado la organización estructural del gas adsorbido con respecto a los constituyentes del IL. Para ello se han calculado las funciones de distribución radial, que proporcionan la probabilidad normalizada de encontrar dos átomos a cierta distancia entre ellos. Nuestros resultados demuestran que la primera esfera de coordinación del dióxido de carbono alrededor del anión  $[\text{SCN}]^-$  se encuentra aproximadamente a unos 3 Å, mientras que alrededor del catión está a unos 4 Å.<sup>[28]</sup> Además, la probabilidad de encontrar moléculas de dióxido de carbono alrededor del anión es unas tres veces mayor que rodeando al catión. También se ha observado que el catión y el anión se colocan a una distancia de unos 3 Å entre ellos, estando dentro de los poros. Esto garantiza que no exista una descompensación de carga en la estructura.

### Difusión del gas adsorbido en el material híbrido

Otra cuestión que nos planteamos en el uso de materiales híbridos IL/MOF en procesos de separación de gases es si el líquido iónico podría bloquear las cavidades de las estructuras y por tanto impedir la difusión de los adsorbatos. Con objeto de arrojar algo de luz sobre ese asunto, realizamos simulaciones de dinámica molecular para calcular los coeficientes de autodifusión del dióxido de carbono y del metano en los materiales híbridos.<sup>[28]</sup> La Figura 9 muestra los coeficientes de autodifusión calculados en función del volumen ocupado por el IL en los poros del IRMOF-1 y del MIL-47. Vemos que aumentando la concentración de IL disminuye el coeficiente de autodifusión de los adsorbatos, pero aun así éstos pueden difundir a través de los poros. Esto confirma que la presencia de IL no bloquea las cavidades de las estructuras y permite la movilidad del gas en su interior. Como cabría esperar, la disminución observada en la difusión de los adsorbatos al ir aumentando la concentración de IL es mayor cuanto más pequeño es el poro de la estructura.

### Sustitución de IL por agua

En los apartados anteriores hemos visto cómo la presencia de pequeñas cantidades de IL en el interior del poro del MOF puede favorecer la captura y separación del dióxido de carbono. Lo que cabe preguntarse ahora es si este efecto se debe únicamente al hecho de introducir dentro del MOF un disolvente o si la naturaleza del disolvente va a ser relevante en la captura y separación del gas. De no importar la naturaleza del disolvente se podría tratar de sustituir el líquido iónico por otro disolvente más barato. En la industria se conocen otros disolventes como el proceso selexol, que se utiliza en lugar de los ILs ofreciendo un buen resultado.<sup>[34]</sup> A pesar de ello, ese método disolvente contiene moléculas de tamaño demasiado grande como para introducirlo en las cavidades de los MOFs. Aunque el tamaño del IL hace viable que puedan usarse para impregnar las cavidades del MOF, nos parecía interesante finalizar

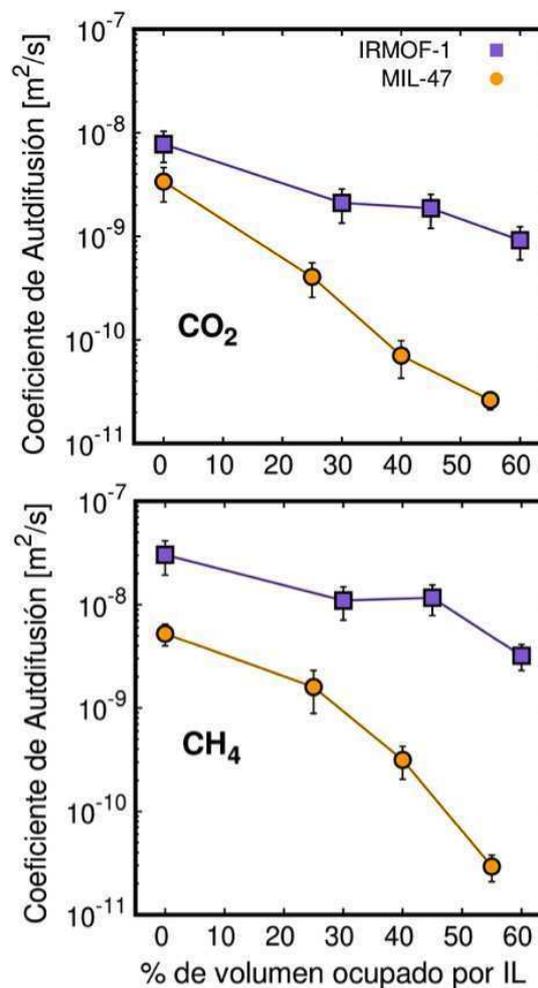


Figura 9. Coeficientes de autodifusión del dióxido de carbono (arriba) y metano (abajo) en IRMOF-1 y MIL-47 cargados con varias concentraciones de líquido iónico

nuestro estudio evaluando la eficiencia de otro disolvente de menor tamaño. Para ello, hemos comparado el uso del IL con el uso de agua para la separación  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ya que económicamente sería mucho más rentable.<sup>[29]</sup> Debido que la inestabilidad de los MOFs en contacto con agua es bastante común, hemos realizado el estudio usando COFs. Los COFs, al igual que los MOFs son estructuras porosas, pero ensambladas por fuertes enlaces covalentes. Estas estructuras, suelen ser estables en agua.<sup>[36]</sup> En este estudio se ha tomado como ejemplo el COF-5, una estructura bidimensional que forma un canal de 27 Å. Esta estructura esta formada por átomos de boro unidos por enlaces covalentes al ligando orgánico 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno. La figura 10 resume la principal conclusión de nuestro estudio al comparar el efecto de añadir una concentración de IL del 10% del volumen accesible del COF con el efecto de añadir un 50% del volumen accesible de agua. Se observa que a bajas presiones, una pequeña cantidad de IL favorece la selectividad de dióxido de carbono sobre metano. A medida que aumenta la presión, ese aumento de selectividad disminuye hasta asemejarse al que poseía la

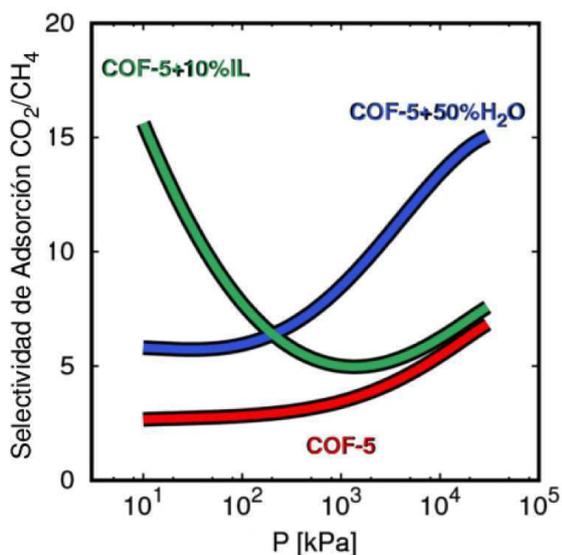


Figura 10. Selectividad resultante de la adsorción de una mezcla  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  en COF-5 cargado con líquido iónico o con agua

estructura vacía debido a la baja concentración de IL utilizada. En el supuesto de sustituir el IL por agua, vemos que el comportamiento varía por completo. Por una parte se necesita gran cantidad de agua para mejorar la separación que será mayor en el rango de altas presiones. Por otra parte, el aumento de selectividad asociado a la presencia de agua se da siempre por efecto de volumen excluido, por lo que disminuye notablemente la capacidad adsorbente de la estructura.

## CONCLUSIONES

La presencia de ILs dentro de estructuras porosas no afecta cualitativamente a la adsorción de metano y nitrógeno en el MOF, pero sí favorece la adsorción de dióxido de carbono hasta cierta presión, debido a la interacción de este componente con el IL. Esta presión dependerá del tamaño de poro de cada estructura. El IL no modifica el comportamiento de la isoterma de adsorción de metano o nitrógeno debido a que estos gases interaccionan débilmente con el IL. Por consiguiente, el uso de ILs incrementa el factor de separación, entendido como selectividad de adsorción, en mezclas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  en favor del dióxido de carbono. La presencia de IL dentro del MOF hace que disminuya la movilidad de los gases dentro de los poros de las estructuras, aunque sigue permitiendo la difusión a través de estas.

El uso de agua como disolvente, en lugar de ILs, es una alternativa en estructuras estables con agua, para la separación de dióxido de carbono en el rango de altas presiones, es decir por encima de la presión atmosférica. Sin embargo, la mejora de la selectividad asociada al uso de agua conlleva una mayor pérdida de capacidad de adsorción de la estructura debido al efecto de volumen excluido ya que se necesita mucha cantidad de agua para aumentar la separación.

La separación de gases utilizando compuestos híbridos IL/MOFs se puede llevar a cabo recurriendo a dos estrategias en base a una selección de la estructura adecuada: La primera estrategia sería la de elegir estructuras de poro grande, donde el IL se comporte como lo haría en estado líquido y sea éste el que aumente la adsorción de gases que interaccionen fuertemente con él. La segunda estrategia sería la de elegir estructuras de poro pequeño, en los que el IL controlará el tamaño de poro, excluyendo el componente minoritario de una mezcla de gases y aumentando así la pureza del componente mayoritario.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del MINECO (Proyecto CTQ2016-80206-P), de la Junta de Andalucía (Proyecto FQM-1851) y a C3UPO por el soporte HPC. JMVL agradece al Consejo Europeo de Investigación por su financiación (proyecto ERC ZEOSEP Ref.: 779792).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Monnin, A. Indermühle, A. Dällenbach, J. Flückiger, B. Stauffer, T. F. Stocker, D. Raynaud, J.-M. Barnola, *Science* **2001**, *291*, 112-114.
- [2] T. M. L. Wigley, R. Richels, J. A. Edmonds, *Nature* **1996**, *379*, 240.
- [3] Y. Pu, N. Jiang, A. J. Ragauskas, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2007**, *27*, 23-33.
- [4] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- [5] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391.
- [6] M. Gruttadauria, F. Giacalone, P. Agrigento, R. Noto, "Non-solvent" Applications of Ionic Liquids in Organocatalysis. In *Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis*; John Wiley & Sons, Ltd, **2012**.
- [7] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576.
- [8] J. Wang, J. Luo, S. Feng, H. Li, Y. Wan, X. Zhang, *Green Energy & Environ.* **2016**, *1*, 43-61.
- [9] F. Zhou, Y. M. Liang, W. M. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2590.
- [10] M. E. Van Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, J. S. Wilkes, *Thermochim. Acta* **2005**, *425*, 181.
- [11] M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 274-281.
- [12] E. Azaceta, L. Lutz, A. Grimaud, J. M. Vicent-Luna, S. Hamad, L. Yate, G. Cabanero, H. J. Grande, J. A. Anta, J. M. Tarascon, et al., *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1616-1623.
- [13] J. M. Vicent-Luna, E. Azaceta, S. Hamad, J. M. Ortiz-Roldán, R. Tena-Zaera, S. Calero, J. A. Anta, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 1665-1673.
- [14] J. M. Vicent-Luna, J. M. Ortiz-Roldán, S. Hamad, R. Tena-Zaera, S. Calero, J. A. Anta, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2473-2481.
- [15] F. Hao, H. Lin, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 23521-23532.
- [16] J. M. Vicent-Luna, J. Idígoras, S. Hamad, S. Calero, J. A. Anta, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28448-28455.
- [17] M. Trilla, R. Pleixats, T. Parella, C. Blanc, P. Dieudonne, Y. Guari, M. W. C. Man, *Langmuir* **2008**, *24*, 259-265.

- [118] P. Vidinha, N. M. T. Lourenco, C. Pinheiro, A. R. Bras, T. Carvalho, T. Santos-Silva, A. Mukhopadhyay, M. J. Romao, J. Parola, M. Dionisio, et al., *Chem. Commun.* **2008**, 5842-5844.
- [119] M. Althuluth, J. P. Overbeek, H. J. van Wees, L. F. Zubeir, W. G. Haije, A. Berrouk, C. J. Peters, M. C. Kroon, *J. Membr. Sci.* **2015**, *484*, 80-86.
- [120] A. Chapeaux, L. D. Simoni, T. S. Ronan, M. a. Stadtherr, J. F. Brennecke, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1301-1301.
- [121] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300-5308.
- [122] Z. Lei, C. Dai, B. Chen, **2012**.
- [123] D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop, K. S. Walton, *Mol. Simul.* **2013**, *39*, 1253-1292.
- [124] Y. Chen, Z. Hu, K. M. Gupta, J. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21736-21742.
- [125] J. Manuel Vicent-Luna, J. Jose Gutierrez-Sevillano, J. Antonio Anta, S. Calero, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20762-20768.
- [126] Q. X. Luo, B. W. An, M. Ji, S. E. Park, C. Hao, Y. Q. Li, *J. Porous Mater.* **2015**, *22*, 247-259.
- [127] S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6755-6833.
- [128] J. M. Vicent-Luna, J. J. Gutiérrez-Sevillano, S. Hamad, J. Anta, S. Calero, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 29694-29704.
- [129] J. M. Vicent-Luna, A. Luna-Triguero, S. Calero, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23756-23762.
- [130] F. P. Kinik, A. Uzun, S. Keskin, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2842-2863.
- [131] A.-L. Revelli, F. Mutelet, J.-N. Jaubert, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12908-12913.
- [132] F. P. Kinik, C. Altintas, V. Balci, B. Koyuturk, A. Uzun, S. Keskin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30992-31005.
- [133] M. Mohamedali, H. Ibrahim, A. Henni, *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 817-828.
- [134] M. Ramdin, Q. Chen, S. P. Balaji, J. Manuel Vicent-Luna, A. Torres-Knoop, D. Dubbeldam, S. Calero, T. W. de Loos, T. J. H. Vlugt, *J. Comput. Sci* **2016**, *15*, 74-80.
- [135] M. Ramdin, S. P. Balaji, J. Manuel Vicent-Luna, J. J. Gutierrez-Sevillano, S. Calero, T. W. de Loos, T. J. H. Vlugt, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 23599-23604.
- [136] B. J. Smith, N. Hwang, A. D. Chavez, J. L. Novotney, W. R. Dichtel, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7532-7535.