

Nous mètodes de captura i separació de CO₂ aplicables a processos industrials

New methods for CO₂ capture and separation applicable to industrial processes

Gerard Alonso,^{1,2} Hèctor Prats,^{1,2} Daniel Bahamón,^{1,2} Fatemeh Keshavarz,^{1,2,3} Pablo Gamallo,^{1,2} Xavier Giménez^{1,2} i Ramón Sayós^{1,2}

¹ Universitat de Barcelona. Departament de Ciència de Materials i Química Física

² Institut de Química Teòrica i Computacional de la Universitat de Barcelona (IQTCUB)

³ Universitat de Shīrāz. Departament de Química (Iran)

Resum: La captura i la separació del CO₂ són processos essencials en un món cada cop més industrialitzat i amb una finalitat molt clara: reduir l'emissió de CO₂ a l'atmosfera i, així, minimitzar-ne l'efecte mediambiental. En aquest estudi ens centrarem en la faujasita i en el Cu-BTC, dos sòlids adsorbents d'elevada porositat. Mitjançant simulacions Monte Carlo Gran Canònic, obtindrem les isoterms d'adsorció del CO₂ pur i en un corrent de postcombustió (15 % CO₂ i 85 % N₂). En ambdós corrents de gas, el Cu-BTC presenta una adsorció de CO₂ més gran, mentre que, en el cas de la mescla de postcombustió, la faujasita amb una relació Si/Al d'1,18 presenta una selectivitat més gran envers el CO₂.

Paraules clau: CO₂, separació de gasos, faujasita, MOF, postcombustió.

Abstract: Carbon dioxide capture and separation are essential processes, with a clear purpose in an industrialized world: the reduction of CO₂ atmospheric emissions to minimize environmental effects. In this article we focus on faujasite and Cu-BTC, which are highly porous adsorbent materials. By means of grand canonical Monte Carlo simulations we will obtain the adsorption isotherms of pure CO₂ and a post-combustion mixture (15 % CO₂ and 85 % N₂) in both materials. In both gas flows Cu-BTC shows the largest loading of CO₂, while in the post-combustion mixture the faujasite with a Si/Al ratio of 1.18 presents the higher selectivity towards CO₂.

Keywords: CO₂, gas separation, faujasite, MOF, post-combustion.

Introducció

Un dels problemes principals en la indústria actual és el control de les emissions de subproductes contaminants que es generen inevitablement durant els processos de producció. Entre aquests subproductes, el control de les emissions de CO₂ és molt important per tal d'evitar problemes de caire mediambiental (i. e. l'efecte d'hivernacle o la pluja àcida), així com efectes nocius en la salut (figura 1). En l'última cimera de la Unió Europea, celebrada a París el desembre de 2015, es va declarar que les emissions estimades de gasos d'efecte d'hivernacle per als anys 2025-2030 arribaran a un nivell de 55 gigatonnes/any. L'acord FCCC/CP/2015/L.9 de París estableix una reducció en les emissions de CO₂ fins a les 40 gigatonnes/any per tal que l'increment en la temperatura del planeta sigui inferior a 2 °C.

Correspondència: Gerard Alonso
Institut de Química Teòrica i Computacional de la Universitat de Barcelona (IQTCUB)
C. de Martí i Franquès, 1. 08028 Barcelona
Tel.: +34 639 348 055. Fax: +34 934 021 231
A/e: g.alonso@ub.edu

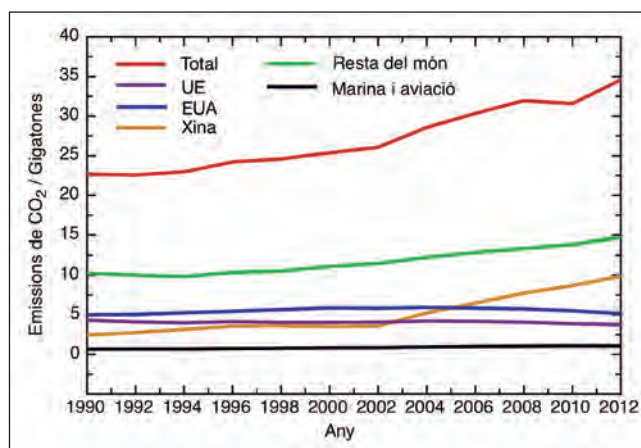
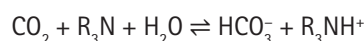


FIGURA 1. Evolució temporal de les emissions de CO₂ des del 1990 fins al 2012.

Actualment, el mètode a gran escala més utilitzat per evitar les emissions de CO₂ i d'altres gasos àcids a l'atmosfera és l'absorció d'aquests en una solució d'amines [1-4]. Aquest procés es duu a terme mitjançant la reacció del CO₂ amb les amines per donar bicarbonat:



Aquest procés, però, té alguns desavantatges, com ara uns elevats requeriments energètics per a la regeneració dels adsorbents, la pèrdua d'adsorbent per evaporació i la seva tendència a produir corrosió. Per fer-nos-en una idea, de tota l'energia que necessita una planta de producció d'aquest tipus per funcionar, aproximadament el 35 % es destina a evaporar tot el solvent utilitzat en la captura del CO_2 [5]. Per tots aquests motius, hi ha un gran interès en els últims anys a trobar mètodes alternatius per a la separació eficient del CO_2 d'un corrent de gas a gran escala. Així, destaquen els mètodes cíclics de fisorció/desorció, com ara el PSA (*pressure swing adsorption*) i el TSA (*temperature swing adsorption*), que han despertat grans expectatives en els darrers anys. En aquests mètodes, una vegada produïda la fisorció del CO_2 o d'un altre compost, en el material adsorbent es disminueix la pressió (PSA) o s'incrementa la temperatura (TSA) per tal de regenerar-lo. Òbviament, s'ha d'arribar a un compromís entre les temperatures o pressions de fisorció i les de regeneració per tal d'optimitzar el procés des d'un punt de vista econòmic. En aquest sentit, interessa modificar adequadament aquests materials adsorbents per tal d'augmentar-ne la selectivitat envers un component determinat, i també perquè la regeneració del material adsorbent sigui completa a temperatures o pressions al més properes possible a 298 K i 1 atmosfera.

Com a possibles materials adsorbents, es troben les zeolites i els MOF (*metal-organic framework*) [6], que presenten una sèrie d'avantatges respecte de l'absorció en amines. Així, en tractar-se d'estructures sòlides, són més fàcils de manipular que els líquids en l'àmbit industrial. A més, des del punt de vista econòmic, representen un estalvi tant en el procés de síntesi de l'adsorbent com en el procés de captura i regeneració. No obstant això, alguns MOF presenten problemes d'estabilitat que els fan poc adients per a la seva utilització a gran escala.

Zeolites i MOF: història, composició química i estructura

Les zeolites són materials microporosos que es poden trobar a la natura. El terme *zeolita* neix el 1756, quan el mineralogista Axel Fredrik Cronstedt va descobrir que, en escalfar el mineral actualment conegut com a *estilbita*, deixava anar una gran quantitat de vapor. El producte resultant, el va anomenar *zeolita*, que prové del grec, on $\zeta\epsilon\omega$ (*zeo*) significa 'bullir' i $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$

(*lithos*) significa 'pedra' [7]. Des d'aquell descobriment, durant els dos-cents anys següents, les zeolites naturals es van trobar principalment en les cavitats de les roques basàltiques i volcàniques, i van ser la font per a l'extracció i l'estudi de les propietats d'aquests materials. Així, doncs, es van reportar les propietats principals de les zeolites com a bons materials adsorbents, bons dessecants, valuosos materials de bescanvi catiònic, filtres capaços de separar molècules a causa de la porositat d'escala molecular i, finalment, com a catalitzadors (*i. e.* utilitzats, per exemple, en el craqueig del petroli) [8]. Tot i així, no va ser fins al 1948 que Richard M. Barrer va reportar la primera síntesi definitiva de zeolites [9]. A partir d'aquest fet, i a causa del gran interès d'aquests materials, va començar la síntesi a gran escala de zeolites comercials, utilitzades avui dia en una infinitat de processos tant domèstics com industrials [10].

Les zeolites són aluminosilicats de fórmula molecular $[M^{n+}]_{x/n} [(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot wH_2O$, on M pot ser qualsevol catió. Si s'observa la fórmula molecular, es veu clarament que cada unitat d' AlO_2 present en la xarxa cristal·lina de la zeolita comporta una càrrega negativa, que s'ha de compensar amb un catió. Aquest catió, normalment, és de la família dels alcalins o alcalinoterris. Tot i així, gràcies a la capacitat de bescanvi catiònic, aquest catió es pot bescanviar per protons o per pràcticament qualsevol altre catió metàl·lic. Aquests aluminosilicats formen la seva xarxa cristal·lina a partir d'unitats connectades tetraèdicament formant una xarxa oberta, amb porositats entre 3 i 13 Å, depenent de la zeolita (figura 2). Els tetraedres de la zeolita es poden organitzar de moltes maneres diferents, de manera que es dona lloc a un gran ventall d'estructures amb la mateixa fórmula molecular. A cadascuna de les estructures que comparteixen una sèrie de característiques de forma i simetria se les agrupa en determinades famílies, de les quals actualment se'n coneixen cent setanta-sis [11].

Per la seva banda, el terme *MOF* [12] va aparèixer per primera vegada en la bibliografia l'any 1995. Els MOF són materials cristal·lins amb estructures híbrides basades en enllaços entre cations metàl·lics (part inorgànica) i lligands orgànics donadors d'electrons, com ara els carboxilats o les amines [13]. L'assemblatge d'aquests dos components, típicament en dissolució, crea porus rígids que no col·lapsen una vegada es retira el solvent. La gran varietat de lligands orgànics disponibles permet generar estructures amb una mida de porus

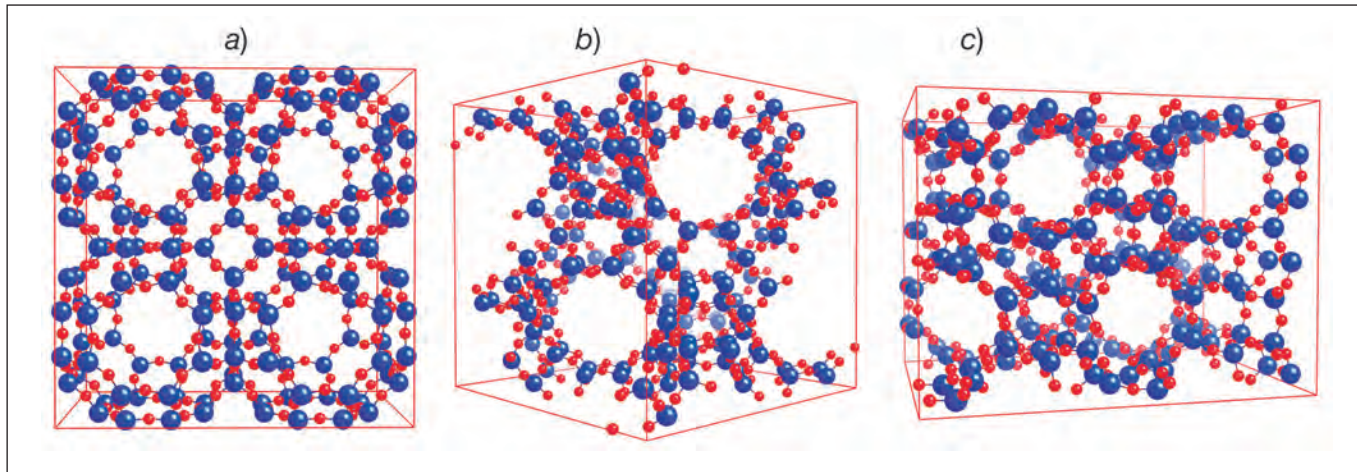


FIGURA 2. Estructures de zeolites totalment silicades (relació Si/Al = ∞) orientades per facilitar la visió dels canals porosos: a) LTA, Linde tipus A; b) FAU, tipus faujasita, i c) MFI tipus ZMS-5. L'organització espacial diferent dels àtoms de silici (esferes blaves) i oxigen (esferes vermelles) dona lloc a estructures tridimensionals diferents amb porositats en l'interval 4-5 Å, 7-8 Å i 5-6 Å, respectivament.

diferent i amb una funcionalitat química determinada, per tal d'aconseguir les propietats desitjades. Entre els possibles candidats per ser utilitzats com a material adsorbent en la captura de CO_2 , es troben el Cu-BTC i el Mg-MOF-74 (figura 3) [14, 15]. En el primer, el lligand orgànic és el 1,3,5-benzotricarboxilat, i en el segon, el 2,5-dioxido-1,4-benzodicarboxilat. En el Cu-BTC, dos àtoms de coure octaèdrics es troben connectats a vuit àtoms d'oxigen de les unitats carboxilat. Això forma una estructura amb grans cavitats connectades per finestres quadrades de 9 Å de diàmetre. En el cas del Mg-MOF-74, els àtoms de magnesi es connecten a dos oxígens dels lligands orgànics i donen lloc a porus d'11 Å de diàmetre.

Enginyeria de zeolites

Des que es coneix la forma de sintetitzar zeolites, s'han trobat maneres d'aconseguir que els tetraedres que en formen l'estructura s'organitzin a voluntat durant la síntesi. Així es pot arribar a obtenir zeolites amb una mida de porus desitjada que determinarà quines espècies poden difondre per l'interior de l'estructura i com ho faran. En el cas de l'adsorció de gasos, també permet controlar la superfície de contacte d'un corrent de gas amb el material.

Una segona propietat clau en l'enginyeria de zeolites, que no és present en el cas dels MOF, és el control de la relació Si/Al

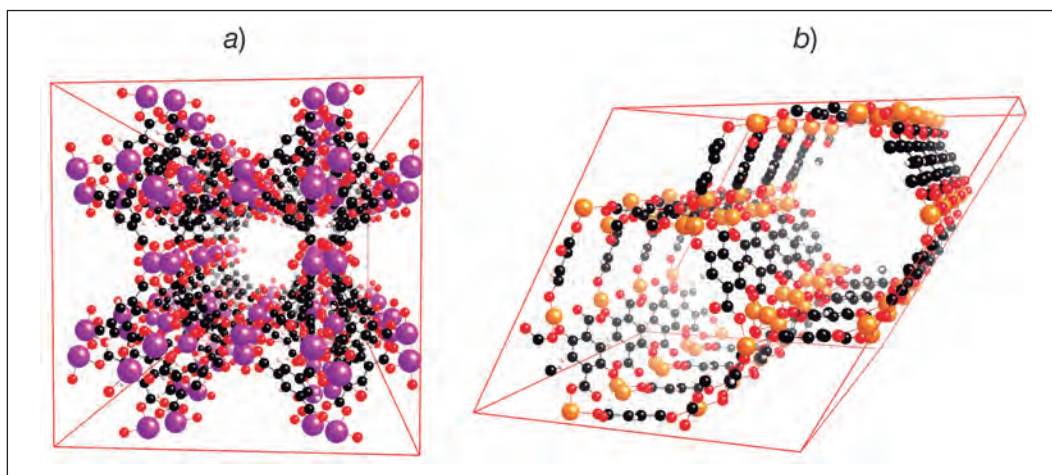


FIGURA 3. Estructures de dos MOF orientades per facilitar la visió dels canals porosos: a) Cu-BTC i b) Mg-MOF-74. La part metàl·lica correspon a àtoms de coure (esferes liles) i a àtoms de magnesi (esferes taronges), respectivament. La resta dels àtoms forma part del grup orgànic corresponent, format per àtoms de carboni (esferes negres), oxigen (esferes vermelles) i hidrogen (esferes blanques).

que conté el material. A grans trets, una estructura amb una alta relació Si/Al (*i. e.* formada principalment de tetraedres de sílice) té una alta resistència tèrmica, mecànica i és resistent a la corrosió, però té poca afinitat per a substàncies que presentin polaritat. El cas límit és una estructura totalment silicada com les de la figura 2 (*i. e.* relació Si/Al = ∞). D'altra banda, si la relació Si/Al és baixa, té menys resistència tèrmica, mecànica i química, però l'afinitat davant espècies carregades s'incrementa a causa de la presència dels cations introduïts en l'estructura. Aquesta relació Si/Al es pot controlar durant la síntesi de la zeolita i fa possible obtenir el material més adient per a cada aplicació.

En aquest punt és on es demostra la potència del modelatge computacional, que permet crear un ventall de zeolites o MOF amb diferents estructures, així com una relació Si/Al diferent, en el cas de les primeres. Un cop generades, es poden avaluar les capacitats d'aquestes estructures envers l'adsorció d'una espècie determinada mitjançant simulacions computacionals. És evident que amb aquesta estratègia es poden reduir els costos experimentals, ja que permet centrar la síntesi en aquelles estructures que presentin una selectivitat o una capacitat d'adsorció més elevada en l'àmbit teòric.

Models i mètode de simulació computacional

Les estructures de la faujasita [16] i del Cu-BTC [17] han estat obtingudes de dades cristal·logràfiques. Les estructures van ser ortogonalitzades per tal de facilitar les simulacions computacionals i les anàlisis posteriors.

Totes les estructures han estat tractades com a rígides, és a dir, els àtoms fixats a les seves posicions cristal·logràfiques. Atès que els processos de fisorció són deguts a forces tipus Van der Waals, per definir els potencials d'interacció s'han fet servir paràmetres Lennard-Jones i càrregues disponibles a la bibliografia i validades degudament tant per als materials adsorbents com per als adsorbats considerats (*i. e.* referència [18], per a la faujasita; referències [19, 20], per al Cu-BTC, i referència [21], per al CO₂ i el N₂ moleculars). Pel que fa a les molècules de CO₂, han estat modelades com a lineals i amb una càrrega parcial de -0,35e sobre els àtoms d'oxigen i de +0,70e sobre els àtoms de carboni. En el cas de les molècules de N₂, s'ha utilitzat un model de tres centres amb càrregues -0,482e i +0,964e sobre els àtoms de nitrogen i sobre el centre de masses, respectivament.

Abans de realitzar les simulacions computacionals, és molt important definir un model i que aquest es comporti de la manera més real possible. Així, per construir les estructures de faujasita, es generen a l'atzar relacions Si/Al diferents, que assegurin el compliment de les regles de Löwenstein [22]. Finalment, s'ha d'introduir el mateix nombre de cations monovalents (*i. e.* Na⁺) que d'aluminis introduïts. D'altra banda, estudis DFT (teoria del funcional de la densitat) de la difusió de gasos des de la cavitat central a les sodalites han demostrat que, per a qualsevol relació Si/Al, la barrera energètica per accedir a aquestes zones és molt elevada (*e. g.* 1,8 eV per al CO₂ en silicalita [23]), de manera que és una regió inaccessible per a les espècies que formen el corrent de gasos (figura 4). Segons això, definirem un nombre d'estructures de faujasita determinat amb diferents relacions Si/Al obtingudes a l'atzar a

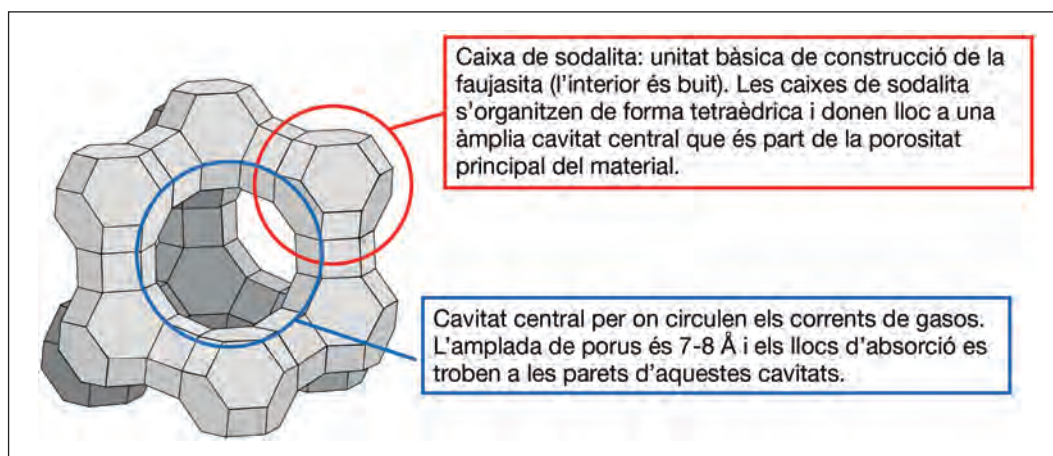


FIGURA 4. Estructura principal de la faujasita, on es veu en vermell una subestructura coneguda com a *caixa de sodalita* i en blau, una cavitat central que dona lloc a l'alta porositat del material.

partir de l'estructura totalment silicada i hi afegirem el mateix nombre de Na^+ que d'aluminis. Finalment, introduïrem àtoms virtuals (*dummies*) en el centre de les caixes de sodalita per tal d'evitar que molècules de gas accedeixin a aquestes zones.

S'han dut a terme simulacions de tipus Monte Carlo Gran Canònic (MCGC) fent servir el paquet LAMMPS [24] i aplicant condicions periòdiques de contorn. L'equació de Peng-Robinson s'ha fet servir per relacionar la pressió amb el potencial químic. A cada potencial químic, s'ha realitzat una etapa prèvia d'equilibratge de 10^7 passes i una posterior de producció amb el mateix nombre de passes. S'ha aplicat un radi de tall de 12 Å a les interaccions Lennard-Jones i les interaccions electrostàtiques de llarg abast s'han calculat mitjançant el mètode d'Ewald.

Les isoterms calculades s'han obtingut per als gasos purs i per a una mescla binària de postcombustió formada per un 15 % de CO_2 i un 85 % de N_2 a 298 K. Els percentatges d'espècies en una mescla de postcombustió inclourien un 5 % de O_2 , però com que la interacció del nitrogen i l'oxigen en aquests materials és molt semblant, s'acostuma a considerar aquest 5 % com a N_2 .

Resultats

Tal com hem avançat anteriorment, una de les famílies de zeolites capaç de separar selectivament el CO_2 d'un corrent de gasos és la família de les faujasites (FAU) [25, 26]. Tot i així,

les diferents relacions Si/Al fan que existeixi un gran ventall d'estructures possibles. Òbviament, el procés experimental de síntesi i caracterització de la quantitat de CO_2 adsorbida per un corrent de gasos no és una tasca fàcil i, en aquest sentit, és on les simulacions computacionals són de gran ajuda.

Un cop definit un bon model i per tal de simular el comportament d'un gas en equilibri amb les diferents estructures de la faujasita, així com per al Cu-BTC, es va procedir a un estudi complet fent servir el mètode Monte Carlo Gran Canònic. Aquest mètode permet fer una simulació on s'intercanvien a l'atzar els àtoms o les molècules d'un reservori imaginari de gas ideal a temperatura, volum i potencial químic constants. Si la nostra simulació conté un material adsorbent (*i. e.* la faujasita), l'estat final de la simulació mostra el gas adsorbit que està en equilibri amb el reservori de gas ideal. D'aquesta manera, utilitzant reservoris amb diferents mescles de gasos a 298 K i a diferents pressions, es poden obtenir propietats com ara isoterms d'adsorció i selectivitats. Amb aquest procés es pot valorar la capacitat d'adsorció de cada estructura, la qual cosa permet determinar les millors estructures de faujasita per a la separació de CO_2 . Òbviament, per fer aquest tipus de simulacions, i com és habitual, primerament es validen els camps de forces amb dades experimentals referents a l'adsorció dels components purs. En aquest sentit, la figura 5 mostra les isoterms d'adsorció a 298 K per al CO_2 i el N_2 sobre dos tipus de faujasites (totalment silicada i amb una relació Si/Al d'1,18) i el Cu-BTC. En tots els casos, els resultats mostren una bona correlació amb les dades experimentals [27-30]. L'adsorció de CO_2 pur a pressions elevades per part d'aquest

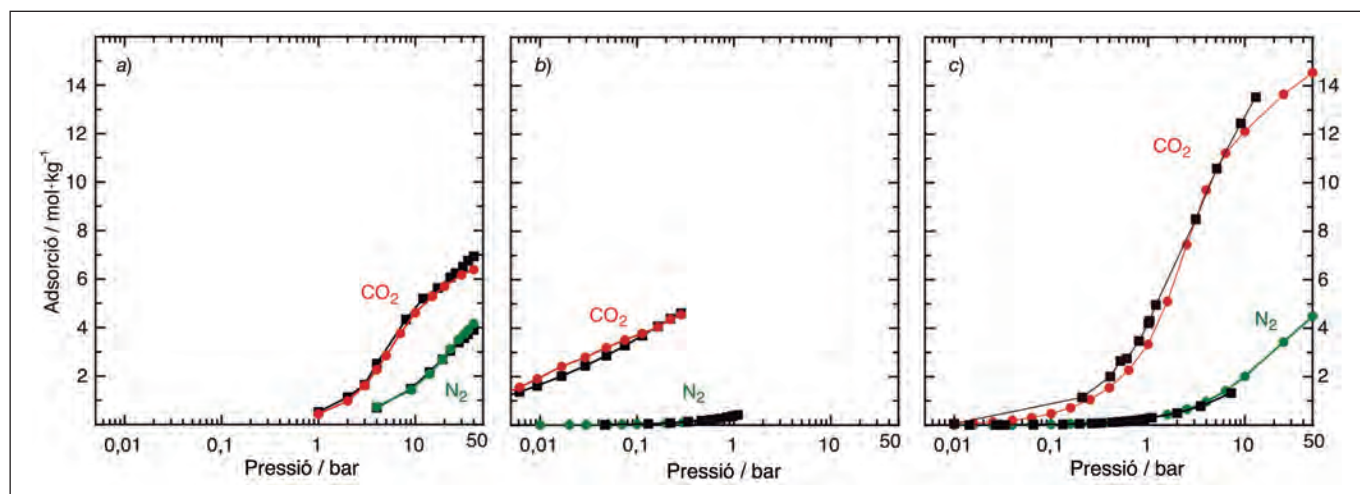


FIGURA 5. Isotherms d'adsorció de CO_2 i N_2 a 298 K sobre: a) faujasita totalment silicada; b) faujasita amb una relació Si/Al = 1,18, i c) Cu-BTC. Les dades obtingudes a partir de les simulacions Monte Carlo Gran Canònic corresponen al CO_2 (vermell) i al N_2 (verd), mentre que les dades experimentals es representen en color negre.

MOF és superior a l'observada en zeolites. Aquesta alta capacitat és atribuïda a les interaccions entre el CO_2 i els centres metàl·lics de l'estructura [31].

A continuació, hem dut a terme un estudi similar per a una mescla típica d'un procés de postcombustió 15 % CO_2 i 85 % N_2 . Per tal d'obtenir la relació òptima Si/Al en la faujasita, hem utilitzat una sèrie d'estructures amb relacions des de ∞ fins a 1 i hem analitzat les isoterms d'adsorció dels tres gasos de la mescla en cadascuna d'aquestes estructures. De forma equivalent als càlculs DFT, en estudiar les isoterms d'adsorció dels gasos purs, hem observat que el fet d'incrementar el nombre de parelles Na^+/Al augmenta l'adsorció tant de CO_2 com de N_2 en tot el rang de pressions treballat. Tot i així, l'adsorció de CO_2 es veu incrementada en un rang més gran que la resta dels gasos en reduir la relació Si/Al, conseqüència directa de la preferència dels cations Na^+ pel CO_2 en relació amb les altres espècies de la mescla. Un comportament equivalent s'observa en estudiar la mescla de postcombustió (figura 6), on l'adsorció de CO_2 queda clarament afavorida per la presència de parelles Na^+/Al , que implica un desplaçament del N_2 de l'estructura. Aquests resultats demostren que l'ús d'estructures amb relacions Si/Al menors afavoreix enormement l'adsorció selectiva de CO_2 , però, en relacions properes a 1, s'observa

que el material pràcticament se satura a temperatura ambient i pressió atmosfèrica. Això implica que, per tal de regenerar el material per a la seva reutilització (*i. e.* desorbir el CO_2 de la faujasita), s'ha de reduir la pressió i la temperatura de forma important, la qual cosa incrementarà el cost de la separació. Així, doncs, l'estructura òptima neix d'un compromís entre la màxima capacitat d'adsorció possible sota unes condicions de regenerabilitat econòmicament viables [21]. En el cas del MOF Cu-BTC, l'adsorció de CO_2 és inferior a la de la faujasita Si/Al = 1,18 a baixes pressions i superior a altes. Això implica que, en estat de saturació, el Cu-BTC pot adsorbir molta més quantitat de CO_2 que les faujasites. Tot i així, l'adsorció de N_2 en Cu-BTC no és negligible, i això implica una reducció en la selectivitat del material envers el CO_2 quan es compara amb la faujasita, on l'adsorció de N_2 és gairebé nul·la [31].

Conclusions

Les tècniques sintètiques desenvolupades des de mitjan segle xx permeten un control gairebé absolut de l'estructura i de la composició química de les zeolites. Això fa possible una optimització molt acurada de les propietats de les zeolites, on el camp de la modelització computacional té un gran poder.

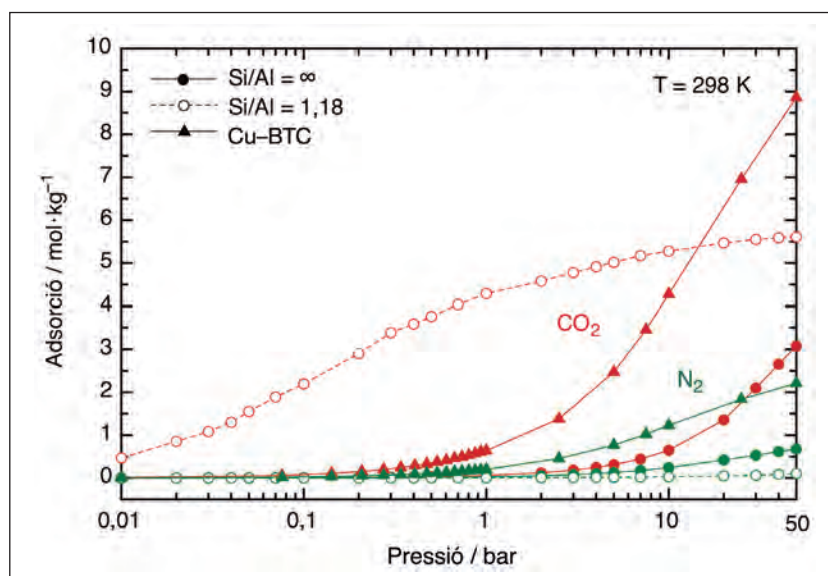


FIGURA 6. Isotherma d'adsorció a 298 K d'una mescla de gasos de postcombustió que conté 85 % de N_2 i 15 % de CO_2 sobre faujasites amb una relació Si/Al = 1,18 i ∞ i també sobre Cu-BTC. Es veu clarament que la presència de parelles Na^+/Al incrementa tant l'adsorció de CO_2 absoluta com l'adsorció relativa als altres gasos. Per al cas de la faujasita, l'adsorció en l'estructura totalment silicada correspon a les línies contínues i la de l'estructura amb una relació Si/Al = 1,18, a les línies puntejades. En el cas del MOF, les línies a seguir són les contínues que tenen punts triangulars. En tots els casos, les línies vermelles corresponen a l'adsorció de CO_2 i les verdes, a l'adsorció de N_2 .

Entre totes les aplicacions possibles de les zeolites, el treball s'ha centrat en l'estudi de l'adsorció selectiva de CO₂ en diverses faujasites i en el MOF Cu–BTC. S'ha observat que la presència de cations metàl·lics en l'estructura de la faujasita modifica l'adsorció de gasos, la qual cosa incrementa selectivament l'afinitat del CO₂, fins al punt en el qual l'adsorció de diòxid de carboni és prou forta per no permetre un procés de desorció econòmicament viable. D'altra banda, el MOF Cu–BTC té una gran capacitat d'adsorció de CO₂, sobretot a altes pressions, però no és tan selectiu com la faujasita.

Segons els resultats obtinguts, l'ús de la faujasita com a adsorbent econòmic i quantitativament selectiu de CO₂ envers N₂ sembla viable. Tot i així, abans d'implementar aquesta tecnologia en corrents de postcombustió, és important analitzar quina influència poden tenir les impureses d'altres gasos (*i. e.* SO_x, NO_x o H₂O) en la mescla de postcombustió.

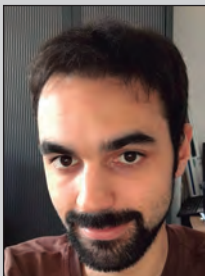
Agraïments

Volem agrair el suport econòmic del Ministeri d'Economia i Competitivitat d'Espanya (projecte CTQ2014-53987-R) i de la Generalitat de Catalunya (projecte 2014SGR1582).

Referències

- [1] SCHACH, M. O.; SCHNEIDER, R.; SCHRAMM, H.; REPKE, J. U. «Techno-economic analysis of postcombustion processes». *Ind. Eng. Chem. Res.*, núm. 49 (2010), p. 2363-2370.
- [2] HARTONO, A.; SILVA, E. F. da; SVENDSEN, H. «Kinetics of carbon dioxide absorption in aqueous solution of diethylenetriamine (DETA)». *Chem. Eng. Sci.*, núm. 64 (2009), p. 3205-3213.
- [3] AL-JUAIED, M.; ROCHELLE, G. T. «Absorption of CO₂ in aqueous diglycolamine». *Ind. Eng. Chem. Res.*, núm. 45 (2006), p. 2473-2482.
- [4] SILVA, E. F. da; KUZNETSOVA, T.; KVAMME, B.; MERZ, K. M. «Molecular dynamics study of ethanolamine as a pure liquid and in aqueous solution». *J. Phys. Chem. B*, núm. 111 (2007), p. 3695-3703.
- [5] BELAISSAOUI, B.; WILLSOL, D.; FAVRE, E. «Post-combustion carbon dioxide capture using membrane processes: a sensitivity analysis». *Procedia Eng.*, núm. 44 (2012), p. 1191-1195.
- [6] KRISHNA, R.; BATEN, J. M. van. «A comparison of the CO₂ capture characteristics of zeolites and metal-organic frameworks». *Sep. Purif. Technol.*, núm. 87 (2012), p. 120-126.
- [7] CUBILLOS, J. A. *Heterogeneous asymmetric epoxidation of cis-ethyl cinnamate over Jacobsen's catalyst immobilized in inorganic porous materials*. Tesi doctoral. Aquisgrà: Universitat Tècnica d'Aquisgrà, 2005.
- [8] KULPRATHIPANJA, S. *Zeolites in industrial separation and catalysis*. 1a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [9] BARRER, R. M. «Synthesis and reactions of mordenite». *J. Chem. Soc.*, s. núm. (1948), p. 2158-2163.
- [10] WONG, T. W. *Handbook of zeolites: Structure, properties and applications*. 1a ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2009.
- [11] BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. *Atlas of zeolite framework types*. 6a ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [12] YAGHI, O. M.; LI, H. L. «Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 117 (1995), p. 10401-10402.
- [13] MEEK, S. T.; GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. «Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials». *Adv. Mater.*, núm. 23 (2011), p. 249-267.
- [14] SUMIDA, K.; ROGOW, D. L.; MASON, J. A.; McDONALD, T. M.; BLOCH, E. D.; HERM, Z. R.; BAE, T.-H.; LONG, J. R. «Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks». *Chem. Rev.*, núm. 112 (2012), p. 724-781.
- [15] LI, J.-R.; MA, Y.; MCCARTHY, M. C.; SCULLEY, J.; YU, J.; JEAONG, H.-K.; BALBUENA, P. B.; ZHOU, H.-C. «Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks». *Coord. Chem. Rev.*, núm. 255 (2011), p. 1791-1823.
- [16] WANG, Q.; SHEN, D.; BÜLOW, M.; LAU, M. L.; DENG, S.; FITCH, F. R.; LEMCOFF, N. O.; SEMANSCIN, J. «Metallo-organic molecular sieve for gas separation and purification». *Micro. Meso. Mater.*, núm. 55 (2002), p. 217-230.
- [17] CHUI, S. S. Y.; LO, S. M. F.; CHARMANT, J. P. H.; ORPEN, A. G.; WILLIAMS, I. D. «A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n». *Science*, núm. 283 (1999), p. 1148-1150.
- [18] MARTÍN-CALVO, A.; GUTIÉRREZ-SEVILLANO, J. J.; PARRA, J. B.; ANIA, C. O.; CALERO, S. «Transferable force fields for adsorption of small gases in zeolites». *Phys. Chem. Chem. Phys.*, núm. 17 (2015), p. 24048-24055.
- [19] MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD III, W. A. «DREIDING: a generic force field for molecular simulations». *J. Phys. Chem.*, núm. 94 (1990), p. 8897-8909.

- [20] CASTILLO, J. M.; VLUGT, T. H. J.; CALERO, S. «Understanding water adsorption in Cu–BTC metal–organic frameworks». *J. Phys. Chem. C Lett.*, núm. 112 (2008), p. 15934–15939.
- [21] PRATS, H.; BAHAMÓN, D.; ALONSO, G.; GIMÉNEZ, X.; SAYÓS, R.; GAMALLO, P. «Influence of faujasite Si/Al–ratio on the post–combustion CO₂ capture by adsorption». *Energy Environ. Sci.* [Enviat per publicar]
- [22] LÖWENSTEIN, W. «The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates». *Am. Miner.*, núm. 39 (1954), p. 92–96.
- [23] ALONSO, G. *Theoretical study of the adsorption of N₂, O₂ and CO₂ in different faujasite structures*. Treball de final de màster. Barcelona: Universitat de Barcelona, 2015.
- [24] PLIMPTON, S. «Fast parallel algorithms for short–range molecular dynamics». *J. Comp. Phys.*, núm. 117 (1995), p. 1–19.
- [25] PILLAI, R. S.; PETER, S. A.; JASRA, R. V. «CO₂ and N₂ adsorption in alkali metal ion exchanged X–faujasite: Grand Canonical Monte Carlo simulation and equilibrium adsorption studies». *Micropor. Mesopor. Mater.*, núm. 162 (2012), p. 143–151.
- [26] MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L.; BELL, R. G. «Adsorption mechanism of carbon dioxide in faujasites: Grand Canonical Monte Carlo simulations and microcalorimetry measurements». *J. Phys. Chem. B.*, núm. 109 (2005), p. 16084–16091.
- [27] MAURIN, G.; BELL, R.; KUCHTA, B.; POYET, T.; LLEWELLYN, P. «Adsorption of non polar and quadrupolar gases in siliceous faujasite: molecular simulations and experiments». *Adsorption*, núm. 11 (2005), p. 331–336.
- [28] DUNNE, J. A.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R. J.; MYERS, A. L. «Calorimetric heads of adsorption and adsorption isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆ and SF₆ on NaX, H–ZSM–5, and Na–ZSM–5 zeolites». *Langmuir*, núm. 12 (1996), p. 5896–5904.
- [29] LIANG, Z.; MARSHALL, M.; CHAFFE, A. L. «CO₂ adsorption–based separation by metal organic framework (Cu–BTC) versus zeolite (13X)». *Energy Fuels*, núm. 23 (2009), p. 2785–2789.
- [30] GARCÍA–PÉREZ, E.; GASCÓN, J.; MORALES–FLÓREZ, V.; CASTILLO, J. M.; KAPTEIJN, F.; CALERO, S. «Identification of adsorption sites in Cu–BTC by experimentation and molecular simulation». *Langmuir*, núm. 23 (2009), p. 1725–1731.
- [31] BAHAMÓN, D.; DÍAZ–MÁRQUEZ, A.; GAMALLO, P.; VEGA, L. F. «Effect of water and coexisting impurities on the adsorption of CO₂ in Cu–BTC and zeolite 13X». *AIChE*. [Enviat per publicar]



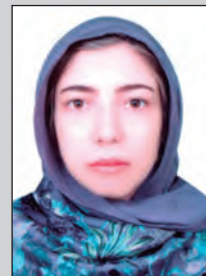
G. Alonso



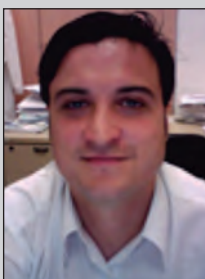
H. Prats



D. Bahamón



F. Keshavarz



P. Gamallo



X. Giménez



R. Sayós

Gerard Alonso va néixer el 1991 a Vilafranca del Penedès i el 2013 es va graduar en química per la Universitat de Barcelona (UB). Va realitzar el màster interuniversitari europeu de dos anys en química teòrica i modelització computacional. En acabar, va fer una estada de quatre mesos a l'empresa MATGAS, on va entrar en contacte amb el món de les zeolites i la separació de gasos. Actualment es troba cursant els estudis de doctorat a la UB amb una beca APIF, sota la direcció dels professors Ramón Sayós i Pablo Gamallo. Una de les línies de recerca principals del grup és l'estudi de la captura i la separació de gasos contaminants en processos industrials.

Hèctor Prats va néixer el 1992 a Barcelona i el 2013 es va graduar en química per la Universitat de Barcelona (UB). Va realitzar el màster interuniversitari europeu de dos anys en química teòrica i modelització computacional. Actualment es troba cursant els estudis de doctorat a la UB amb una beca FI, sota la direcció dels professors Ramón Sayós i Francesc Illas. Una de les línies de recerca principals del grup és l'estudi de la captura i la separació de gasos contaminants en processos industrials.

Daniel Bahamón va néixer el 1987 a Medellín, Colòmbia. Allà va realitzar el grau de Llicenciatura (2010) i el màster (2012) en enginyeria química de la Universitat Pontifícia Bolivariana. Després de diversos anys d'experiència en la indústria, es va unir al grup de la doctora Lourdes F. Vega al Centre d'Investigació MATGAS, a Barcelona, i va realitzar el doctorat a la Universitat Autònoma de Barcelona el 2015. Actualment està treballant amb els professors Pablo Gamallo i Ramon Sayós, de l'Institut de Química Teòrica i Computacional de la UB (IQTCUB), com a *postdoc*. La seva investigació actual se centra en el disseny i l'avaluació de nous materials porosos (com ara zeolites i MOF), mitjançant simulacions moleculars, i les seves aplicacions en processos de separació i adsorció de gasos.

Fatemeh Keshavarz va néixer el 1988 a Shīrāz, Iran. Va cursar el grau en química aplicada a la Universitat de Tecnologia d'Isfahan (2011). En acabar un màster de dos anys en química física (2013), va continuar els estudis com a doctoranda en química física a la Universitat de Shīrāz. Els seus estudis se centren en les simulacions moleculars de sistemes d'interès en els sectors atmosfèrics i industrials. Actualment continua la recerca en simulació d'adsorció de gasos contaminants en processos industrials a la Universitat de Barcelona en una estada predoctoral.

Pablo Gamallo va néixer el 1976 a Barcelona i actualment és professor agregat del Departament de Ciència de Materials i Química Física de la Universitat de Barcelona. Va realitzar un màster l'any 2000 en dinàmica de reaccions en fase gas i el doctorat l'any 2007, centrat en l'estudi de reaccions d'interès atmosfèric i tecnològic en fase gas i gas superfície. Actualment treballa en simulacions computacionals de reaccions químiques fent servir les lleis de la mecànica quàntica i de processos d'adsorció física mitjançant tècniques de dinàmica clàssica. Ha realitzat estades a l'Institut de Ciències Moleculars de la Universitat de Bordeus (França), al Departament de Química Teòrica de la Universitat de Siena (Itàlia), al Departament de Química Industrial de la Universitat de Pisa (Itàlia), a l'Institut de Metodologia Inorgànica i de Plasmes de la Universitat de Bari (Itàlia) i al Donostia International Physics Center (Sant Sebastià).

Xavier Giménez va néixer el 1963 a Barcelona i actualment és professor titular del Departament de Ciència de Materials i Química Física de la Universitat de Barcelona. Treballa en modelització computacional de reaccions químiques i sistemes moleculars complexos, amb l'èmfasi en els mètodes mecanoquàntics, els sistemes gas-superfície i els processos de descontaminació. Ha realitzat estades a Perusa (Itàlia), París (França) i Berkeley (Califòrnia, EUA). Treballa també en innovació docent i en divulgació científica, incloent-hi difusió en mitjans de comunicació. És autor del llibre *L'aire que respirem*.

Ramón Sayós va néixer el 1959 a Barcelona i actualment és catedràtic del Departament de Ciència de Materials i Química Física de la Universitat de Barcelona. És coordinador local del màster europeu en química teòrica i modelització computacional. És membre de la Divisió de Química Computacional de la EuCheMS i forma part de la junta de la Societat Catalana de Química. Ha realitzat estudis fonamentals en reaccions en fase gas i gas superfície i, actualment, treballa en l'aplicació de la dinàmica molecular a sistemes d'interès industrial.