

Tesi doctoral presentada per En/Na

Marc PERA TITUS

amb el títol

"Preparation, characterization and modeling of zeolite NaA membranes for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures"

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 29 de maig del 2006

Facultat de Química
Departament d'Enginyeria Química



UNIVERSITAT DE BARCELONA



1. INTRODUCCIÓ

1.1. MEMBRANES INORGÀNIQUES

En els últims anys s'ha experimentat un interès creixent en la producció de membranes inorgàniques per a processos subjectes a restriccions tèrmiques, químiques o mecàniques. Segons *Caro et al. (2000)*, el creixement anual del mercat associat a les membranes inorgàniques es troba al voltant del 30% i la seva producció suposa un 15% del mercat mundial de membranes. D'altra banda, les membranes inorgàniques presenten avantatges addicionals associats a la seva possibilitat d'esterilització i a la biocompatibilitat que presenten alguns materials inorgànics.

A la literatura es pot trobar una àmplia gamma de membranes inorgàniques preparades a partir de diferents materials i mètodes. Genèricament, les membranes inorgàniques es poden classificar com a *simètriques* o *isotròpiques* o *asimètriques* o *anisotròpiques* en funció de si es troben constituïdes per una fase pura (autosuportades) o si es troben sintetitzades com a capa sobre un suport de diferent naturalesa (suportades). Segons les seves característiques estructurals, les quals en condicionen la prestació, ambdós tipus de membranes es poden dividir en tres categories: (1) membranes denses, (2) membranes poroses i (3) membranes compostes (combinació de les dues categories anteriors) (*Hsieh, 1996*) (veure Taula I.3).

D'altra banda, el transport a través d'una membrana depèn de les condicions de pressió i temperatura, així com del diàmetre de porus de la membrana i de les propietats de permeació de les molècules que són transferides a través seu (pes molecular, diàmetre cinètic i entalpia d'adsorció). La Figura I.1 reflecteix els mecanismes que poden ocórrer en una membrana inorgànica: (1) flux viscos o Poiseuille, (2) difusió Knudsen, (3) difusió superficial, (4) condensació capil·lar, (5) tamís molecular i (6) solució-difusió. Per a membranes asimètriques, les resistències de la capa i del suport al transport de matèria es combinen en sèrie.

1.2. CARACTERITZACIÓ DE DISTRIBUCIONS DE DIÀMETRES DE PORUS (PSDs) EN MEMBRANES MESO- I MACROPOROSSES

Malgrat que les membranes meso- i macroporoses s'hagin caracteritzat tradicionalment mitjançant el denominat *molecular weight cut-off* (MWCO [kDa]), el pes molecular d'un solut per al qual es pot aconseguir una retenció >90% (*Scott, 1995*), aquesta dada no proporciona informació rellevant sobre la seva capacitat separativa ni sobre la seva estructura. De fet, dues membranes amb el mateix MWCO, però diferent PSD, poden mostrar diferents prestacions. Alguns mètodes de caracterització de membranes convencionals i d'altres incipients es resumeixen a la Taula I.4.

Una aproximació alternativa tractada en aquest treball es basa en relacionar propietats de permeació de membranes amb la naturalesa de les seves PSDs. En realitat, els mecanismes de permeació que es poden presentar en una membrana proporcionen un conjunt valuós de funcions generadores de moments estadístics a partir dels quals, emprant *teoria de moments*, es poden derivar PSDs sense cap consideració prèvia sobre la seva naturalesa. Per al cas particular de PSDs normal-logarítmiques, habituals en membranes asimètriques d'UF, NF i MF es pot obtenir informació rellevant sobre una PSD a partir de la realització de tres experiments independents: (1) difusió Knudsen d'un gas pur, (w) permeació d'un líquid pur, i (3) difusió no impedida d'un electròlit (per exemple HCl).

1.3. PERVAPORACIÓ

La *pervaporació* (PV) és un procés de separació de membranes que ha adquirit un interès creixent per la indústria química, ja que constitueix una tecnologia efectiva i econòmica per a dur a terme separacions de mescles azeotròpiques i d'espècies amb punts d'ebullició pròxims, les quals són difícils de realitzar mitjançant operacions de separació tradicionals (per exemple: destil·lació) (Feng i Huang, 1997; Lipniki i cols., 1999). Al capítol I.3 de la memòria es descriuen les generalitats d'aquesta tecnologia.

1.4. ZEOLITES

Les zeolites constitueixen una varietat d'aluminosilicats cristal·lins i hidratats que obeeixen a la fórmula general $M_{x/n} \cdot [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ i que es troben constituïts per una estructura microporosa característica basada en un sistema característic de canals i cavitats. Els elements bàsics de les xarxes zeolítiques són els tetràdres TO_4 ($T = Si, Al$), els quals s'uneixen mútuament mitjançant àtoms d'oxigen. Segons la IUPAC, les zeolites es divideixen en tres grups genèrics: (1) zeolites de tamany de porus petit (0.35-0.45 nm), zeolites de tamany de porus mitjà (0.45-0.60 nm), zeolites de tamany de porus gran (0.60-0.90 nm) i zeolites de tamany de porus super gran (>0.90 nm). D'altra banda, bona part de les propietats físiques i químiques de les zeolites es troben condicionades per la seva relació SiO_2/Al_2O_3 , d'entre les quals cal citar les seves propietats úniques d'adsorció, bescanvi iònic i catàlisi.

Dins de la família de les zeolites, la zeolita A (LTA) és un zeolita de baix contingut en silici, la qual cosa implica que la seva estructura cristal·lina sigui rica en ions Na^+ . En conseqüència, la zeolita A presenta conductivitat iònica elevada i una gran capacitat de bescanvi iònic, però no es estable en medi àcid ($pH < 4$), ja que pot patir desaluminació. D'altra banda, la zeolita A presenta caràcter hidrofílic, és a dir tendeix a adsorbir molècules polars en detriment d'apolars, especialment aigua.

1.4.1. Adsorció en zeolites

1.4.1.1. Adsorció de gasos i vapors en zeolites

La isoterma de Langmuir (Eq. I.5) constitueix la isoterma més simple que es pot utilitzar per a descriure el procés d'adsorció de gasos i vapors en zeolites, en la qual s'assumeix explícitament que el potencial d'adsorció és uniforme en tota l'estructura zeolítica, és a dir que no es presenten heterogeneïtats energètiques. Tanmateix, aquesta hipòtesi no es compleix en molts casos. Per paliar aquesta limitació, versions modificades de la isoterma de Langmuir com les isoterms de Tóth i Unilan s'han proposat a la literatura. Alternativament, algunes isoterms basades en la teoria potencial de Polyani, per exemple les isoterms de Dubinin-Astakhov, també han estat proposades per a descriure el procés d'adsorció en materials microporosos (Breck, 1984).

D'altra banda, el procés d'adsorció en materials microporosos s'ha visualitzat clàssicament des d'una òptica termodinàmica com a un procés 2D (Ruthven, 1984; Yang, 1987; Valenzuela i Myers, 1989; Suzuki, 1990). Tanmateix, seguint les idees esboçades per Myers (2002), en lloc d'adsorbir-se a la seva superfície, les molècules de gas tendeixen a adsorbir-se en el volum de l'adsorbent microporós. En aquest sentit, el concepte de **potencial de superfície**, Φ [J kg⁻¹], definit en el camp de la termodinàmica de solucions (3D), podria constituir una eina potent per a descriure el procés d'adsorció en materials microporosos (Myers, 2002; Llorens, 2005), el qual obeeix a l'Eq. I.24

$$\frac{\Phi}{RT} = -\int_0^P q \delta \ln(P) = -q_M \int_0^P \theta \delta \ln(P) \quad (\text{Eq. I.24})$$

on $\theta = q / q_M$ és el recobriment superficial i P es la pressió.

1.4.1.2. Adsorció multicomponent en zeolites: consistència termodinàmica

La isoterma de Langmuir extesa constitueix l'expressió més simple per a la modelització de l'adsorció de sistemes multicomponents en zeolites. Tanmateix, per a la seva consistència termodinàmica, la càrrega màxima d'adsorció (q_M [mol kg⁻¹]) de les diferents espècies adsorbides ha d'ésser igual (Sircar, 1991). D'altra banda, segons la regla de Gurvitsch (Breck, 1984), la qual es compleix habitualment en les zeolites, la càrrega màxima d'adsorció és proporcional a la densitat de l'adsorbat en estat líquid. Diferents aproximacions termodinàmicament consistents s'han proposat a la literatura per a descriure l'adsorció multicomponent, d'entre les quals cal citar la Teoria de Solucions Adsorbides Ideals (IAST) desenvolupada per Myers i Prausnitz (1965) a partir del concepte de potencial de superfície es revela com a un model adequat per a predir adsorció multicomponent a partir de propietats d'adsorció individuals de les diferents espècies adsorbides.

1.4.2. Cinètica d'adsorció en zeolites

En comparació als materials nanoporosos (diàmetre mig de porus >1 nm), on el transport de matèria de les molècules adsorbides tendeix a ocórrer per difusió superficial al llarg de les parets dels porus (*Burggraaf, 1999*), en materials subnanoporosos (diàmetre mig de porus <1 nm) (per exemple les zeolites), el transport de matèria tendeix a ésser governat per *difusió superficial* o *configuracional* al si dels porus del material per la interacció de les molècules amb el camp generat per les parets zeolítiques.

La teoria generalitzada de Stefan-Maxwell (GMS) desenvolupada per *Krishna (1990)* proporciona una base adequada per a la descripció del transport de matèria multicomponent d'espècies adsorbides en zeolites quan la difusió superficial en els porus zeolítics constitueix l'etapa limitant de la velocitat del procés. La teoria GMS assumeix que el moviment de les espècies adsorbides causat pel gradient de potencial químic isotèrmic, $-\nabla_T \mu_i$ [$\text{J mol}^{-1} \text{m}^{-1}$], com a força impulsora s'equilibra amb la fricció exercida sobre aquestes per part de les altres molècules adsorbides i les parets. En línies generals, l'Eq. I.35 proporciona l'expressió general utilitzada en la teoria GMS per a la modelització de la difusió superficial en zeolites

$$-\rho_p \frac{q_i}{RT} \nabla_T \mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^C \frac{(q_j N_i^S - q_i N_j^S)}{q_{M,j} D_{ij}^S} + \frac{N_i^S}{D_{iV}^S} \quad i, j = 1, 2, \dots, C \quad (\text{Eq. I.35})$$

on q_i i q_j i N_i^S and N_j^S corresponen, respectivament, a les càrregues d'adsorció [mol kg^{-1}] i fluxos superficials de les espècies i and j . Per a topologies basades en caixes zeolítiques (3D) amb altres connectivitats (per exemple LTA) i per a estructures basades en canals (2D) sota el règim de *difusió simple (single-file diffusion)* (és a dir $d_{m,i} + d_{m,j} < \bar{d}_p$) (per exemple isobutà en zeolites MFI) (veure Figura I.7), els coeficients D_{ij}^S acostumen a presentar valors elevats (és a dir $D_{ij}^S \rightarrow \infty$), la qual cosa implica que la mobilitat de l'espècie adsorbida i no contribueix en la mobilitat de l'espècie j . Cal destacar que el formalisme MS implica l'ús de difusivitats MS en lloc de difusivitats Fick, ja que els fluxos superficials es troben associats a gradients de potencial químic en lloc de gradients de càrregues d'adsorció.

1.5. MEMBRANES ZEOLÍTIQUES: PERSPECTIVA GENERAL

Entre les membranes inorgàniques microporoses, les membranes zeolítiques constitueixen una tecnologia prometedora no solament en processos de separació i en reactors de membrana (*Coronas i Santamaria, 1999; Matsukata i Kikuchi, 1997; Tavolaro i Drioli, 1999*), sinó també en camps més incipients com els microreactors, sensors, electrodes, dispositius optoelectrònics i òrgans artificials (*Coronas i Santamaria, 2004a,b*). Aquests processos presenten l'avantatge d'utilitzar les propietats úniques de les zeolites (per exemple

estructura cristal·lina ordenada, porus de tamany molecular, estabilitat tèrmica i resistència a ambients agressius i a atac microbiològic) en configuració de capa. Les membranes zeolítiques constitueixen una alternativa per a dur a terme la separació de mesclades d'espècies que presentin diferències de tamany o de propietats d'adsorció, però que siguin difícils de realitzar mitjançant membranes polimèriques o altres operacions de separació.

1.5.1. Preparació de membranes zeolítiques suportades: síntesi hidrotermal

En línies generals, les capes zeolítiques acostumen a preparar-se sobre un suport inorgànic meso- o macroporós (habitualment α,γ -alumina, titania o acer inoxidable) de geometria plana o tubular que aporta resistència mecànica a la membrana. L'objectiu perseguit en la síntesi de membranes zeolítiques radica en la preparació de capes contínues i sense defectes que permetin governar i limitar la permeació de diferents espècies a través seu a partir de diferències de tamany i de propietats d'adsorció. A la literatura es proposen dos processos bàsics per a la síntesi de membranes zeolítiques suportades: *conversió d'un gel sec* i *síntesi hidrotermal en fase líquida*.

La síntesi hidrotermal és el mètode més utilitzat per a la preparació de membranes zeolítiques, on el suport porós se submergeix en una solució de síntesi alcalina o hidrogel que conté els nutrients de silicat, aluminat i sodi juntament amb un agent director estructurant (SDA) (Coronas i Santamaria, 1999), i la membrana se sintetitza a pressió atmosfèrica o autògena en un o més cicles sintètics. Algunes condicions de síntesi hidrotermal citades a la literatura per a la preparació de membranes zeolítiques es resumeixen a les Taules I.8-I.11.

La cristallització directa o *in situ* constitueix el mètode més emprat per a la síntesi de membranes zeolítiques. En aquest procés, les capes zeolítiques creixen sobre un suport porós a partir de la formació d'una capa de gel amorfa que provoca la generació heterogènia espontània de nuclis zeolítics i el seu posterior creixement quan el suport el suport se submergeix a l'interior de la solució de síntesi (veure Figura I.9a). En particular, les membranes de zeolita A acostumen a preparar-se a pressió atmosfèrica en el rang de temperatura 343-373 K sense la necessitat d'emprar agents directors. Per a reduir el temps de síntesi, alguns autors han proposat la preparació de membranes mitjançant esclafament per microones (MW) (veure Taula I.8).

Amb l'objectiu de desacoplar els processos de nucleació i creixement en el procés de síntesi hidrotermal de membranes zeolítiques, alguns investigadors han proposat el mètode de creixement secundari o *ex situ* per a la síntesi de membranes zeolítiques. Aquest mètode es basa en dues etapes successives: (1) sembra de la superfície del suport amb cristalls zeolítics per fregament (*rubbing*), raspatllat (*brush-seeding*), immersió (*dip coating*), filtració (*cross-flow filtration*) o ablació laser, i (2) creixement dels cristalls zeolítics per síntesi hidrotermal

(veure Figura I.8b). En aquest darrer mètode, la concentració requerida per al creixement secundari és menor que la requerida per a la síntesi hidrotermal *in situ*, ja que l'etapa de nucleació esdevé més curta i quasi tot el creixement cristal·lí té lloc sobre els cristalls sembrats. El control de la composició i concentració del gel de síntesi permet reduir la cristal·lització de fases zeolítiques no desitjades i, en certa mesura, permet el control de la direccionalitat i la velocitat de creixement dels cristalls zeolítics a la superfície del suport.

La majoria de les membranes zeolites citades a les Taules I.8-I.11 s'han preparat mitjançant una o més etapes sintètiques hidrotermals amb o sense sembra prèvia sobre la superfície de suports plans o a la superfície exterior de suports tubulars. Tanmateix, a la literatura es presenten pocs treballs focalitzats en el creixement de capes zeolítiques a la superfície interior de suports tubulars. Aquesta darrera configuració és rellevant des del punt de vista de les aplicacions industrials, ja que la capa zeolítica es troba més protegida de danys físics durant la seva manipulació i permet compensar millor diferències en els coeficients de dilatació tèrmica entre el material zeolític i el suport. A més, la síntesi de capes zeolítiques a l'interior de suports tubulars també és desitjable en mòduls multitubulars, ja que la síntesi de capes internes permet preservar la individualitat de cada membrana en els mòduls.

Tanmateix, el creixement de capes zeolítiques en aquesta darrera configuració suposa un repte important a causa de la poca accessibilitat dels nutrients del gel de síntesi al volum interior dels suports tubulars. La concentració dels nutrients en contacte amb la superfície del suport és menor que la que es presenta al si del gel, la qual cosa pot contribuir a inhibir el creixement de les capes zeolítiques, a la formació de fases cristal·lines no desitjades i/o formació de dipòsits amorfs. El problema de l'esgotament dels nutrients es podria paliar parcialment renovant el gel al volum interior dels suports tubulars. En aquest sentit s'han sintetitzat capes zeolítiques de bona qualitat a partir de la rotació del suport al voltant del seu eix longitudinal a l'interior del gel de síntesi sota l'acció d'un camp centrífug (*Tiscareño-Lechuga i cols., 2003; Pera-Titus i cols., 2005*) (veure Taula I.10), la qual no solament permet un flux axial que permet la renovació del gel de síntesi en contacte amb el suport, sinó que també permet dirigir nuclis cristal·lins des del si del gel de síntesi cap al suport.

D'altra banda, per paliar les restriccions associades a la síntesi de capes zeolítiques a la superfície interior de suports tubulars, recentment s'han proposat mètodes de síntesi alternatius basats en la renovació contínua del gel de síntesi a l'interior dels suports tubulars. Els avantatges genèrics d'aquests mètodes són els següents: (1) subministrament d'una concentració més elevada de nutrients a la superfície del suport, (2) millora de l'economia del procés perquè es redueix el número d'etapes sintètiques, i (3) millora de l'escalat del procés. En aquest sentit, a la literatura se cita la preparació de membranes planes de zeolita A i de membranes internes de zeolita ZSM-5 a partir de la inducció d'un flux forçat del gel de síntesi cap a la superfície del suport (*Kumakiri, 2000; Yamazaki i Tsutsumi, 2000; Arruebo, 2001;*

Richter i cols., 2003; Pera-Titus i cols., 2006b-c). D'altra banda, Pina i cols., (2004) van desenvolupar una tècnica semi-contínua per a la preparació de membranes de zeolita NaA a la superfície exterior de suports tubulars a 363 K i 10 bar a partir de la renovació del gel de síntesi a intervals regulars. Altrament, Pera-Titus i cols. (2006a) van estendre l'ús de la tècnica semi-contínua de Pina i cols. (2004) per a la preparació de membranes de zeolita NaA a la superfície interior de suports tubulars.

1.5.2. Separacions amb membranes zeolítiques basades en propietats d'adsorció

D'entre el gran número de membranes preparades a escala de laboratori (veure Bowen i cols., 2004c), les membranes de tipus MFI han estat emprades tradicionalment per a dur a terme separacions de gasos, mentre que les membranes zeolítiques amb baixes relacions $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (és a dir les zeolites NaA, mordenite, NaX i NaY) s'han proposat per a deshidrar de mescles orgàniques mitjançant PV pel seu caràcter hidrofílic (per exemple alcohols de cadena curta i llarga, DMF, THF,...). A la literatura se cita la preparació de membranes de zeolita NaA amb selectivitats de fins a 40000 i fluxos elevats en la deshidratació pervaporativa de mescles alcohol/aigua. A l'actualitat, unitats comercials de PV basades en membranes zeolítiques s'utilitzen a escala industrial per a la deshidratació d'una àmplia varietat de dissolvents (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., LTD, veure Morigami i cols., 2001).

D'altra banda, alguns estudis citats a la literatura s'han centrat en la modelització del procés de PV en membranes zeolítiques. En aquest sentit, seguint les idees proposades per Verkerk et al. (2001) en la modelització de membranes de sílica amorfa, en aquesta tesi s'han proposat com a primera aproximació l'ús un model d'adsorció-difusió per a descriure la prestació pervaporativa de membranes de zeolita NaA amb selectivitats i fluxos elevats per a la separació de mescles etanol/aigua. En aquest estudi, la teoria generalitzada de Maxwell-Stefan (GMS), extesa des del camp de les zeolites i aplicada exitosament per a la descripció de la permeació de gasos a través de membranes de MFI (veure per exemple Krishna, 1990; Van den Broeke, 1995; Van den Broeke i Krishna, 1995; Krishna i Wesselingh, 1997; Millot i cols., 2000), ha estat també utilitzada per a descriure el procés de PV i modelitzar la separació selectiva d'aigua que presenten aquestes membranes.

2. RESULTATS

2.1. PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE MEMBRANES DE ZEOLITE NaA

2.1.1. Proves preliminars

Prèviament a la síntesi de membranes de zeolita NaA es van realitzar una estudis preliminars per a determinar les condicions de temperatura i temps òptimes per a dur a terme

la síntesi hidrotermal de partícules de zeolita NaA i de capes de zeolita NaA a la superfície de suports de vidre (veure Figures IV.1 i IV.2).

2.1.2. Sembrat per filtració: fonaments i efecte de les variables operacionals

En aquest treball es presenta un mètode de sembrat per filtració per a permetre una sembrat controlada i uniforme de partícules de zeolita NaA procedents d'una suspensió a la superfície interior de suports tubulars. En aquest treball es demostra que es pot controlar en certa mesura el dipòsit estacionari de partícules de zeolita NaA a la superfície dels suports (guany de sembrat) per a valors determinats de les variables operacionals (cabal, concentració de zeolita NaA, pressió transmembranal i pH). La permeabilitat d'aigua a través del suport decreix fins a un valor estacionari al bloquejar-se progressivament els porus del suport per part de les partícules de zeolita NaA (veure Figura IV.4), passant d'un valor inicial de $\sim 40 \text{ mL min}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ a $2 \text{ mL min}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ en 2-3 h. D'altra banda, per a baixes concentracions de zeolita NaA a la suspensió (20 mg L^{-1}), la Figura IV.4 també mostra que totes les dades experimentals es poden ajustar a la mateixa corba de permeabilitat, la qual cosa reflecteix que el patró de sembrat dels suports no depèn del diàmetre mig de partícula de la zeolita NaA emprada o de la pressió transmembranal per al rang de condicions experimentals estudiat.

La Figura IV.6 mostra l'evolució del guany de sembrat amb la pressió transmembranal mitja, ΔP_m , en el procés de sembrat de suports d' α -alumina per a una concentració de zeolita NaA de 20 mg L^{-1} i a pH 8. Tal com es destaca en aquesta figura, la pressió transmembranal s'incrementa al llarg del procés de sembrat, típicament d'1.0 a 3.0 bar, i la **pressió transmembranal mitja** es defineix com a la pressió transmembranal ponderada per a tots els seus valors al llarg d'un experiment de sembrat. A pesar de la clara dispersió dels valors obtinguts a la Figura IV.6, el guany de sembrat presenta una tendència positiva amb la pressió transmembranal mitja per a partícules de zeolita NaA de 2 i 7 μm . Aquesta tendència és a priori l'esperada, ja que un augment de la pressió transmembranal hauria d'implicar un augment de la permeabilitat d'aigua del suport al subministrar-se més energia mecànica a les partícules de zeolita NaA, la qual cosa hauria de potenciar la seva deposició a la superfície del suport.

En relació a l'efecte del pH sobre el guany de sembrat (veure Figura VI.7) s'observa un màxim en el guany de sembrat a un pH al voltant de 8. Aquesta observació és coherent amb el punt isoelèctric (IEP) mesurat per a les partícules de zeolita estudiades. L'evolució del potencial ζ per a suspensions de partícules de zeolita NaA (500 mg L^{-1}) amb el pH es mostra a la Figura IV.8 i reflecteix un IEP al voltant de 8, el qual és lleugerament superior al valor de 7.2 publicat per *Huang i Roads (1989)*.

2.1.3. Preparació de membranes de zeolita NaA a la superfície interior de suports tubulars en un vas de síntesi sota l'acció d'un camp centrífug

2.1.3.1. Efecte de la presència d'un camp centrífug

Tal com es mostra a la Figura IV.11, la membrana ZA-INN-CF-05 preparada sota l'acció d'un camp centrífug mostra un descens més acusat de la permeació de N₂ (especialment després de la primera etapa sintètica) en comparació amb la membrana ZA-INN-1 preparada en les mateixes condicions però estàticament (la permeació de N₂ dels suports sembrats és $\sim 10^{-5}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹). D'altra banda, d'acord amb la Figura IV.12, l'acció d'un camp centrífug també sembla millorar la selectivitat ideal He/N₂ i, en conseqüència, la qualitat de les membranes preparades, la qual cosa podria reflectir el creixement de capes amb una menor quantitat de defectes. La selectivitat ideal He/N₂ no varia apreciablement després de cada etapa sintètica, la qual cosa podria implicar pocs canvis en la configuració de la capa zeolítica després de cadascuna d'elles.

2.1.3.2. Efecte del guany de sembra

El guany de sembra sembla jugar un paper important en les propietats finals de les membranes zeolítiques sintetitzades (veure Figures IV.16-IV.18). Tal com caldria esperar a priori, el guany de síntesi de les membranes augmenta amb el guany de sembra després de cada etapa sintètica (veure Figura IV.16). D'altra banda, segons les Figures IV.17 i IV.18, la permeació de N₂ i la selectivitat ideal He/N₂ també sembla ésser dependent dels seus guanys de sembra. Cal destacar que les membranes preparades en el rang de guanys de sembra 0.15-0.41 mg cm⁻² mitjançant els gels 1 i 2 mostren la major reducció en la permeació de N₂, al voltant de 2 ordres de magnitud, mentre que les preparades sense una etapa de sembra prèvia o altrament amb guanys de sembra elevats mostren menors reduccions. Les tendències observades en la permeació de N₂ es troben en consonància amb els valors obtinguts per a les selectivitats ideals He/N₂. Per a les membranes preparades amb guanys de sembra en el rang 0.15-0.41 mg cm⁻², les selectivitats ideals He/N₂ es troben al voltant de 2.4-2.5 després de la primera etapa sintètica, mentre que les preparades amb menors guanys de sembra mostren menors selectivitats.

2.1.4. Preparació de membranes de zeolita NaA a la superfície interior de suports tubulars mitjançant un sistema de síntesi semi-contínua

2.1.4.1. Efecte de la posició de la membrana a l'interior de l'autoclau

Tal com es mostra a la Figura IV.19, les membranes preparades en una etapa sintètica amb guanys de sembra en el rang 0.16-0.29 mg cm⁻² i amb velocitats de renovació d'1/16

min^{-1} mostren guanys de síntesi lleugerament superiors i permeacions de N_2 menors quan es connecten al tub d'entrada del gel se síntesi a l'interior de l'autoclau que quan s'hi connecten al tub de sortida del gel. A més, a pesar que les membranes ubicades al fons de l'autoclau mostrin guanys de síntesi del mateix ordre de magnitud que els obtinguts per a les membranes connectades al tub d'entrada del gel, les seves permeacions de N_2 són molt superiors, la qual cosa podria implicar la presència d'un major número de defectes en les capes zeolítiques. Segons aquests resultats, la connexió de les membranes a l'entrada del gel de síntesi a l'autoclau (veure Figura III.8b) sembla ésser la més apropiada segons els resultats exposats a Table IV.3.

2.1.4.2. Efecte de la velocitat de renovació del gel

La Figura IV.21 reflecteix un augment del guany de síntesi i una reducció de la permeació de N_2 després de cada síntesi amb la velocitat de renovació del gel, la qual cosa reflecteix una millora en el creixement de les capes zeolítiques al subministrar-se una major quantitat de gel fresc a la superfície del suport. Cal destacar que s'observen ambdues tendències per a les membranes sintetitzades després d'1 i 2 etapes sintètiques.

2.1.4.3. Efecte del guany de sembra

Tal com es mostra a la Figures IV.23 i IV.24, independentment de la velocitat de renovació del gel, els majors guanys de síntesi, juntament amb les menors permeacions de N_2 de les capes zeolítiques es presenten per a guanys de sembra en el rang $0.10\text{-}0.20 \text{ mg cm}^{-2}$. Un guany de sembra mínim en el rang $0.15\text{-}0.50 \text{ mg cm}^{-2}$ sembla ésser necessari per a la síntesi de capes zeolítiques contínues i ben interescudades, però valors superiors semblen no ésser recomanables.

2.1.5. Preparació de membranes de zeolita NaA a la superfície interior de suports tubulars mitjançant un sistema de síntesi contínua

La Taula IV.4 resumeix els principals resultats en relació al guany de síntesi i permeació de N_2 per a les membranes de zeolita NaA sintetitzades a la superfície interior de suports tubulars de TiO_2 (rutil) en el sistema de síntesi contínua. Totes les membranes van ésser sintetitzades utilitzant el gel 4 a l'interior d'un tub metàl·lic amb funció d'autoclau per a un flux de gel d' 1.5 mL min^{-1} al volum interior del suport tubular i en una única etapa sintètica. El guany de síntesi de les membranes sintetitzades en 7 h amb sembra prèvia per raspallat es troba en el rang $3.5\text{-}8.5 \text{ mg cm}^{-2}$ (veure Taula IV.4). D'altra banda, els menors valors de permeació de N_2 es troben en el rang $6\text{-}10 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

2.1.6. Caracterització per DRX i per anàlisis SEM/EDS

Els difractogrames de raigs X d'algunes mostres de fragments de membranes de zeolita NaA (veure Figures IV.26-IV.29) reflecteixen que la zeolita NaA és la única fase pura sintetitzada a la superfície dels suports tubulars. D'altra banda, les micrografies SEM (veure les Figures IV.31-IV.37) mostren la formació de capes de zeolita NaA contínues i ben intercreixudes (gruix: 7-30 μm) amb una morfologia superficial basada en un conjunt de cristalls cubo-octaèdrics típics de la zeolita A i orientats aleatòriament amb un tamany màxim de 5 μm .

2.1.7. Prestació pervaporativa de les membranes sintetitzades

La Taula IV.6 resumeix la prestació de les membranes de zeolita NaA en la deshidratació de mescles etanol/aigua mitjançant PV. Tal com es pot observar en aquesta taula, les selectivitats aigua/etanol són més elevades per a les membranes que presenten menors fluxos totals. Aquest resultat indica que la separació d'aigua es troba afavorida pel caràcter hidrofílic dels cristalls de zeolita NaA, el qual permet l'adsorció selectiva d'aigua a la membrana i posterior difusió superficial a través seu. Altrament, un augment del flux total permeat a través de la membrana implica menors selectivitats aigua/etanol a causa de la presència d'un major número de defectes meso- i macroporosos a les capes zeolítiques. Segons la Figura IV.38, l'ordre de magnitud del flux total pervaporat a través d'una membrana zeolítica sembla proporcionar informació valuosa sobre la densitat de defectes a les capes i, per tant, sembla permetre'n la predicció de l'ordre de magnitud de la selectivitat en relació a la separació d'aigua.

2.1.7.1. Efecte de la permeació de N_2 i de la selectivitat ideal He/N_2

Tal com es mostra a la Figura IV.39, la selectivitat aigua/etanol tendeix a augmentar al reduir-se la permeació de N_2 , mentre que el flux total pervaporat presenta la tendència oposada. En correspondència amb la discussió realitzada sobre la relació entre la permeació de N_2 i la qualitat pervaporativa de les membranes sintetitzades, les membranes tendeixen a ésser capaces de separar efectivament mescles etanol/aigua (selectivitats >100) solament quan les seves permeacions de N_2 són inferiors a $2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

D'altra banda, la Figura IV.41 mostra l'efecte de la selectivitat ideal He/N_2 en la selectivitat aigua/etanol i en el flux total pervaporat a través de les membranes sota l'acció d'un camp continu i llistades a la Taula IV.7. Tal com s'observa en aquesta figura, la selectivitat aigua/etanol tendeix a augmentar amb la selectivitat ideal He/N_2 , mentre que el flux total presenta la tendència contrària, en consonància amb les tendències generals trobades per a la permeació de N_2 . Aquests resultats suggereixen que l'adsorció i difusió d'aigua a

través dels cristalls zeolítics és dominant, malgrat que es presentin defectes no-zeolítics meso- i macroporosos a les capes. A pesar d'aquest fet, a partir del caràcter hidrofílic dels cristalls de zeolita NaA, cal pensar que el transport de matèria a través dels porus zeolítics sigui dominant i, conseqüentment, l'efecte dels defectes en el transport total podria trobar-se parcialment compensat.

2.1.7.2. Efecte del guany de síntesi

La Figura IV.42 mostra l'efecte del guany de síntesi en la prestació pervaporativa de les membranes de zeolita NaA sintetitzades en aquest treball mitjançant els diferents dispositius experimentals que s'han emprat. A pesar de la dispersió observada a causa de les diferents condicions experimentals utilitzades, la selectivitat aigua/etanol mostra una tendència positiva amb el guany de síntesi, mentre que el flux total tendeix a decreïxer. A partir dels resultats exposats a la Figura IV.42 sembla que un guany de síntesi mínim en el rang 5-10 mg cm⁻² és necessari per a l'obtenció de bones selectivitats en prestació pervaporativa per a les membranes preparades sota l'acció d'un camp centrífug (3-4 etapes sintètiques) i mitjançant el sistema de síntesi contínua (1 etapa sintètica). Tanmateix, el mínim guany de síntesi necessari per a l'obtenció de membranes amb bones prestacions pervaporatives mitjançant el mètode de síntesi semi-contínua és de ~15 mg cm⁻².

La comparació d'aquests darrers resultats amb la literatura (per exemple: *Tiscareño-Lechuga i cols., 2003; Pina i cols., 2004*) revela que el guany de síntesi de material zeolític per a la preparació de capes de zeolita NaA internes sota l'acció d'un camp centrífug i en el sistema de síntesi contínua amb bona prestació pervaporativa és similar a l'obtingut per a membranes externes de zeolita NaA. Tanmateix, per a les membranes preparades mitjançant el sistema de síntesi semi-contínua, aquest valor pot ésser de fins a 2 vegades l'obtingut per a membranes externes. La presència d'un número elevat de polsos a velocitats de renovació elevades (1/7-1/4 min⁻¹) en el sistema de síntesi semi-contínua sembla no contribuir a l'eliminació de defectes a les capes, la qual cosa implica la necessitat de sintetitzar capes més gruixudes per a assolir selectivitats anàlogues.

2.1.7.3. Efecte del guany de sembra

Tal com es mostra a les Figures IV.43 i IV.44a, la selectivitat aigua/etanol sembla presentar un màxim amb el guany de sembra en el rangs 0.15-0.40 mg cm⁻². Per a guanys de sembra fora del rang indicat, les membranes presenten selectivitats aigua/etanol baixes, en consonància amb la seva tendència descrita amb la permeació de N₂ i amb la selectivitat ideal He/N₂. Guanys de sembra elevats no semblen millorar les prestacions pervaporatives de les capes sintetitzades, la qual cosa es podria explicar per la formació de capes sembrades més

inestables que podrien causar el despreniment de cristalls en determinades zones de la superfície sembrada que, a la vegada, podrien causar la presència de discontinuïtats i defectes en les capes després del procés de síntesi que conduirien a menors selectivitats.

D'altra banda, el flux total pervaporat presenta una tendència positiva amb el guany de sembra, la qual es correspon amb la tendència positiva que presenten la permeació de N_2 i el guany de síntesi amb el guany de sembra (veure Figures IV.23 i IV.24). Aquesta tendència es podria explicar a partir de la impossibilitat de créixer capes contínues de zeolita NaA per a guanys de sembra elevats per la presència d'una major quantitat de defectes meso- i macroporosos.

2.1.8. Estabilitat de les membranes

L'estabilitat de dues membranes sintetitzades en aquest treball va ésser estudiada per a la deshidratació pervaporativa d'una mescla líquida 92 : 8 etanol/aigua a 323 K (veure Figura IV.46). Tal com es pot observar, ambdues membranes van preservar la seva capacitat deshidratadora per un període superior a 230 h. Cal mencionar que les membranes sintetitzades en aquest treball mantenen la seva prestació pervaporativa quan s'emmagatzemen a l'interior d'un líquid. Tanmateix, les membranes tendeixen a patir xoc tèrmic quan són sotmeses a una sèrie de cicles d'operació i secat, la qual cosa contribueix a danyar-ne l'estructura i a potenciar-ne l'aparició d'esquerdes i fissures que redueixen la seva capacitat separadora.

2.2. DESHIDRATACIÓ PERVAPORATIVA DE MESCLES D'ALCOHOLS AMB MEMBRANES DE ZEOLITA NaA: APPLICACIÓ A REACTORS DE MEMBRANA ZEOLÍTICA

2.2.1. Tendències observades per al flux total i selectivitat per a la deshidratació de mescles etanol/aigua

La Figura V.1 mostra l'efecte de la pressió de l'aliment (retingut) en el rang 1-8 bar en el flux total, N^T , i la selectivitat per a la deshidratació de mescles etanol/aigua (92 : 8 wt.%) a 323 K mitjançant PV per a les membranes ZA2 i ZA3 (veure Taula V.1). Tal com es pot observar, mentre que el flux total tendeix a augmentar lleugerament amb la pressió de l'aliment, la selectivitat aigua/etanol mostra una reducció pronunciada. Malgrat que les membranes mostrin bona qualitat per a la deshidratació d'aigua, aquestes tendències semblen confirmar la presència d'un número reduït de defectes o porus no-zeolítics a les capes zeolítiques associats a fissures o esquerdes.

D'altra banda, la Figura V.2 mostra la tendència experimental observada per al flux d'aigua pervaporat a través de la membrana ZA3 amb la pressió del permeat. Tal com es pot observar, el flux d'aigua experimenta una reducció important amb la pressió del permeat, la qual es podria explicar a partir de l'acció "desorbent" del buit al permeat. L'augment de la pressió del permeat podria augmentar la càrrega de molècules adsorbides a la superfície membrana/permeat, la qual cosa contribuiria a la reducció de la força impulsora i conseqüentment a la reducció del flux total a través de la membrana.

La Figura V.3 mostra l'efecte de la composició de l'aliment en el flux total i en la selectivitat aigua/etanol per a la membrana ZA3 i per al rang de temperatura 303-363 K. Tal com es pot observar, el flux total tendeix a augmentar amb la composició d'aigua a l'aliment per a totes les temperatures considerades (veure Figura V.3a). A baixes concentracions d'aigua (<20 mol% o <10 wt.%), el flux total mostra una tendència lineal amb la composició d'aigua, mentre que per a valors majors de 30-40 mol% (o 20-30 wt.%), el flux tendeix a un valor constant o asimptòtic. D'altra banda, la Figura V.3b mostra l'efecte de la composició de l'aliment en la selectivitat de la membrana estudiada en el rang de temperatures esmentat anteriorment. Tal com es pot observar, la selectivitat mostra un màxim amb la composició d'aigua en el rang 10-20 mol% (5-10 wt.%).

L'evolució del flux total i de la selectivitat aigua/etanol amb la composició d'aigua de l'aliment per al cas específic de baixes concentracions (<20 mol% o 10 wt.%) es representa a la Figura V.4 per a les membranes ZA1-ZA3 i ZA5. Tal com es pot observar, el flux total també mostra una tendència lineal amb la composició de l'aliment (veure Figura V.4a) per a totes les membranes estudiades, la qual es correspon amb la tendència descrita a la Figura V.3a. D'altra banda, la selectivitat aigua/etanol es manté pràcticament constant amb la composició d'aigua per a les membranes ZA1-ZA3, mentre que, per a la membrana ZA5, aquesta tendència és lleugerament positiva.

L'energia d'activació aparent o efectiva per al flux d'aigua, $E_{w,eff}^S$ [kJ mol⁻¹], calculada per a la membrana ZA3 i per al sistema etanol/aigua, es troba en el rang 41-43 kJ mol⁻¹ per a fraccions d'aigua en l'aliment en el rang 6.3-79 mol% (2.5-59 wt.%), el qual presenta el mateix ordre que el valor determinat per *Shah et al. (2000)*, 51-52 kJ mol⁻¹, per a fraccions d'aigua en l'aliment en el rang 2-100 mol% (10-100 wt.%), i que el valor de 35 kJ mol⁻¹ citat per *Okamoto et al. (2001)* per a una fracció d'aigua en l'aliment del 22% (o 10 wt.%) (veure Taula V.3).

La Figura V.7 mostra l'efecte de la composició d'aigua en l'aliment (líquid) en la composició del permeat (vapor) (corba $Y_w - X_w$) per a la membrana ZA3 en el rang de temperatura 303-363 K. Tal com es pot observar, ja que les selectivitats aigua/etanol són molt elevades, el permeat es esdevé extremadament enriquit en aigua. Cal destacar que la

composició del permeat és >90 wt.% per a fraccions d'aigua en l'aliment <2-4 wt.%. La membrana s'enriqueix més en aigua a majors temperatures, en correspondència amb l'efecte positiu que exerceix la temperatura sobre la selectivitat d'acord amb la Figura V.5b. Contràriament a l'equilibri líquid-vapor, les membranes de zeolita NaA mostren una gran capacitat per separar aigua de mescles etanol/aigua, ja que el procés de separació es troba governat per l'adsorció selectiva d'aigua a la capa zeolítica i posterior difusió superficial.

2.2.2. Prestació pervaporativa per a la deshidratació de mescles binàries i ternàries

La Figura V.8 mostra l'evolució del flux total i de la selectivitat aigua/etanol amb el número d'àtoms de carboni (C) a la cadena d'alcohols primaris en la PV de mescles binàries alcohol/aigua a través de la membrana ZA2 per a la mateixa composició d'aigua a l'aliment (molar). Tal com es pot observar a la Figura V.8, mentre que el flux total sembla ésser pràcticament independent de la naturalesa de l'alcohol en la mescla (veure Figura V.8a), la selectivitat aigua/etanol sembla dependre exponencialment amb el número d'àtoms de carboni a la cadena de l'alcohol primari i presenta valors de fins a 3000 per a fraccions d'aigua en l'aliment en el rang 1.7-7.3 wt.% (veure Figura V.8b). Les tendències descrites per al flux total i selectivitat alcohol/aigua per a la membrana ZA2 podria associar-se a l'afinitat envers molècules polars que mostra la zeolita NaA gràcies al seu caràcter hidrofílic.

La Figura V.10 mostra l'efecte de la temperatura en el flux d'aigua i en la selectivitat aigua/alcohol per a la membrana ZA2 a baixes composicions d'aigua (<20 mol% or 8 wt.%) per a la deshidratació pervaporativa de mescles binàries etanol/aigua i 1-pentanol/aigua i mescles ternàries 1-pentanol/DNPE/aigua per a diferents composicions d'aigua a l'aliment. Tal com es destaca a la Figura V.10a, el flux d'aigua mostra una tendència de tipus Arrhenius amb la temperatura per a totes les mescles estudiades, amb energies d'activació aparents per a l'aigua de 34 kJ mol⁻¹ per a mescles etanol/aigua i 20-24 kJ mol⁻¹ per a mescles 1-pentanol/aigua i 1-pentanol/DNPE/aigua. Per a les dues darreres mescles, independentment de la presència de DNPE, el flux total sembla solament dependre de la fracció d'aigua a l'aliment.

D'altra banda, les selectivitats aigua/etanol i aigua/1-pentanol són pràcticament constants amb la temperatura en el rang 303-410 K (veure Figura V.10b), essent la darrera un ordre de magnitud superior a la primera, amb valors de fins a 3000, en correspondència amb les tendències descrites a la Figura V.9b. A més, les selectivitats aigua/1-pentanol tendeixen són superiors per a menors composicions d'aigua a l'aliment (7.8-9.5 %mol o 1.7-2.1 wt.%) que per majors (22.8-27.9 %mol or 5.7-7.3 wt.%). Per al primer rang de composicions d'aigua, les selectivitats aigua/mescla (mescla = 1-pentanol + DNPE) mostren valors similars als obtinguts per a les selectivitats aigua/1-pentanol. Aquest resultat confirmaria la idea que les membranes zeolítiques discriminen eficientment les espècies més polars.

2.2.3. Simulació d'un reactor de membrana de zeolita NaA multitubular pervaporatiu per a dur a terme la reacció d'eterificació de l'1-pentanol a DNPE en fase líquida

A partir de les tendències generals mostrades en els dos apartats anteriors, les membranes de zeolita NaA semblen ésser bones candidates per a dur a terme la deshidratació pervaporativa de mescles orgàniques mitjançant PV, ja que ofereixen a la vegada **selectivitats elevades per a la separació d'aigua i fluxos elevats**. En aquest apartat es presenten alguns resultats preliminars en relació a la modelització d'un reactor multitubular pervaporatiu de zeolita NaA per a dur a terme la reacció d'eterificació en fase líquida d'1-pentanol a DNPE catalitzada per la resina comercial microporosa de bescanvi iònic CT-224 subministrada per Purolite Co. i amb 5.34 meq H^+ (kg of resina seca)⁻¹. En aquest apartat es mostra l'augment en la conversió d'1-pentanol que es pot aconseguir en un reactor de membrana zeolítica en comparació a una configuració de tipus llit fix gràcies a l'eliminació selectiva d'aigua per la membrana. Els càlculs s'han realitzat en base a dades experimentals de separació d'aigua mitjançant membranes de zeolita NaA (apartat V.2) i de la cinètica de la reacció considerada.

Un reactor de membrana multitubular pervaporatiu es pot modelar mitjançant un balanç microscòpic per a cada espècie als corrents de retingut (interior) i permeat (exterior) dels tubs de membrana. Es pot assumir un model de flux en pistó i de mescla perfecta per a ambdós corrents als tubs de membrana, respectivament. D'altra banda, la pèrdua de pressió al llarg de la longitud de l'interior del tubs es pot modelar mitjançant l'equació d'Ergum.

Els resultats obtinguts en la simulació del reactor de membrana juntament amb un reactor de tipus llit fix amb les dades llistades a la Taula V.7 es mostren a les Figures V.13 i V.14. La Figura V.13 mostra l'evolució de la conversió d'1-pentanol, $X_{1\text{-pent}}$ [-], amb la velocitat de formació de DNPE, r_{DNPE} [$\text{mol h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$], amb la longitud adimensional dels tubs del reactor, $\eta = z/L$ [-], per al reactor de membrana i el reactor tipus llit fix. Tal com es mostra a la Figura V.13, la conversió d'1-pentanol assoleix un valor d'aproximadament el 70% a la sortida del reactor de membrana, el qual és un 43% superior al valor que es podria obtenir en un reactor llit fix en les mateixes condicions operacionals, ja que la velocitat de formació de DNPE és més elevada gràcies a l'eliminació selectiva d'aigua de la mescla de reacció.

Les dades obtingudes en les nostres simulacions es resumeixen a la Taula V.8. Tal com es pot observar s'obté una longitud total de 9 m per a cada tub. A més caldrien 380 tubs d'aquesta longitud i 50 mm i.d. per a obtenir una producció de 50000 tm DNPE/any. Segons els resultats que es mostren a la Taula V.8, el reactor multitubular pervaporatiu de membrana de zeolita NaA podria consistir en 10 mòduls de 10 tubs cadascun (i.d. 50 mm, longitud = 1.50 m), els quals podrien ésser fabricats industrialment segons els resultats indicats al capítol IV. Per tant, en una primera aproximació, caldrien com a mínim 228 mòduls (38 en paral·lel x 6 en sèrie) per a produir 50000 tm DNPE/ any.

2.3. CARACTERITZACIÓ DE MEMBRANES POROSES A PARTIR DE MESURES DE FLUX: APLICACIÓ A LA CARACTERITZACIÓ DE DEFECTES MESO I MACROPOROSOS EN MEMBRANES DE ZEOLITA NaA

2.3.1. Caracterització de distribucions de tamanys de porus (PSDs) en membranes d'UF, NF i MF: teoria de moments

En aquest capítol es presenta un nou mètode per a la caracterització de distribucions de diàmetres de porus en membranes comercials asimètriques meso- i macroporoses d'UF, NF i MF. Independentment de la seva dependència funcional amb el diàmetre de porus, una distribució de diàmetres de porus (PSD) es pot definir a partir d'una funció de densitat contínua, $\varepsilon(\mathbf{d})$. Els moments estadístics $\langle \mathbf{d}^i \rangle$ d'una PSD caracteritzada per una funció de densitat $\varepsilon(\mathbf{d})$ es pot generar mitjançant l'Eq. VI.2

$$\langle \mathbf{d}^i \rangle = \int_0^\infty \mathbf{d}^i \varepsilon(\mathbf{d}) \delta \mathbf{d} \quad [\text{m}^i] \quad \text{for } i = -\infty, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, +\infty, \quad (\text{Eq. VI.2})$$

D'altra banda es poden definir una sèrie de diàmetres migs, $\bar{\mathbf{d}}_i$ [m], a partir dels moments estadístics $\langle \mathbf{d}^i \rangle$ i $\langle \mathbf{d}^{i-1} \rangle$, els quals permeten la determinació de la funció $\varepsilon(\mathbf{d})$ a partir de l'Eq. VI.3

$$\bar{\mathbf{d}}_i = \frac{\langle \mathbf{d}^i \rangle}{\langle \mathbf{d}^{i-1} \rangle} = \frac{\int_0^\infty \mathbf{d}^i \varepsilon(\mathbf{d}) \delta \mathbf{d}}{\int_0^\infty \mathbf{d}^{i-1} \varepsilon(\mathbf{d}) \delta \mathbf{d}} \quad (\text{Eq. VI.3})$$

La funció $\varepsilon(\mathbf{d})$ es pot descriure de forma més acurada conforme es conegui un major nombre de diàmetres migs, $\bar{\mathbf{d}}_i$, la qual cosa implica a la vegada el coneixement d'un major nombre dels seus moments estadístics. L'interès d'aquest apartat se centra en la possibilitat de relacionar aquests moments amb algunes propietats físiques o de permeació, la qual cosa constitueix l'àmbit de discussió de l'apartat V.1.1.

2.3.1.1. Moments estadístics d'una PSD

2.3.1.1.1. Moment 0

$$\langle \mathbf{d}^0 \rangle = \int_0^\infty \mathbf{d}^0 \varepsilon(\mathbf{d}) \delta \mathbf{d} = \int_0^\infty \varepsilon(\mathbf{d}) \delta \mathbf{d} = \varepsilon_T \quad [-] \quad (\text{Eq. VI.4})$$

2.3.1.1.2. Moments 1r i 2n

Els moments 1r i 2n de $\varepsilon(\mathbf{d})$, $\langle \mathbf{d}^1 \rangle$ [m] and $\langle \mathbf{d}^2 \rangle$ [m²], es poden calcular, respectivament, a partir de la difusió Knudsen d'un gas pur i del flux viscos o Poiseuille d'un gas o un líquid pur d'acord amb les Eqs. VI.8 i VI.9

$$\langle d^1 \rangle = \int_0^\infty d^1 \varepsilon(d) \delta d = 3\tau \ell \sqrt{\frac{\pi MRT}{8}} Q_G^{Kn} \text{ [m]} \quad (\text{Eq. VI.8})$$

$$\langle d^2 \rangle = \int_0^\infty d^2 \varepsilon(d) \delta d = \tau \ell \frac{32\mu_G RT}{P_m} Q_G^V = \tau \ell \frac{32M\mu_L}{\rho_L} Q_L^V \text{ [m}^2\text{]}, \quad (\text{Eq. VI.9})$$

on $Q_G^{Kn} = N_G^{Kn}/\Delta P$ i $Q_G^V = N_G^V/\Delta P$, ambdues en $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, són, respectivament, les permeacions de gas Knudsen i viscosa, mentre que $Q_L^V = N_L^V/\Delta P$ és la permeació líquida viscosa o permeabilitat $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$.

2.3.1.1.3. Moments $-k$ ($k = 0 \rightarrow \infty$)

Es poden obtenir un número addicional de moments estadístics de la funció $\varepsilon(d)$ a partir de la difusió impedida d'un solut voluminós en una solució líquida a través d'una membrana de diàmetre de porus mig comparable en absència de flux viscos. La difusió impedida d'un solut voluminós a través d'un porus habitualment s'associa al coeficient de difusió impedida, el qual depèn de la relació d_m/d . El coeficient de difusió impedida es modela habitualment mitjançant l'equació de Renkin (Eq. VI.14), la qual va ésser originalment formulada en base a la difusió d'un solut esfèric no carregat a través d'un porus cilíndric

$$D\left(\frac{d_m}{d}\right) = D_\infty \left(1 - \frac{d_m}{d}\right)^v \text{ [m}^2 \text{s}^{-1}\text{]}, \quad (\text{Eq. VI.14})$$

on D_∞ $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ és el coeficient de difusió d'un solut en un entorn sense interacció amb les parets dels porus, és a dir $d_m/d \rightarrow 0$. De fet, la dependència explícita del coeficient de difusió impedida d'un solut amb el diàmetre de porus permet que aquest esdevingui una funció generadora de moments, tal com va ésser proposat per *Baltus (1997b)*. Per tant, el flux difusiu d'un solut al llarg de la direcció z d'una membrana, N_m^D $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$, amb $\varepsilon(d)$ es pot modelar mitjançant l' Eq. VI.18

$$N_m^D = \frac{D_\infty}{\tau \ell} \left[\int_0^\infty \sum_{k=0}^\infty (-1)^k \binom{v}{k} \left(\frac{d_m}{d}\right)^k \varepsilon(d) \delta d \right] \Delta C = \frac{D_\infty}{\tau \ell} \left[\sum_{k=0}^\infty (-1)^k \binom{v}{k} d_m^k \langle d^{-k} \rangle \right] \Delta C \quad (\text{Eq. VI.18})$$

Tal com es pot observar, el flux del solut depèn dels moments $-k$ de $\varepsilon(d)$. El terme 0 l'Eq. VI.18 informa de la porositat total de la membrana, és a dir $d_m^0 \langle d^{-0} \rangle = \langle d^0 \rangle = \varepsilon_T$ [-], el qual és dominant per a un solut amb $d_m/d \rightarrow 0$. Per tant, el coneixement del primer terme de l'Eq. VI.18 permet la determinació directa del terme $\varepsilon_T / \tau \ell$ $[\text{m}^{-1}]$, el qual proporciona informació estructural rellevant sobre el gruix de la membrana sense necessitat de trencar-la per a realitzar anàlisis microscòpiques. A més,

2.3.1.1.4. Validació del model: influència del suport

Les membranes comercials d'UF, NF i MF acostumen a presentar PSDs de tipus normal-logarítmic, les quals es troben caracteritzades per dos paràmetres, α i β . Ambdós paràmetres es poden calcular a partir del coneixement de **solament dos diàmetres migs** de la distribució, \bar{d}_1 and \bar{d}_2 , la qual cosa implica el coneixement de **solament tres moments** de $\varepsilon(d)$. Aquests moments es poden determinar experimentalment a partir de **tres permeacions independents**: (1) permeació per difusió Knudsen d'un gas pur (per exemple N_2), (2) flux viscos d'un gas o líquid, i (3) permeació d'un electròlit mitjançant difusió no impedida. En aquest sentit, emprant flux viscos d'un líquid per a l'experiment (2), els diàmetres \bar{d}_1 i \bar{d}_2 es poden calcular, respectivament, mitjançant les Eqs. VI.26 i VI.29

$$\bar{d}_1 = \frac{\langle d^1 \rangle}{\langle d^0 \rangle} = \frac{\int_0^\infty d^1 \varepsilon(d) \delta d}{\int_0^\infty d^0 \varepsilon(d) \delta d} = 3 D_\infty \sqrt{\frac{\pi MRT}{8}} \frac{Q_G^{Kn}}{Q_m^D} \quad [m] \quad (\text{Eq. VI.26})$$

$$\bar{d}_2 = \frac{\langle d^2 \rangle}{\langle d^1 \rangle} = \frac{\int_0^\infty d^2 \varepsilon(d) \delta d}{\int_0^\infty d^1 \varepsilon(d) \delta d} = \frac{32 M \mu_L RT}{3 \rho_L} \sqrt{\frac{8}{\pi MRT}} \frac{Q_L^V}{Q_G^{Kn}} \quad (\text{Eq. VI.29})$$

Per al cas particular de membranes asimètriques, a la Taula VI.1 es demostra que no es pot discriminar la contribució de la capa en el flux difusiu total d'un electròlit mitjançant difusió no impedida per a l'experiment (3). Per tant, el mètode de caracterització descrit en aquest capítol per a membranes asimètriques es limita a la determinació del diàmetre mig $\bar{d}_{M,2}$ de la capa activa i de la relació ε_s / τ_s del suport. El procediment seguit per a la determinació d'ambdós paràmetres es descriu a la Figura VI.6, el qual s'ha emprat per a la caracterització d'un conjunt de membranes comercials llistades a la Taula VI.2. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula VI.3. Tal com es pot observar a la Taula VI.3 i més detalladament a la Figura VI.7, les membranes amb major MWCO mostren majors valors calculats per al diàmetre mig $\bar{d}_{M,2}$.

2.3.2. Caracterització de defectes intercrystal·lins meso- i macroporosos en membranes de zeolita NaA a partir de mesures de PV

Les idees generals exposades a l'apartat 2.3.1 per a la determinació de PSDs en membranes poroses asimètriques es reconsideren en aquest apartat per a la caracterització de defectes meso- i macroporosos (fissures i esquerdes) en membranes suportades de zeolita NaA a partir de dades de PV. Tal com s'ha discutit al capítol IV, a pesar que una membrana de zeolita NaA mostri bona selectivitat per a la deshidratació de mesclades etanol/aigua no es pot descartar la presència d'un cert nombre de defectes a les capes zeolítiques.

Una membrana de zeolita NaA es pot visualitzar grosso modo com a un sistema on es posa en contacte una mescla líquida amb una capa prima de zeolita NaA sintetitzada sobre un suport porós. A més, per la seva naturalesa policristal·lina, una capa zeolítica es pot considerar com un conjunt de grans zeolítics (veure Figura VI.9) que poden incloure dos tipus de porus: (1) *porus intracristal·lins* o *zeolítics*, i (2) *porus intercristal·lins* o *no-zeolítics*. Mentre que els primers consisteixen en porus subnanomètrics (diàmetre mig de porus <1 nm) definits per l'estructura cristal·lina de la zeolita, els segons poden incloure límits de gra a la frontera definida entre crystals zeolítics adjacents, zones amb poc intercreixement, i defectes meso- i macroporosos o esquerdes a la capa zeolítica a causa, per exemple, d'un procés de síntesi poc eficient o per xoc tèrmic durant l'operació de la membrana. Els porus intra- i intercristal·lins podrien implicar diferents camins per al transport de matèria a partir de la seva diferent naturalesa. Entre els porus intercristal·lins, els límits de gra sovint es consideren com a un cas especial de microporus, ja que presenten diàmetres <1 nm. Els porus intracristal·lins i els límits de gra són ambdós responsables de les altes selectivitats que mostren les membranes zeolítiques per a la separació de diferents espècies en base a diferències d'adsorció i de difusió superficial.

Nogensmenys, si es presenta un número elevat de defectes meso- i macroporosos o regions poc intercrecudes a la capa zeolítica, la membrana perdrà parcialment la seva capacitat separadora en funció del número de defectes a la capa i de les seves característiques, ja que no són capaços de distingir molècules de diferents tamanys o propietats fisico-químiques. En aquest apartat es defineix el terme "porositat intercristal·lina" per a referir-se a la porositat associada a aquest tipus de defectes a les capes zeolítiques.

2.3.2.2 Modelització

Anàlogament a les idees exposades a l'apartat VI.1, els defectes en una capa zeolítica es poden visualitzar com a capil·lars cilíndrics i no tortuosos ($\tau = 1$). En el procés de PV a través dels defectes, les molècules a l'aliment (líquid) es poden transportar cap al permeat (vapor) mitjançant tres mecanismes: difusió Knudsen, flux viscos i difusió superficial. La PSD dels defectes es consideren regits per una funció unimodal i estreta tendint idealment a una funció del tipus δ -Dirac. A l'interior de la membrana es poden distingir 3 zones diferenciades:

- ✓ Zona I: Volum líquid als capil·lars de la capa zeolítica
- ✓ Zona II: Volum vapor als capil·lars de la capa zeolítica
- ✓ Zona III: Contribució del suport macroporós

Per al cas particular que el suport no exerceixi contribució significativa en el transport global de matèria, és a dir $P_{v,i}^S \rightarrow P_{v,i}$, la modelització del transport de matèria a través de les zones I i II incloent la informació addicional de l'equilibri L-V a la interfase I-II permet obtenir l'Eq. VI.69

$$N^T = N^S + \frac{1}{\ell_{ZA}} \left[\frac{D_L}{RT} (P_o - P_v^C) + \sum_{i=1}^N \frac{D_{Kn,i}}{RT} (P_{v,i}^C - P_{v,i}) \right] \quad (\text{Eq. VI.69})$$

la qual permet la caracterització de diàmetres migs de defectes i porositats intercrystal·lines a partir de la representació de N^T vs. P_o . A més, segons l'Eq. VI.69, aquesta dependència hauria d'ésser lineal amb pendent, λ [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-2}$], i ordenada a l'origen, φ [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$], descrits, respectivament, per les Eqs. VI.70 i VI.71

$$\lambda = \text{Slope} = \frac{\delta N^T}{\delta P_o} = \frac{D_L}{RT \ell_{ZA}} = \left(\frac{\rho_L}{32 \bar{M} \mu_L} \right) \frac{\varepsilon_{\text{inter}} \bar{d}_C^2}{\ell_{ZA}} \quad (\text{Eq. VI.70})$$

$$\varphi = \text{Intercept} = N^S - \left(\frac{\rho_L}{32 \bar{M} \mu_L} \right) \frac{\varepsilon_{\text{inter}} \bar{d}_C^2 P_v^C}{\ell_{ZA}} + \frac{\varepsilon_{\text{inter}} \bar{d}_C}{3 \ell_{ZA}} \left[\sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} (P_{v,i}^C - P_{v,i}) \right] \quad (\text{Eq. VI.71})$$

A partir de les Eqs. VI.70 i VI.71, el diàmetre mig de defecte i la porositat intercrystal·lina es poden calcular mitjançant les Eqs. VI.72 and VI.73

$$\bar{d}_C = \frac{\lambda \left(\frac{32 \bar{M} \mu_L}{\rho_L} \right) \left[\sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} (P_{v,i}^C - P_{v,i}) \right]}{3(\varphi - N^S + \lambda P_v^C)} \quad [\text{nm}] \quad (\text{Eq. VI.72})$$

$$\varepsilon_{\text{inter}} = \frac{9 \ell_{ZA} (\varphi - N^S + \lambda P_v^C)^2}{\lambda \left(\frac{32 \bar{M} \mu_L}{\rho_L} \right) \left[\sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} (P_{v,i}^C - P_{v,i}) \right]^2} \quad [-] \quad (\text{Eq. VI.73})$$

Finalment, la probabilitat que un defecte es presenti a la capa es pot calcular com a primer moment de la PSD dels defectes, $\langle d_C^1 \rangle$ [nm], segons l'Eq. VI.74

$$\langle d_C^1 \rangle = \varepsilon_{\text{inter}} \bar{d}_C = \frac{3 \ell_{ZA} (\varphi - N^S + \lambda P_v^C)}{\left[\sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} (P_{v,i}^C - P_{v,i}) \right]} \quad [\text{nm}] \quad (\text{Eq. VI.74})$$

2.3.2.3. Caracterització de porositat intercrystal·lina en membranes de zeolita NaA mitjançant PV

A la Taula VI.4 es llisten un conjunt de membranes de zeolita NaA seleccionades amb diferent prestació pervaporativa vers la deshidratació de mescles alcohol/aigua per a avaluar diferències en porositats intercrystal·lines a les capes zeolítiques. En concret, per a cada membrana s'han realitzat un conjunt d'experiments estacionaris de PV per a la separació de mescles alcohol/aigua (8.05-9.16 wt.% aigua) a 323 K per al rang de pressions d'aliment 1-8 bar.

Tal com s'observa a la Figura VI.11, el flux total obtingut en els experiments de PV tendeix a augmentar linealment amb la pressió de l'aliment per a totes les membranes assajades d'acord amb l'Eq. VI.69, excepte per a la membrana ZA6, el flux total de la qual no mostra cap evolució amb la pressió total de l'aliment. D'altra banda, la Figura VI.12 reflecteix una reducció de la selectivitat etanol/aigua amb la pressió de l'aliment, la qual cosa podria implicar una major contribució dels defectes meso- i macroporosos en relació a la difusió superficial en els porus zeolítics que podrien compensar parcialment l'habilitat dels darrers per a discriminar l'aigua d'etanol. A partir dels ajustos dels fluxos totals a l'Eq. VI.70, els diàmetres migs de defectes i porositats intercrystal·lines obtingudes per a les membranes indicades a la Taula VI.4 es troben en el rang, respectivament, 3.5-17.6 nm i 10^{-5} - 10^{-3} [-] (veure Taula VI.7). D'acord amb la Taula VI.7, cal destacar que les membranes amb menors selectivitats aigua/etanol presenten majors porositats intercrystal·lines. Més específicament, la Figura VI.14 mostra l'evolució de la probabilitat dels defectes amb la selectivitat aigua/etanol. Tal com es pot observar, la selectivitat esdevé fortament reduïda amb la probabilitat dels defectes. Per a aplicacions pràctiques, l'equació empírica VI.76 permet l'estimació de la probabilitat dels defectes a partir d'un valor concret de selectivitat aigua/etanol per a una membrana de zeolita NaA sintetitzada seguint els protocols descrits al capítol IV.

$$\alpha_{w/E} [-] = \exp[-0.94 \text{Ln}(\langle d_C^1 \rangle [\text{nm}]) - 0.076], \quad (\text{Eq. VI.76})$$

on $\alpha_{w/E}$ és la selectivitat aigua/etanol [-].

2.4. ADSORCIÓ DE GASOS I VAPORS EN ZEOLITES

2.4.1. Adsorció d'aigua i etanol en partícules de zeolita NaA

2.4.1.1. Isotermes d'adsorció individuals d'aigua i etanol en zeolita NaA

Aquest apartat mostra les isotermes d'adsorció individuals d'aigua i etanol en partícules comercial de zeolita NaA obtingudes mitjançant experimentació en una termobalança (TGA) i

a partir de l'anàlisi de corbes de ruptura obtingudes a la sortida d'un llit fix diferencial mitjançant espectrometria de masses (MS). Les isoterms d'adsorció individuals d'aigua i etanol en zeolita NaA es troben representades a les Figures VII.4a i VII.4b per al rang de temperatura 305-423 K. Tal com s'observa a la Figura VII.4a, les tendències obtingudes per a la càrrega superficial d'aigua amb la pressió parcial de la mateixa emprant ambdues tècniques experimentals es troben en bona correspondència, la qual cosa en verifica la fiabilitat. D'altra banda, cal destacar que la forma de les isoterms individuals d'aigua i etanol en partícules de zeolita es caracteritza per un augment pronunciat de la càrrega superficial a pressions parcials <130 Pa, mentre que tendeix asimptòticament a un valor de saturació, q_M , a l'aproximar-se la pressió parcial a la pressió de vapor, P_i^0 . Per a ambdues espècies, els millors ajustos s'obtenen per a les isoterms de Langmuir i Tóth. Tanmateix, segons l'estadística dels ajustos, la isoterma de Langmuir sembla descriure millor el procés d'adsorció individual d'ambdues espècies en la zeolita NaA. Els paràmetres optimitzats per als ajustos a la isoterma de Langmuir per a ambdues espècies es poden descriure, respectivament, mitjançant les Eqs. VII.3 and VII.4

$$\mathbf{H_2O:} \quad K_w(T) = (1.5 \pm 0.1) \exp \left[\frac{(45 \pm 2)1000}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363.4} \right) \right] [\text{kPa}^{-1}] \quad (\text{Eq. VII.3})$$

$$\mathbf{EtOH:} \quad K_e(T) = (1.2 \pm 0.2) \exp \left[\frac{(23 \pm 2)1000}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363.4} \right) \right] [\text{kPa}^{-1}] \quad (\text{Eq. VII.4})$$

D'altra banda, els paràmetres obtinguts a partir dels ajustos a la isoterma de Langmuir convencional per a l'adsorció individual d'aigua i etanol en zeolita NaA es comparen amb dades de la literatura a la Taula VII.7. Tal com es pot observar, per a l'adsorció d'aigua, a pesar que la càrrega màxima d'adsorció és sensiblement inferior als valors citats a la literatura, l'entalpia d'adsorció i la constant d'adsorció a 341 K mostren valors del mateix ordre de magnitud. A més, la càrrega màxima d'adsorció de l'etanol en partícules de zeolita NaA s'assimila al valor trobat per *Okamoto et al. (2001)* emprant un mètode volumètric.

Finalment, segons els valors obtinguts per a la càrrega màxima d'adsorció per a l'aigua i l'etanol en zeolita NaA, cal destacar que la relació dels seus valors expressada en unitats de massa, Q_i [g / g ZA], s'aproxima a la relació de densitats líquides per a l'aigua i l'etanol ($Q_w/Q_e = (q_{M,w}/q_{M,e}) (M_w/M_e) = 1.28 \rightarrow (\rho_w/\rho_e) = 1.37$). Per tant sembla que per a aquest sistema compleixi la regla de Gurvich. Aquest resultat reforça la idea que l'adsorció individual d'aigua i etanol en zeolita NaA no solament obeeixi a la seva afinitat per a la zeolita NaA, la qual es troba relament inclosa en la constant d'adsorció, sinó també a factors entròpics, els quals s'engloben en la càrrega màxima d'adsorció. Cal pensar que un major número de molècules d'aigua s'adsorbeixin a la zeolita NaA, ja que el diàmetre cinètic de l'aigua (0.29 nm) és molt inferior al de l'etanol (0.43 nm).

2.4.1.2. Predicció d'isotermes d'adsorció binàries d'aigua i etanol en partícules de zeolita NaA

Aquest apartat mostra els resultats experimentals obtinguts i la modelització del procés d'adsorció simultani d'aigua i etanol en partícules de zeolita NaA. En aquest apartat s'apliquen els conceptes generals emprats en termodinàmica de solucions per a la predicció de tendències experimentals per al sistema binari aigua/etanol a partir de dades d'adsorció individual presentades a l'apartat anterior a partir de l'ús de la denominada Teoria de Solucions Adsorbides Ideals (IAST) i Teoria de Solucions Adsorbides Reals Predictives (PRAST). La teoria IAST primer formulada per *Myers i Prausnitz (1965)* es revela com a una eina útil per a la descripció de l'adsorció multicomponent, ja que consisteix un model termodinàmic consistent en comparació amb, per exemple, la isotema de Langmuir estesa, per a espècies amb diferent càrrega màxima d'adsorció, $q_{M,i}$. El gran avantatge d'aquest model radica en la possibilitat de predir isotermes d'adsorció multicomponent en materials microporosos (per exemple zeolites) a partir d'isotermes d'adsorció individuals mitjançant la utilització del concepte de potencial de superfície. En el cas més general on s'inclou l'efecte de la no-idealitat de la fase adsorbida en la modelització i que es pugui emprar la isotermes de Langmuir convencional per a descriure l'adsorció individual de cada espècie i , la isotermes d'adsorció multicomponent per a N espècies es pot obtenir a partir de la resolució del sistema d'equacions VII.5

$$P y_i = P_i^{\circ}(\Phi) \gamma_i(\Phi) x_i \quad i = w, E \quad (\text{Eqs. VII.5})$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N x_i = 1$$

$$-\frac{\Phi}{RT} = \int_0^{P^{\circ}(\Phi)} \frac{q_i^{\circ}(P_i)}{P_i} \delta P_i = q_{M,i} \text{Ln}(1 + K_i P_i^{\circ}) \geq 0$$

on y_i i x_i són les fraccions molars de l'espècie i al gas i a la fase adsorbida [-], respectivament, $\gamma_i(\Phi)$ és el coeficient d'activitat de l'espècie i a l'adsorbat [-] (el qual es pot calcular d'acord amb el mètode indicat a l'annex C), P és la pressió total al gas [kPa], i $P_i^{\circ}(\Phi)$ és la pressió d'adsorció que correspon a la temperatura de la solució i al potencial de superfície, Φ . D'altra banda, la càrrega total de cada espècie a la fase adsorbida es pot determinar, respectivament, mitjançant les Eqs. I.31-I.33.

2.4.1.3. Binary adsorption isotherms of water and ethanol on zeolite NaA

Les Figures VII.14 i VII.15 mostren les isotermes d'adsorció binàries d'aigua i etanol en partícules de zeolita NaA obtingudes a partir de l'anàlisi de corbes de ruptura a la sortida del llit diferencial a 333 K i a una pressió total del vapor (aigua + etanol) de 1.3 i 2.1 kPa

seguint el procediment experimental descrit a l'apartat III.3.2 de la memòria i segons les condicions experimentals descrites a la Taula VII.8. Tal com es pot observar, per a ambdues pressions totals del vapor, la fase adsorbida tendeix a enriquir-se amb aigua a l'augmentar la seva composició a la fase vapor. Per al model PRAST. A pesar que els models IAST i PRAST prediguin satisfactòriament les tendències experimentals de la composició d'aigua a la fase adsorbida respecte a la composició d'aigua de la fase vapor, sembla que el darrer model proporciona prediccions lleugerament millors, ja que inclou la contribució de la no-idealitat de la fase adsorbida en els càlculs.

Tal com es pot observar a les Figures VII.14 i VII.15, mentre que la càrrega d'aigua tendeix a augmentar amb la composició d'aigua, la càrrega d'etanol mostra la tendència contrària, en correspondència amb la tendència positiva observada per a la composició d'aigua a la fase adsorbida respecte a la de la fase vapor. Tal com s'han esmentat anteriorment, aquest caràcter hidrofílic no solament es trobaria associat a la major afinitat que mostra la zeolita NaA per a l'aigua en comparació a l'etanol, la qual es troba inclosa a la constant d'adsorció, sinó també a factors entròpics, els quals s'engloben en les càrregues màximes d'adsorció.

2.4.2. Isotermes Termodinàmiques Potencials (PTI) per a materials microporosos. Formulació i validació experimental

En aquest apartat es presenta una nova expressió general que proporciona una descripció termodinàmica del procés d'adsorció de gasos i vapors en materials **microporosos**, la qual ha estat desenvolupada a partir de les idees suggerides en el treball de *Llorens (2005)*. Aquesta isoterma es basa en una relació potencial entre l'energia lliure integral adimensional relativa a saturació, $-\Psi/RT$, i la variable $Z=1/-\ln(\Pi)$, $\Psi/RT \propto Z^{-m}$, on Π és la pressió reduïda, P/P^0 [-], θ és el grau de recobriment de la superfície [-], i m és un paràmetre estructural que caracteritza l'adsorbent. Aquesta isoterma s'ha denominat **Isoterma Termodinàmica Potential (PTI)**. En termes generals, la contribució que es presenta en aquest apartat de la memòria radica en considerar el procés d'equilibri d'adsorció en materials microporosos com a un fenomen tridimensional (3D) en lloc d'un procés clàssic bidimensional (2D). En aquest treball també s'han reescrit les isotermes de Dubinin-Astakhov i de Langmuir generalitzada segons la isoterma PTI. La primera isoterma, en virtut de la seva naturalesa 3D, sembla ésser en realitat un cas particular de la isoterma PTI, mentre que la isoterma de Langmuir generalitzada, a pesar d'ésser àmpliament utilitzada per a la descripció de l'adsorció de gasos i vapors en materials microporosos (veure per exemple l'apartat 2.4.1), solament mostra característiques de la isoterma PTI per a un petit rang de valors dels seus paràmetres.

2.4.2.1. Isotermes Termodinàmiques Potencials (PTI)

L'Eq. VII.12 constitueix l'equació fonamental desenvolupada en aquest apartat per a descriure el procés d'adsorció en materials microporosos

$$-\frac{\Psi}{RT} = \int_0^1 -\text{Ln}(\Pi) \delta\theta = \frac{G^0}{1 + k \left[\frac{1}{-\text{Ln}(\Pi)} \right]^m} = \frac{G^0}{1 + k Z^m}, \quad (\text{Eq. VII.12})$$

on la variable $Z = 1/[-\text{Ln}(\Pi)]$ pot prendre valors de 0 a infinit per a pressions de l'adsorbat entre 0 i P^0 . Cal destacar que per a una àmplia quantitat de dades experimentals d'adsorció de gasos en materials meso- i microporosos publicades a la literatura (*Jaroniec, 1995; Sahouli et al., 1996; Jaroniec et al., 1997; Wang and Li, 1997; Esquena et al., 2000; Terzyk and Gauden, 2003*) s'observa una tendència lineal amb pendent negatiu al representar $-\Psi/RT$ respecte a Z en escala doble logarítmica (veure Figura VII.7). Aquesta relació podria reflectir el caràcter fractal del procés d'adsorció en materials porosos (*Mandelbrot, 1988*). L'Eq. VII.12 és una isoterma que relaciona variables adimensionals amb tres paràmetres també adimensionals: G^0 , m i k , cadascun dels quals té un significat físic. Primerament, G^0 és l'energia lliure integral de la fase adsorbida a saturació. En segon terme, m és l'exponent que governa l'evolució de l'energia lliure integral en el decurs del procés d'adsorció i que en reflecteix el caràcter fractal. En aquest sentit, per a valors baixos de Z , l'adsorbat tendeix a ésser adsorbit en centres actius on la interacció adsorbat-adsorbent és més energètica, mentre que per a valors superiors tendeix a adsorbir-se en centres actius menys energètics. Per tant, el paràmetre m reflecteix el caràcter fractal de l'adsorbent i reflecteix la influència de la seva estructura en el procés d'adsorció. Finalment, el paràmetre k es pot associar al valor $\Pi = \Pi_k [-]$, el qual es defineix com el valor de Π que produeix una energia lliure integral d'adsorció equivalent a $G^0/2$. El valor de Π_k es relaciona amb k i m mitjançant l'Eq. VII.13

$$\Pi_k = \exp(-k^{1/m}) \quad (\text{Eq. VII.13})$$

L'Eq. VII.12 es pot reescriure emprant el paràmetre Π_k en lloc del paràmetre k mitjançant l'Eq. VII.14

$$-\frac{\Psi}{RT} = \int_0^1 -\text{Ln}(\Pi) \delta\theta = \frac{G^0}{1 + \left[\frac{\text{Ln}(\Pi_k)}{\text{Ln}(\Pi)} \right]^m} \quad (\text{Eq. VII.14})$$

En la majoria de les aplicacions pràctiques, solament es pot distingir la zona potencial de la isoterma descrita per l'Eq. VII.12 per a valors de $\Pi > 10^{-7} [-]$. En aquest cas particular, l'Eq. VII.12 es redueix a l'Eq. VII.15

$$-\frac{\Psi}{RT} = \int_0^1 -\text{Ln}(\Pi) \delta\theta = \frac{G^\circ}{k} \left[\frac{1}{-\text{Ln}(\Pi)} \right]^{-m} = \frac{G^\circ}{k} [-\text{Ln}(\Pi)]^m, \quad (\text{Eq. VII.15})$$

Segons l'Eq. VII.15, el procés d'adsorció es troba regit per dos aspectes rellevants: (1) interacció entre l'adsorbent i l'adsorbat, la qual depèn de la seva naturalesa química i (2) la distribució energètica d'aquesta interacció, la qual depèn de l'estructura física de l'adsorbent.

2.4.2.2. Caracterització de carbons actius i zeolites mitjançant la isoterma PTI

En aquest treball s'han caracteritzat una sèrie de carbons actius i zeolites comercials susceptibles d'ésser emprats en processos d'adsorció de gasos i vapors amb l'objectiu de validar l'ús de la isoterma PTI per a la caracterització de materials microporosos. Els carbons actius han estat impregnats amb una sèrie d'espècies per a millorar-ne la capacitat d'adsorbir certs gasos. Les característiques principals dels carbons actius i zeolites emprats en aquest treball es resumeixen, respectivament, a les Taules VII.10 i VII.11. Les dades experimentals per als carbons actius han estat obtingudes a partir del treball de *Llorens (2005)*, mentre que les de les zeolites han estat determinades en aquest treball. Els carbons actius i zeolites han estat caracteritzats mitjançant l'adsorció de N_2 a 77 K per al rang de pressions reduïdes de $10^{-2} - 0.99$ and $10^{-7} - 0.99$, respectivament.

Les Taules VII.12 i VII.13 motren els valors de m determinats a partir dels ajustos a dades experimentals d'adsorció de N_2 a 77 K a la isoterma TPI per als carbons actius i zeolites estudiats en aquest treball. Els detalls sobre els ajustos es poden trobar a l'annex D. Tal com es pot observar a la Taula VII.12, els valors del paràmetre m per a tots els carbons actius són similars i s'aproximen al valor de **2**, la qual cosa reforça la idea que aquest exponent inclou informació estructural associada a l'adsorbent. Tanmateix, per a les zeolites estudiades en aquest treball s'obtenen dos valors diferents de m (m_1 and m_2), essent el primer major que el segon. El primer exponent, el qual es pot determinar experimentalment a partir dels ajustos per al rang de Π $5 \times 10^{-7} - 7 \times 10^{-5}$ podria associar-se a l'estructura microporosa de les zeolites, mentre que el darrer es podria relacionar amb els mesoporus intercrystal·lins generats entre cristalls de zeolita adjacents. La Figura VII.25 mostra l'evolució observada per a l'exponent m_1 en funció de la relació molar SiO_2 / Al_2O_3 per a les zeolites estudiades. Tal com es pot observar, malgrat l'error experimental obtingut en la determinació de l'exponent m_1 per a les zeolites A i X indicades a la Taula VII.13 s'observa una tendència decreixent d'aquest exponent amb la relació molar SiO_2 / Al_2O_3 . Per tant, segons la Figura VII.25, l'adsorció de N_2 a 77 K per a $\Pi < 10^{-5}$ sembla ésser més intensa per a zeolites amb baixes relacions molars $SiO_2 / d'Al_2O_3$ amb estructura 2D (per exemple ZSM-5), mentre que tendeix a ésser més elevada per a zeolites amb relacions $SiO_2 / d'Al_2O_3$ més altes i amb estructura 3D (per exemple zeolita A).

2.5. MODELITZACIÓ DEL PROCÉS DE PERVAPORACIÓ EN MEMBRANES DE ZEOLITA NaA

2.5.1. Determinació de difusivitats MS de vapors d'aigua i etanol en partícules zeolita NaA en una microbalança i a partir de l'anàlisi de corbes de ruptura

En aquest apartat s'han determinat difusivitats superficials MS d'aigua i etanol en zeolita NaA a partir de l'augment de pes observat en una microbalança després d'exposar-se a una atmosfera amb una determinada pressió parcial d'aigua. Assumint que el llit de partícules opera en condicions diferencials i menyspreant la influència de la transferència externa de matèria i la contribució de la difusió *intercristal·lina*, la cinètica d'adsorció es pot descriure a partir de la difusió superficial a través dels porus *intracristal·lins* o zeolítics des de la superfície exterior cap al centre de les partícules zeolítiques. Amb la consideració addicional que les partícules són esfèriques segons les imatges SEM mostrades a la Figura VII.3d, el transport de matèria es pot descriure mitjançant un balanç microscòpic de matèria en coordenades esfèriques (Eq. VIII.3)

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\mathcal{D}^S(\theta)}{(1-\theta)} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right], \quad (\text{Eq. VIII.3})$$

amb el següent conjunt de condicions de contorn i inicials (Eqs. VIII.4-VIII.6)

Condicions de contorn:

$$1) \quad \forall t, r=0 \rightarrow \left. \frac{\partial \theta}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{Eq. VIII.4})$$

$$2) \quad \forall t, r=R \rightarrow \theta = \theta_{\text{eq}} \quad (\text{Eq. VIII.5})$$

Condicció inicial (IC):

$$3) \quad \forall r \neq R, t=0 \rightarrow \theta = 0 \quad (\text{Eq. VIII.6})$$

$$r=R, t=0 \rightarrow \theta = \theta_{\text{eq}} = \theta_{\text{eq}}(P_i, T)$$

A les Eqs. VIII.3-VIII.6, θ és el grau de recobriment de la superfície a cada posició de la partícula ($0 \leq \theta \leq 1$) [-], θ_{eq} és el grau de recobriment en condicions d'equilibri, la qual és funció de la temperatura i la pressió parcial de l'espècie i en l'experiment, R és el radi de la partícula [m], r és la distància des del centre de la partícula ($0 \leq r \leq R$), $\mathcal{D}^S(\theta)$ és la difusivitat superficial MS de les espècies difoses des de l'exterior a l'interior de la partícula [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], i t és el temps [s]. Els següents models s'han considerat per a les difusivitats superficials MS

$$\text{Baix confinament: } \mathcal{D}^S(\theta) = \frac{1}{z} \lambda^2 v(0) = \mathcal{D}^S(0) \quad (\text{Eq. VIII.7})$$

$$\text{Alt confinament: } \mathcal{D}^S(\theta) = \frac{1}{z} \lambda^2 v(0) \theta_v = \mathcal{D}^S(0)(1-\theta), \quad (\text{Eq. VIII.8})$$

les quals es consideren dependents amb la temperatura segons l'equació d'Arrhenius, de forma anàloga a l'Eq. I.40 (Eq. VIII.9)

$$\mathcal{D}(0)(T) = \mathcal{D}(0)(T_M) \exp \left[-\frac{E_w^S}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right) \right] \quad (\text{Eq. VIII.9})$$

on T_M és la temperatura mitja de la sèrie experimental (363.4 K) i E_w^S és l'energia d'activació aparent per a la difusió [kJ mol^{-1}] a través de les finestres que connecten les caixes α de l'estructura zeolítica (veure Figura I.3). A més, en els càlculs realitzats, el recobriment mig de cada partícula de radi R , $\bar{\theta}$, i el recobriment mig del llit de partícules de radi R , $\bar{\Theta}$ es poden calcular, respectivament, mitjançant les Eqs. VIII.10 and VIII.11

Alguns exemples dels ajustos del model a cinètiques experimentals d'adsorció d'aigua obtingudes mitjançant ambdues tècniques experimentals i per a baix i alt confinament al material zeolític es mostren a la Figura VIII.2. D'altra banda, les difusivitats superficials MS a recobriment zero per a ambdues casuístiques s'ajusten a la vegada a l'Eq. VIII.9 per a considerar la seva evolució amb la temperatura (veure Figura VIII.4). Les difusivitats obtingudes presenten la següent tendència amb la temperatura:

$$\text{Baix confinament: } \mathcal{D}(0)(T) = (1.94 \pm 0.15) 10^{-16} \exp \left[-\frac{(34 \pm 2) 1000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363.4} \right) \right]$$

$$\text{Alt confinament: } \mathcal{D}(0)(T) = (3.61 \pm 0.69) 10^{-16} \exp \left[-\frac{(20 \pm 5) 1000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363.4} \right) \right]$$

(Eqs. VIII.16 and VIII.17)

Cal ressaltar que les difusivitats superficials MS a baix confinament proporcionen menors intervals de confiança (calculats en base als ajustos de les dades representades a la Figura VIII.3 a les Eqs. VIII.7 i VIII.8) per a les energies d'activació ajustades i les difusivitats MS a recobriment zero a $T_M = 363.4$ K. D'altra banda, per a l'etanol, algunes determinacions preliminars de les difusivitats superficials MS en partícules de zeolita NaA a 423 K a partir de l'anàlisi de corbes de ruptura revelen un valor mig de $(5.99 \pm 1.41) \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ per a baix confinament. Cal destacar que aquest valor és la aproximadament la meitat que el de l'aigua a la mateixa temperatura. Aquests resultats són coherents amb les diferències en els diàmetres cinètics d'ambdues molècules (0.29 vs. 0.43 nm, respectivament).

2.5.2. Modelització del transport de matèria a través de membranes de zeolita NaA en el procés de PV

Aquest apartat mostra la modelització del procés de PV estacionària en membranes de zeolita NaA per a la deshidratació de mescles etanol/aigua mitjançant la teoria generalitzada de Stefan-Maxwell. En aquest estudi s'han emprat dades experimentals de PV estacionària obtingudes per a un conjunt de membranes internes de zeolita NaA sintetitzades al laboratori (membranes ZA1-ZA3, veure Taula VIII.2) per a la deshidratació de mescles etanol/aigua. Els paràmetres estructurals més rellevants de les membranes que s'han utilitzat en la modelització s'exposen a la Taula VIII.2.

La teoria generalitzada de Maxwell-Stefan tradicionalment aplicada per a descriure la difusió superficial en materials microporosos s'ha extès en aquest apartat per a la descripció del transport de matèria a través de les membranes de zeolita NaA. Tal com s'ha ressaltat a l'apartat 1.4.2, per a topologies de tipus caixa (3D) amb altes connectivitats (per exemple l'estructura LTA), els coeficients \mathcal{D}_{ij}^S acostumen a ésser elevats ($\mathcal{D}_{ij}^S \rightarrow \infty$), la qual cosa implica que la mobilitat de l'espècie adsorbida i no contribueixi en la mobilitat de l'espècie j . En aquest apartat, per a la pervaporació de buit de mescles etanol/aigua, s'han utilitzat els formalismes Langmuir extès i la teoria PRAST per a la modelització de l'adsorció binària d'aigua i etanol a la membrana, la qual cosa permet la determinació de difusivitats superficials MS per a ambdues espècies, \mathcal{D}_w^S and \mathcal{D}_e^S , respectivament.

Finalment, la contribució dels defectes meso- i macroporosos (“porositat intercrystal·lina”) també s'ha inclòs en la modelització emprant el mètode de caracterització que s'ha presentat a l'apartat 2.3.2. Cal remarcar que aquesta contribució és rellevant per a les espècies amb menor afinitat envers el material zeolític (etanol en aquest cas), especialment per a concentracions elevades en l'aliment líquid.

2.5.2.1. Modelització preliminar: Aproximació Langmuir extesa

A pesar que la isoterma de Langmuir extesa (Eq. I.29) constitueixi la funció matemàtica més simple per a descriure l'adsorció multicomponent, només presenta consistència termodinàmica si les espècies que s'adsorbeixen presenten la mateixa càrrega màxima d'adsorció. Tal com s'ha destacat a l'apartat 2.4.1.1, l'aigua i l'etanol no mostren realment la mateixa càrrega màxima d'adsorció per a la seva adsorció individual en zeolita A (11.4 vs. 3.5 mol kg⁻¹, respectivament), la qual cosa implica que l'adsorció binària d'ambdues espècies es trobi fortament governada per factors entròpics. Tanmateix, en una primera aproximació, la isoterma de Langmuir extesa s'ha emprat per a modelar l'adsorció binària d'aigua i etanol en zeolita NaA i no s'ha considerat la contribució dels defectes grans en el flux total. La modelització permet l'ajust de 8 paràmetres (4 per a l'aigua i 4 per a l'etanol), els quals

corresponen a energies d'activació per a la difusió superficial, difusivitats superficials MS a recobriment zero a la temperatura mitja de la sèrie experimental, entalpies d'adsorció i constants d'adsorció a la temperatura mitja. L'avantatge de l'ús d'aquesta aproximació radica en la possibilitat d'obtenir una equació matemàtica per al flux d'aigua anàloga a l'emprada en el model d'adsorció-difusió per *Shah et al. (2000)*. A la memòria es contrasta l'ús d'aquest model respecte al model de solució-difusió àmpliament emprat per a descriure el procés de pervaporació en membranes polimèriques. En aquest sentit, la Figura VIII.8 mostra l'evolució dels fluxos d'aigua i etanol a 363 K amb la força impulsora $\Delta P_i = a_{i,L} P_i^o - P_{i,V}$ utilitzada en aquest darrer model (Eq. I.50). Tal com es mostra en aquesta figura, el model de solució-difusió no prediu satisfactòriament el comportament observat de les membranes de zeolita NaA en la pervaporació de mescles etanol/aigua, ja que els fluxos experimentals no mostren una tendència lineal amb la força impulsora per a tot l'espectre de composicions estudiades. Conseqüentment, a pesar de la seva simplicitat i en contrast amb el model d'adsorció-difusió, la Figura VIII.8 confirma que aquest model no suposa una bona base per a la descripció del procés de transport de matèria en PV a través de membranes de zeolita NaA.

2.5.2.2. Model PRAST + contribució de defectes grans

A pesar que el model d'adsorció-difusió proporcioni una bona base per a la modelització del procés de deshidratació pervaporativa de mescles etanol/aigua mitjançant membranes de zeolita NaA, aquest manca de consistència termodinàmica a causa de la diferència en les càrregues màximes d'adsorció per a l'aigua i l'etanol. Amb l'objectiu d'evitar aquesta limitació, en aquest apartat s'ha presentat una versió modificada del procés d'adsorció-difusió, on es descriu l'adsorció multicomponent mitjançant la teoria PRAST, la qual s'ha manifestat com a útil per a la predicció de l'adsorció binària d'aigua i etanol en partícules de zeolita NaA a partir de l'isoterma d'adsorció individual. D'altra banda, la contribució dels defectes meso- i macroporosos en la capacitat de deshidratar mescles orgàniques per part de les membranes de zeolita NaA determinada a partir del model de caracterització presentat a l'apartat 2.3.2 també s'ha inclòs en la present descripció.

2.5.2.2.1. Modelització de l'equilibri d'adsorció binari d'aigua i etanol

Els mateixos conceptes emprats en l'apartat 2.4.2 per a la modelització de l'adsorció binària d'aigua i etanol en partícules de zeolita NaA s'extenen en aquest apartat per a descriure l'adsorció binària d'ambdues espècies en capes zeolítiques, de forma similar a l'emprada per *Kapteijn et al. (2000)* per a la modelització del transport de matèria de gasos a través de membranes de MFI. El sistema d'Eqs. VIII.54-VIII.56 (Eqs. I.30-I.32) permet l'ús de la teoria PRAST juntament amb la isoterma de Langmuir convencional per a la modelització de l'adsorció individual d'ambdues espècies.

$$P y_i = P_i^{\circ}(\Phi) \gamma_i(\Phi) x_i \quad i = w, E \quad (\text{Eqs. VIII.54})$$

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N x_i = 1$$

$$-\frac{\Phi}{RT} = \int_0^{P^{\circ}(\Phi)} \frac{q_i^{\circ}(P_i)}{P_i} \delta P_i = q_{M,i} \text{Ln}(1 + K_i P_i^{\circ}) \geq 0$$

$$\frac{1}{q^T} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{q_i^{\circ}(\Phi)} \quad [\text{kg mol}^{-1}] \quad (\text{Eq. VIII.55})$$

$$q_i = x_i q^T \quad [\text{mol kg}^{-1}] \quad (\text{Eq. VIII.56})$$

on q^T és la càrrega d'adsorció total i $q_i^{\circ}(\Phi)$ és la quantitat de l'espècie i adsorbida per al potencial de superfície Φ [J kg⁻¹]. A més, la càrrega màxima d'adsorció per a la mescla es considera com a funció de la composició de la fase adsorbida d'acord amb l'Eq. VIII.57

$$\frac{1}{q_M} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{q_{M,i}} \quad [\text{kg mol}^{-1}] \quad (\text{Eq. VIII.57})$$

2.5.2.2.2. Equacions per a la difusió superficial

Anàlogament a l'apartat anterior, la teoria generalitzada de Maxwell-Stefan (Eq. VIII.18) també s'ha aplicat en aquest apartat per a la modelització del transport de matèria a través de capes de zeolita NaA (incloent els porus zeolítics i els límits de gra) en el procés de PV per a la deshidratació de mescles etanol/aigua en absència de contribució dels coeficients D_{ij}^S en la mobilitat de les espècies adsorbides

$$D_i^S(q^T) = D_i^S(0) f(q^T), \quad (\text{Eq. VIII.65})$$

Finalment, combinant les Eqs. VIII.60 i VIII.65 s'obtenen les Eqs. VIII.66 i VIII.67 que descriuen, respectivament, la difusió superficial d'aigua i etanol en capes de zeolita NaA

$$\alpha_w = -\frac{q_w}{q_{M,w}} \frac{f(q^T) \delta P_w}{P_w \delta \eta} \quad \text{and} \quad \alpha_E = -\frac{q_E}{q_{M,E}} \frac{f(q^T) \delta P_E}{P_E \delta \eta} \quad (\text{Eqs. VIII.66-VIII.67})$$

on α_w i α_E són els fluxos adimensionals d'aigua i etanol definits segons les Eqs. VIII.26 i VIII.27, i $\eta = z / \ell_{zA}$ és la posició z adimensional en la capa zeolítica [-]. La contribució dels defectes meso- i macroporosos ("porositat intercrystal·lina") en el transport total de matèria es pot tenir en compte a partir de l'ús del mètode de caracterització presentat anteriorment a l'apartat 2.3.2. En aquest sentit, la contribució dels defectes grans s'ha restat del flux total per a obtenir la contribució del flux superficial, la qual es modela posteriorment mitjançant les Eqs. VIII.66 i VIII.67.

2.5.2.2.3. Resolució del model i ajust de dades experimentals

Les Eqs. VIII.66 i VIII.67 s'han discretitzat aproximant derivades a diferències finites, la qual cosa permet obtenir l'esquema de resolució mostrat a l'annex G per al càlcul dels fluxos superficials com a funció de la temperatura i de la composició de l'aliment. Les dades emprades en els ajustos es mostren a la Taula VIII.7 (o VII.9). Cal ressaltar que, en aquesta formulació, els constants d'adsorció s'han introduït al model, els valors de les quals corresponen als determinats experimentalment a partir de dades d'adsorció individual d'aigua i etanol en partícules de zeolita NaA (veure l'apartat 2.5.1). Per a cada experiment de PV dut a terme a una temperatura i composició d'aliment determinades, els fluxos adimensionals d'aigua i etanol, α_w and α_E [-], respectivament, s'han calculat mitjançant el conjunt d'equacions VIII.54-VIII.57 i de les equacions discretitzades VIII.66 and VIII.67. Un exemple de l'evolució de la càrrega d'adsorció al llarg de l'espessor de la capa de zeolita NaA, η [-], es mostra a la Figura VIII.9 per a ambdues espècies i per a determinats valors fixats de pressions parcials al vapor en equilibri amb l'aliment líquid i al permeat.

2.5.2.2.4. Correlacions amb dades experimentals

Els millors ajustos amb el model millorat presentat en aquest apartat s'han obtingut per a difusivitats superficials amb baix confinament with the improved model used in this section. El model prediu satisfactòriament les tendències experimentals observades per a ambdós fluxos. Els paràmetres obtinguts a partir dels ajustos es mostren a la Taula VIII.8. Les difusivitats superficials MS a recobriment zero per a l'aigua i l'etanol es descriuen, respectivament, mitjançant les Eqs. VIII.69 – VIII.70

$$D_w^S(T) = (4.02 \pm 0.26)10^{-12} \exp\left[-\frac{(34 \pm 2)1000}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.1}\right)\right] [\text{m}^2 \text{s}^{-1}] \quad (\text{Eq. VIII.69})$$

$$D_E^S(T) = (1.29 \pm 0.31)10^{-13} \exp\left[\frac{(12 \pm 5)1000}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.1}\right)\right] [\text{m}^2 \text{s}^{-1}] \quad (\text{Eq. VIII.70})$$

CONCLUSIONS

Les conclusions més importants que es deriven d'aquesta tesi doctoral s'enumeren a continuació:

1. En aquesta tesi doctoral s'han presentat nous mètodes per a la preparació en condicions reproduïbles de membranes de zeolita NaA a la superfície exterior i interior de suports tubulars d' α -alúmina i titania (rutil) mitjançant el mètode de creixement secundari

(nucleació + creixement) a partir d'un gel de síntesi i en condicions hidrotermals (capítol IV).

- 1.1. En el mateix capítol s'ha presentat un mètode de sembra de suports per filtració que permet un sembrat uniforme i continu de la superfície interior de suports mitjançant partícules de zeolita NaA subministrades en forma de suspensió. D'entre les variables operacionals del procés que s'han estudiat, el cabal del corrent de rebug, la pressió transmembranal i el pH juguen un paper més rellevant en els valors finals obtinguts de guany de sembra després de síntesi. La sembra per filtració millora la qualitat de les membranes de zeolita NaA sintetitzades en l'etapa de creixement per als mètodes experimentals que impliquen poca renovació del gel de síntesi.
 - 1.2. Els mètodes de síntesi estudiats inclouen l'estàtic en discontinu, síntesi sota l'acció d'un camp centrífug, síntesi semi-contínua i síntesi contínua. Els dos darrers mètodes permeten obtenir capes amb menor número de defectes grans (fissures i esquerdes), amb permeacions de N_2 en el rang 10^{-9} - 10^{-8} mol m^{-2} s^{-1} Pa $^{-1}$. Permeacions de N_2 d'aquest ordre de magnitud es revelen com a necessàries per a la síntesi de membranes de bona qualitat. D'altra banda, les membranes internes mostren bones prestacions per a guanys de síntesi de l'ordre 9-10 mg cm^{-2} de material zeolític mitjançant el sistema semi-contínu, la meitat del requerit per a la síntesi de membranes externes de bona qualitat.
 - 1.3. Les membranes s'han caracteritzat mitjançant permeació de gasos purs, pervaporació de mescles etanol/aigua, DRX, SEM i EDS. La Taula IV.8 resumeix les condicions de sembra i síntesi per a les membranes preparades en aquest treball que mostren millor reproduïbilitat, així com les selectivitats aigua/etanol i fluxos totals que es poden assolir. Les membranes internes preparades mitjançant el sistema continu a la superfície de suports de titania amb una etapa de sembra prèvia per raspatllat mostren la millor prestació pervaporativa per a a deshidratació de mescles etanol/aigua, ja que aquest mètode permet una renovació contínua del gel de síntesi al volum interior dels suports tubulars. Les majors selectivitats aigua/etanol obtingudes en aquest treball són >10000 amb fluxos totals de fins a 0.84 kg m^{-2} h^{-1} per a una composició de l'aliment etanol /aigua 92 : 8 a 323 K i una pressió de permeat <2 mbar. Les selectivitats obtingudes en aquest treball s'aproximen als màxims valors publicats a la literatura per a membranes planes i per a membranes tubulars externes.
2. Les membranes sintetitzades en aquest treball s'han aplicat per a la deshidratació de mescles alcohol/aigua mitjançant PV, essent el procés especialment selectiu per a alcohols de cadena llarga (capítol V). D'altra banda s'ha observat que èters simètrics com el DNPE no pervaporen significativament a través de les membranes. Segons els resultats obtinguts

en aquest capítol s'ha simulat un reactor multitubular pervaporatiu de zeolita NaA per a dur a terme la reacció d'eterificació en fase líquida d'1-pentanol per a obtenir DNPE. D'acord amb les simulacions realitzades en aquest capítol, una planta constituïda per 230 mòduls de zeolita NaA amb les característiques destacades a la Taula V.7 podria produir 50000 tm DNPE/any. El reactor de membrana permetria obtenir conversions d'1-pentanol més altes que en un reactor llit fix convencional gràcies a l'eliminació selectiva d'aigua per part de la membrana, la qual cosa contribuiria a reduir la inhibició del catalitzador. Una futura línia de recerca podria consistir en el muntatge i posta en marxa d'una planta experimental per a dur a terme reaccions d'eterificació en fase líquida mitjançant reactors de membrana de zeolita NaA.

3. Al capítol VI s'ha presentat un model matemàtic per a predir distribucions de diàmetres de porus (PSDs) en membranes asimètriques meso- i macroporoses per a aplicacions en el camp de la UF, NF i MF emprant teoria de moments, el qual s'ha validat experimentalment. En aquest capítol s'ha demostrat que es pot obtenir informació rellevant sobre els moments d'una distribució a partir de tres experiments independents: (1) Difusió Knudsen d'un gas a baixa pressió, (2) permeabilitat d'un líquid pur i (3) difusió no impedida d'un solut (per exemple un electròlit). Per al cas concret de membranes asimètriques es demostra que el darrer experiment solament proporciona informació relativa a la porositat del suport, la qual cosa implica que solament es pugui determinar un diàmetre mig, $\bar{d}_{M,2}$, de la capa activa de la membrana. L'avantatge d'aquest mètode radica en la possibilitat de caracteritzar membranes a partir de les seves propietats de permeació com a alternativa a la seva caracterització tradicional mitjançant el MWCO. D'altra banda, el mètode permet paliar les limitacions associades a la poca representativitat associada a les tècniques microscòpiques (per exemple SEM, TEM, FESEM i AFM) i permet distingir entre porus superficials i porus actius a la permeació. En aquest treball s'han caracteritzat membranes amb porus mig en el rang 2-10 nm.
4. El mètode anterior s'ha extès en el capítol VI a la caracterització de defectes intercrystal·lin grans en capes de zeolita NaA per al rang meso- i macroporós a partir d'una col·lecció d'experiments de PV realitzats per a la separació de mesclures etanol/aigua per a pressions d'aliment en el rang 1-8 bar. El mètode s'ha emprat per a la caracterització de defectes intercrystal·lins d'una col·lecció de membranes de zeolita NaA sintetitzades al nostre laboratori, per a les quals s'ha observat que una bona prestació en PV per a la deshidratació de mesclures d'alcohols implica porositats intercrystal·lines $<10^{-3}$ [-]. D'altra banda també s'ha observat que malgrat que una membrana mostri bona prestació en PV vers a la deshidratació de mesclures orgàniques, mai es pot descartar la presència d'un cert nombre de defectes meso- i macroporosos a la capa zeolítica, els quals són susceptibles de causar una reducció en la selectivitat. Un futur treball en aquesta línia podria basar-se

en la contrastació del model per a diferents membranes zeolítiques usades en PV (per exemple membranes de mordenita).

5. En el capítol VII s'ha presentat una nova expressió general a partir de la termodinàmica de solucions (3D) per a la caracterització del procés d'adsorció de gasos i vapors en materials microporosos (per exemple carbons actius i zeolites). Aquesta isoterma s'ha denominat com a *Isoterma Termodinàmica Potencial* (PTI), ja que implica una tendència potencial entre l'energia lliure integral relativa a la saturació, $-\Psi/RT$, i la variable $Z=1/-\ln(\Pi)$, on $\Pi = P/P^0$ és la pressió reduïda, θ és el grau de recobriment del material i m és un paràmetre estructural que caracteritza l'adsorbent. Segons els resultats obtinguts en aquest capítol es pot caracteritzar materials microporosos a partir de dades experimentals d'adsorció de N_2 a 77 K emprant la PTI. Cal destacar que el paràmetre m obtingut a partir dels ajustos a la PTI podria ésser útil per a la predicció del comportament dels materials envers l'adsorció de d'altres gasos i vapors (per exemple l'hydrogen).
6. En aquest mateix capítol s'ha demostrat que la isoterma de Dubinin-Astakhov, àmpliament utilitzada per a la caracterització de materials microporosos, es pot deduir com a un cas particular de la PTI. Tanmateix, la isoterma de Langmuir convencional no es pot ajustar a la PTI, la qual cosa avala la idea sostinguda en aquest capítol que el formalisme de la termodinàmica de superfícies (2D) no sembla adequat per a la caracterització del procés d'adsorció de gasos i vapors en materials microporosos. Altrament, aquesta darrera isoterma d'adsorció constitueix una eina útil per a la descripció fenomenològica de l'adsorció individual d'aigua i etanol en partícules de zeolita NaA d'acord als ajustos presentats a l'apartat VII.1. Aquest darrer formalisme es pot estendre a l'adsorció de mescles binàries mitjançant l'ús de la teoria PRAST.
7. A partir dels resultats exposats al capítol VIII es pot concloure que el formalisme Maxwell-Stefan en la seva versió millorada per a la situació de baixos confinaments a l'estructura zeolítica permet una descripció adequada de la capacitat separativa d'aigua mitjançant PV que mostren les membranes de zeolita NaA. Les difusivitats MS ajustades a grau de recobriment zero a 323 K presenten valors en el rang $2.37-4.90 \times 10^{-12}$ and $1.94 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivament, per a l'aigua i l'etanol (veure Taula VII.7), els quals són menors que els valors obtinguts amb la modelització preliminar descrita a l'apartat VIII.2.2. Els menors valors obtinguts per a les difusivitats MS a grau de recobriment zero per a l'etanol respecte a l'aigua podria explicar-se per les diferències entre els diàmetres d'ambdues molècules.
8. En aquest mateix capítol s'han determinat difusivitats MS d'aigua i etanol a partir de cinètiques d'adsorció experimentals en partícules de zeolita NaA obtingudes en la microbalança i a partir de l'anàlisi de corbes de ruptura. Els valors obtinguts per a les

difusivitat són entre 3-4 ordres de magnitud inferiors a les obtingudes a partir de la modelització del transport de matèria a través de les membranes, la qual cosa es podria explicar a partir de la contribució dels límits de gra de tamany nanoscòpic entre cristalls de zeolita NaA adjacents en el transport total de matèria a través de les membranes. Assumint que el transport de matèria a través dels límits de gra estigui governat per fenòmens de difusió superficial, la qual cosa implicaria el concurs d'aquests porus juntament amb els zeolítics en el transport total de matèria a través de les membranes de zeolita NaA. Tanmateix, ja que els límits de gra presenten major tamany que les finestres que comuniquen les caixes α de la zeolita NaA, el procés de difusió a través dels primers es trobaria menys impedida, és a dir podrien comportar-se com a camins ràpids a causa de l'anisotropia de les capes zeolítiques (veure Figura VIII.14). En última instància, aquesta anisotropia seria responsable dels majors valors aparentment observats per a les difusivitats superficials MS.