

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
**FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral  
para la obtención del Grado académico de:

Doctor en Química

Título de la Tesis:

**Isomerización de xilenos en reactores de membrana:  
Síntesis y evaluación de membranas  
compuestas tipo MFI**

Lic. Ana María Tarditi

Desarrollada en el Área de Fisicoquímica- INCAPE (FIQ, UNL-CONICET)

Director de tesis: Prof. Eduardo A. Lombardo

Co-Director de tesis: Dr. Gabriel I. Horowitz (CTA, REPSOL-YPF)

Miembros del jurado:

Dr. José Marchese

Dr. Oscar A. de Sanctis Ahumada

Dr. Roberto Román Koropecski

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a todas las personas que colaboraron para que esta tesis pudiera realizarse. Muy especialmente a mi director Ing. Eduardo Lombardo por brindarme siempre su apoyo a lo largo de estos años y a mi co-director Dr. Gabriel Ignacio Horowitz por los aportes realizados.

A mis compañeros del departamento de Fisicoquímica por la permanente colaboración y valiosos aportes de ideas, pero sobre todo por su amistad. Especialmente a Silvia Irusta por los aportes y apreciable colaboración realizados en los inicios de esta tesis.

A CONICET y a la Fundación REPSOL-YPF por brindarme la posibilidad de realizar esta tesis.

Ana María Tarditi

## Resumen

La preocupación por el medio ambiente y el ahorro de energía ha incentivado el estudio de nuevas tecnologías de separación, dado que las operaciones convencionales suelen demandar gran cantidad de energía y elevados costos. La separación de *p*-xileno de una mezcla de sus isómeros (*m*- y *o*-xileno) es un proceso de elevado consumo energético. La separación de los isómeros es realizada generalmente por destilación, para separar el *o*-xileno y por adsorción o cristalización para extraer *m*-xileno. Teniendo en cuenta la demanda creciente de *p*-xileno a nivel industrial, el cual es ampliamente utilizado en la industria de los plásticos y textil, la aplicación de nuevas tecnologías como la separación con membrana se torna más interesante. Las membranas de zeolita se presentan como una alternativa promisoría considerando la elevada estabilidad térmica y química de estos materiales.

Dentro de los diferentes tipos de estructuras la zeolita tipo MFI (silicalita y ZSM-5), considerando las dimensiones de sus canales, se perfila como la alternativa óptima para este proceso. Con este fin se sintetizaron membranas de silicalita y ZSM-5 sobre soportes tubulares de acero inoxidable considerando la mejor adaptabilidad de este tipo de soportes a reactores industriales. Para poder conocer la composición, estructura y comportamiento funcional de las membranas, las mismas fueron caracterizadas por diferentes técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de rayos X con sonda de electrones (EPMA), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), medidas de permeación de nitrógeno y xilenos (isómeros puros y mezcla ternaria) en un rango de temperatura entre 150 y 400 °C.

Todas las membranas estudiadas fueron selectivas a *p*-xileno, presentando diferente comportamiento con la temperatura. De las membranas sintetizadas en esta tesis, las que presentaron resultados más promisorios considerando tanto el flujo de permeación de *p*-xileno como la separación selectiva (en mezcla ternaria), fueron las membranas de ZSM-5 cuando se las compara con las de silicalita. Analizando el comportamiento de los flujos de permeación con la temperatura y la diferencia de presión a través de las membranas, pudo comprobarse que el mecanismo de permeación no sólo está controlado por la distinta difusividad de los isómeros, sino también por sus diferentes grados de adsorción en la zeolita. De las

experiencias de perporosimetría realizadas y de permeación de nitrógeno se determinó la baja contribución al flujo total de los espacios intercristalinos y fisuras (< 8 %).

Considerando el efecto de la adsorción en las propiedades permoselectivas de las membranas es de esperar que la presencia de diferentes cationes (alcalinos y alcalinos térreos) en la red zeolítica modifique las propiedades de permeación, teniendo en cuenta la distinta interacción entre la zeolita y la especie que permea. Analizando el efecto del catione (Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) se concluyó que la membrana Ba-ZSM-5 fue la que mejores resultados presentó, observándose que el flujo de permeación de *p*-xileno decrece en el orden: Na-ZSM-5 > Ba-ZSM-5 > Sr-ZSM-5 > Cs-ZSM-5, mientras que para el flujo de permeación de *m*- y *o*-xileno la tendencia es: Na-ZSM-5 > Sr-ZSM-5 > Ba-ZSM-5 > Cs-ZSM-5. La singular dependencia del flujo de permeación de *p*-xileno con la temperatura fue atribuida a una mayor adsorción de éste en la zeolita intercambiada con bario. Esto se debería a un aumento de la interacción sorbato-sorbente controlada por la ubicación de los cationes en los sitios intercambio preferenciales.

Las membranas de ZSM-5 sintetizadas en esta tesis presentaron buena estabilidad térmica a una temperatura de 400 °C, siendo la de Na-ZSM-5 con relación Si/Al ~ 100 estable luego de 1000 h en flujo de xilenos hasta 400 °C. La incipiente penetración de la película de zeolita en los poros del soporte metálico le brindó una mayor adherencia, obteniéndose así una mayor resistencia térmica y mecánica de la membrana compuesta. El método de síntesis seleccionado (crecimiento secundario), permitió obtener membranas de buena calidad y alta reproducibilidad, como fue evidenciado en la síntesis de más de diez membranas de ZSM-5 con relaciones de Si/Al ~14 y de ~100.

Con la incorporación de una membrana de Ba-ZSM-5 al reactor de isomerización de xilenos alimentando una mezcla ternaria con igual composición de isómeros que la que se alimenta a un reactor industrial, se obtuvo un incremento en la producción de *p*-xileno de 22,4 % cuando se la comparara con el reactor de lecho fijo (catalizador Pt/silica-alúmina diluido en cuarzo, temperatura = 370 °C).

# Índice general

## CAPITULO 1

Introducción.....	2
1.1. Xilenos.....	3
1.1.1 Propiedades y usos.....	3
1.1.2. Proceso de obtención de xilenos a nivel industrial.....	5
<i>Tecnología UOP</i> .....	5
<i>Tecnología Exxon-Móvil</i> .....	5
1.1.3. Termodinámica y cinética de isomerización de xilenos.....	6
<i>Termodinámica</i> .....	6
<i>Cinética</i> .....	7
1.2. Zeolitas.....	9
1.2.1. Estructura, química y nomenclatura.....	9
1.2.2. Síntesis convencional de zeolitas.....	12
1.3. Membranas.....	15
1.3.1. Definición y clasificación.....	15
1.3.2. Mecanismos de transporte a través de membranas porosas.....	18
<i>Transporte en fase gas</i> .....	18
<i>Difusión superficial</i> .....	20
1.3.3. Sistemas multicomponentes: separación con membranas de zeolita.....	21
1.3.4. Soportes y módulos de membrana.....	21
1.3.5. Características y desarrollo de membranas de zeolita.....	22
1.3.6. Métodos para la preparación de membranas de zeolita.....	25
<i>Síntesis en fase líquida</i> .....	25
<i>Deposición por vapor</i> .....	25
<i>Crecimiento secundario</i> .....	26
<i>Otros métodos de síntesis</i> .....	26
1.3.7. Factores que afectan la calidad de las membranas.....	27
<i>Pretratamiento del soporte</i> .....	27
<i>Espacios intercristalinos</i> .....	28
<i>Orientación del film</i> .....	29

1.3.8. Reproducibilidad y estabilidad de las membranas.....	31
<i>Sellado de las membranas</i> .....	32
1.4. Reactores de membrana.....	33
1.4.1. Reactores de membranas de zeolitas.....	33
1.5. Separación de isómeros de xileno con membranas tipo MFI.....	35
<i>Reactores de membrana</i> .....	41
1.6. Objetivos.....	43
1.6.1. Objetivo general.....	43
1.6.2. Objetivos específicos.....	43
1.7. Bibliografía.....	45

## **CAPITULO 2**

Metodología experimental.....	52
2.1. Síntesis de membranas.....	52
2.1.1. Materiales.....	52
<i>Soportes metálico</i> .....	52
<i>Reactivos utilizados</i> .....	53
2.1.2. Síntesis de membranas de silicalita.....	54
2.1.3. Síntesis de nanocristales de silicalita.....	57
2.1.4. Cubrimiento del soporte con nanocristales de silicalita.....	58
2.1.5. Síntesis hidrotérmica directa.....	58
2.1.6. Eliminación del agente estructurante.....	59
2.1.7. Síntesis de membranas de ZSM-5.....	60
2.1.8 Intercambio iónico de las membranas de ZSM-5.....	60
2.2. Caracterización de las membrana.....	61
2.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	61
<i>Preparación de las muestras</i> .....	62
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	62
<i>Preparación de las muestras</i> .....	63
2.2.3. Microanálisis de rayos X con sonda de electrones (EPMA).....	64
<i>Preparación de las muestras</i> .....	64
2.2.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	64
<i>Preparación de las muestras</i> .....	66

2.2.5. Análisis Químico por absorción atómica.....	66
2.2.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	66
2.2.7. Análisis de tamaño de partícula por difracción láser (LPSA).....	67
2.3. Medidas de permeación.....	67
2.3.1. Permeación de N <sub>2</sub> .....	67
<i>Error experimental</i> .....	69
2.3.1.1. Perporosimetría.....	69
2.3.2. Medidas de permeación de isómeros de xileno.....	69
<i>Error experimental</i> .....	72
2.4. Reacción de isomerización de xilenos.....	73
<i>Catalizador utilizado y condiciones de reacción</i> .....	73
<i>Pretratamiento del catalizador</i> .....	74
<i>Rendimiento y selectividad</i> .....	74
2.5. Bibliografía.....	76

### **CAPITULO 3**

Membranas compuestas de silicalita y ZSM-5.....	78
3.1. Caracterización de soportes de acero inoxidable 316 L.....	79
3.1.1. Caracterización microestructural.....	79
3.1.2. Permeación característica del soporte.....	81
3.2. Caracterización de los polvos de zeolita obtenidos.....	82
3.2.1. Difracción de rayos X.....	82
3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	83
3.2.3. Eliminación del agente estructurante.....	84
3.3. Caracterización de las semillas de silicalita.....	86
<i>Determinación del tamaño de partícula</i> .....	86
3.4. Caracterización fisicoquímica de las membranas.....	87
3.4.1. Difracción de rayos X.....	87
3.4.2. Morfología y composición de las membranas, (SEM-EPMA).....	89
3.4.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	94
3.5. Mecanismo de permeación a través de las membranas.....	95
3.5.1. Permeación de xilenos.....	98
3.5.1.1. Efecto de la temperatura.....	98

3.5.1.2. Efecto de la diferencia de presión a través de las membranas.....	101
3.5.1.3. Contribución de defectos o espacios intercrystalinos.....	107
3.5.2. Transporte de isómeros de xileno a través de membranas tipo MFI.....	110
3.6. Bibliografía.....	112

#### **CAPITULO 4**

Membranas de zeolita ZSM-5 : “Efecto del contraion”.....	115
4.1. Caracterización fisicoquímica de las membranas.....	117
4.1.1. Difracción de rayos X.....	117
4.1.2. Análisis químico de las muestras de zeolita.....	118
4.1.3. Caracterización morfológica de las membranas (SEM-EPMA).....	119
4.2. Medidas de permeación.....	121
4.2.1. Permeación de N <sub>2</sub> .....	121
4.2.2. Permeación de xilenos.....	121
4.2.2.1. Efecto de la temperatura.....	121
4.2.2.2. Efecto de la diferencia de presión a través de la membrana.....	128
4.3. Efecto del catión intercambiado en las propiedades de transporte.....	130
<i>Localización de p-, m- y o-xileno en zeolita tipo MFI.....</i>	136
<i>Sitios de intercambio preferenciales.....</i>	139
<i>Selectividad preferencial dependiendo de la interacción xileno-zeolita.....</i>	141
4.4. Bibliografía.....	143

#### **CAPITULO 5**

Estabilidad térmica y reproducibilidad de las membranas.....	146
5.1. Estabilidad térmica de las membranas.....	147
5.1.1. Experiencias de permeación a temperatura elevada.....	147
5.1.2. Crecimiento de la película de zeolita en la estructura porosa del soporte.....	150
5.1.3. Adherencia de la película de zeolita a la superficie del soporte metálico.....	152
5.1.4. Estabilidad de las membranas intercambiadas.....	156
5.1.5. Estabilidad térmica en condiciones de reacción.....	157
5.2. Reproducibilidad.....	158
5.3. Bibliografía.....	164

## **CAPITULO 6**

Isomerización de xilenos en un reactor de membrana.....	166
6.1. Isomerización de <i>m</i> -xileno en lecho fijo.....	167
6.2. Reacción de isomerización en un reactor de membrana.....	170
6.2.1. Isomerización de xilenos incorporando una membrana Na-ZSM-5.....	170
<i>Efecto de la velocidad espacial (WHSV)</i> .....	171
6.2.2. Isomerización de xilenos incorporando una membrana Ba-ZSM-5.....	173
6.2.2.1. <i>Reacción de isomerización de m-xileno</i> .....	174
6.2.2.1. <i>Reacción de isomerización: mezcla binaria</i> .....	175
<i>Efecto de la temperatura</i> .....	175
6.2.2.2. <i>Reacción de isomerización: mezcla ternaria</i> .....	177
<i>Efecto de la temperatura</i> .....	177
6.3. Comparación de las membranas Na-ZSM-5 y Ba-ZSM-5.....	180
6.4. Comparación con la literatura.....	182
6.5. Modelado de un reactor industrial con la incorporación de una membrana.....	184
6.6. Bibliografía.....	189

## **CAPITULO 7**

Conclusiones.....	191
Actividades futuras.....	195

# CAPÍTULO 1

---

Introducción

## Introducción

En este capítulo hablaremos primeramente sobre la forma de obtención industrial de los xilenos y las características estructurales de diversas zeolitas. Luego nos referiremos a los diferentes tipos de membranas y a su aplicación en reactores, para continuar con la presentación del estado del arte en lo que se refiere a la aplicación de estos materiales a la separación de xilenos. Finalmente, se plantearán los objetivos generales y específicos de esta Tesis.

La preocupación por el medio ambiente y el ahorro de energía ha incentivado el estudio de nuevas tecnologías de separación, ya que las operaciones convencionales suelen ser costosas y demandar gran cantidad de energía. La producción de *p*-xileno es uno de los procesos en los que se utiliza mucha energía en las etapas de separación y purificación. Es por eso que, tanto organismos estatales, entre los que se cuenta el departamento de energía de Estados Unidos, como empresas privadas como Amoco Chemical Company, apoyan la investigación en el desarrollo de membranas microporosas para separar *p*-xileno de una mezcla de compuestos de  $C_8$ . Las tecnologías más comunes para llevar a cabo la purificación de los isómeros es la separación de *o*-xileno por destilación y de *m*-xileno por cristalización o adsorción siendo la principal desventaja de estos procesos el alto consumo energético. La utilización de membranas para la separación de *p*-xileno podría tener gran impacto no sólo económico sino también ambiental.

Existen muchos materiales para preparar membranas microporosas que permiten mecanismos de transporte (adsorción-difusión y tamizado molecular) que pueden lograr separaciones efectivas. Entre estos materiales está la sílice, carbón microporoso, alúmina, etc. Pero son las zeolitas los materiales microporosos que más esperanzas e interés despiertan en la actualidad para ser conformadas como membranas, no sólo por su estructura regular, sino también por su resistencia química y su estabilidad térmica. Presentan además la ventaja de poder ser modificadas por las técnicas habituales de deposición química y física: intercambio iónico, impregnación, etc., lo que daría lugar a películas más selectivas para la separación de mezclas. El creciente número de trabajos publicados concernientes a la síntesis y aplicaciones de membranas de zeolitas pone de manifiesto el gran interés en este tipo de materiales [1, 2]. Es por esto que este tipo de tecnología se presenta como una de las áreas emergentes y de

gran interés actual, siendo necesario el desarrollo de procesos de síntesis para la obtención de membranas selectivas, de elevada permeabilidad y reproducibles.

## 1.1. Xilenos

### 1.1.1 Propiedades y usos

El dimetilbenceno denominado comúnmente xileno o xilol es un hidrocarburo aromático derivado del petróleo. Presenta de acuerdo a la ubicación de los dos grupos metilo tres isómeros estructurales: *para*-xileno, *meta*-xileno y *orto*-xileno abreviados *p*-, *m*- y *o*-xileno, respectivamente. La fórmula molecular es  $C_8H_{10}$ , más específicamente  $C_6H_4(CH_3)_2$ , con un peso molecular de 106,16. En la Tabla 1.1 se presentan algunas propiedades físicas de estos compuestos.

Industrialmente los xilenos son producidos a partir del petróleo, encontrándose dentro del corte de naftas de entre 70 y 140 °C. Los isómeros se obtienen a partir del proceso de reformado catalítico de naftas, de donde se derivan hacia la planta de isomerización. Usualmente en la corriente de alimentación se encuentran también otros compuestos como etilbenceno (EB), otro isómero  $C_8H_{10}$ . Comercialmente se trabaja en sistemas gaseosos utilizando como gas de arrastre hidrógeno y la reacción se da a temperaturas de entre 350 y 450 °C y aproximadamente 7 atm. El proceso de isomerización es catalizado por ácidos tanto en fase líquida como vapor, combinando etapas de separación y purificación de forma tal de obtener los diferentes isómeros por separado.

**Tabla 1.1.** Propiedades físicas de los isómeros de xileno.

Isómero	$T_B$ (°C) <sup>a</sup>	$T_F$ (°C) <sup>b</sup>	Densidad (g ml <sup>-1</sup> )	$d_c$ (nm)
<i>p</i> -xileno	138,3	13	0,86	0,58
<i>m</i> -xileno	139,1	-48	0,86	0,68
<i>o</i> -xileno	144,4	-25	0,88	0,68

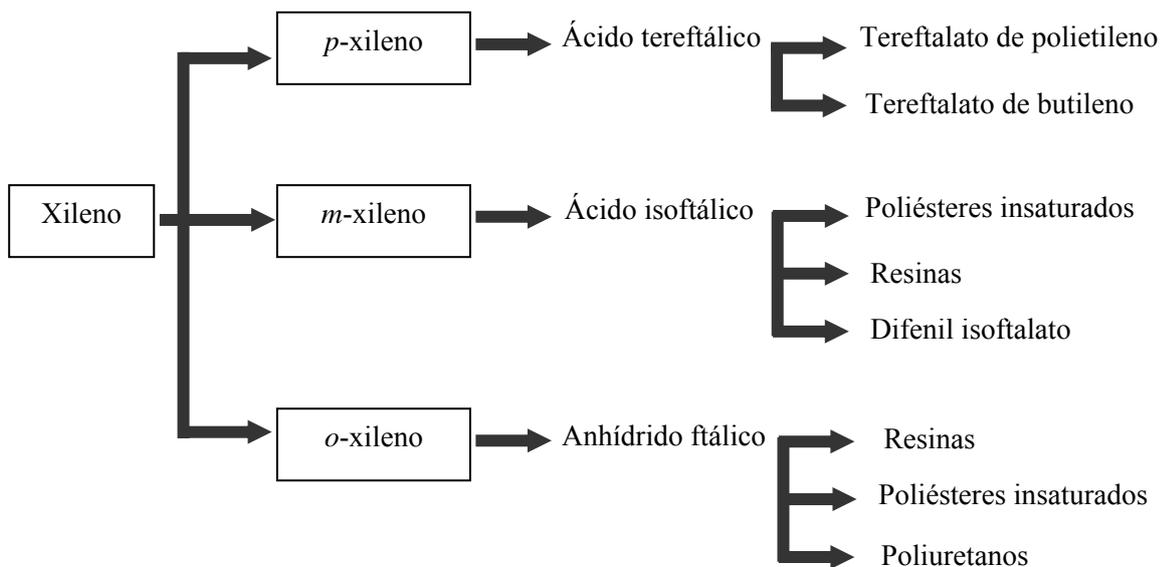
<sup>a</sup>  $T_B$ : Temperatura de ebullición

<sup>b</sup>  $T_F$ : Temperatura de fusión,

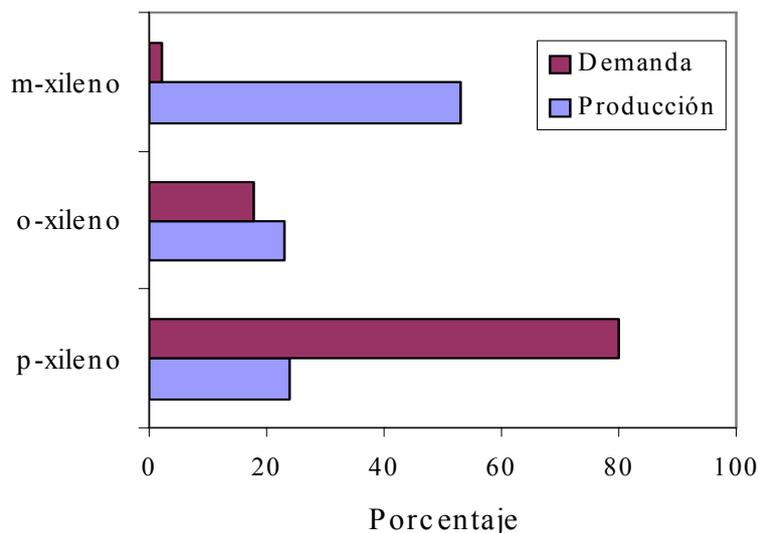
<sup>c</sup>  $d_c$ : diámetro cinético medio

De los tres isómeros el de mayor valor comercial es el *p*-xileno (80 % de la demanda total de xilenos). Entre otras cosas es utilizado para la producción de ácido tereftálico (TPA), y dimetiltereftalato (DMT), siendo la principal aplicación de estos compuestos la producción de tereftalato de polietileno, usado principalmente en la industria textil. Sin embargo, otras aplicaciones como la fabricación de poliésteres insaturados y el tereftalato de polibutileno (PBT), están adquiriendo cada vez mayor importancia en la industria de los plásticos. El segundo isómero más importante es *o*-xileno el cual es utilizado principalmente para la producción de plastificantes. En la Figura 1.1 se resumen las principales aplicaciones de los tres isómeros. La isomerización de xilenos es usada para ajustar los volúmenes de producción de los isómeros por separado, a la demanda de cada uno de ellos [3].

Debido a la demanda creciente de *p*-xileno a nivel industrial es cada vez más importante la separación de éste a los efectos de adquirir la pureza necesaria para la obtención de los productos mencionados anteriormente. La separación de los isómeros es realizada generalmente por procesos como destilación, por el cual se separa de *o*-xileno y por adsorción o también por procesos de cristalización se separa de *m*-xileno. Estos son procesos que demandan mucha energía por lo que la separación por medio de membranas es una tecnología que se presenta favorable, tanto energética como económicamente para la purificación de *p*-xileno. En la Figura 1.2 se presentan los valores porcentuales de producción y demanda de cada uno de los isómeros a nivel mundial [4].



**Figura 1.1.** Productos derivados de los xilenos [3].



**Figura 1.2.** Producción y demanda de isómeros de xilenos a nivel mundial [4].

### 1.1.2. Procesos de obtención de xilenos a nivel industrial

Como se dijo anteriormente, los xilenos se obtienen desde el proceso de reformado catalítico de naftas, de donde se derivan hacia la planta de isomerización, combinándose con procesos de separación y purificación. Empresas tales como Amoco Chemical Company, UOP y Exxon Móbil ofrecen diferentes tecnologías.

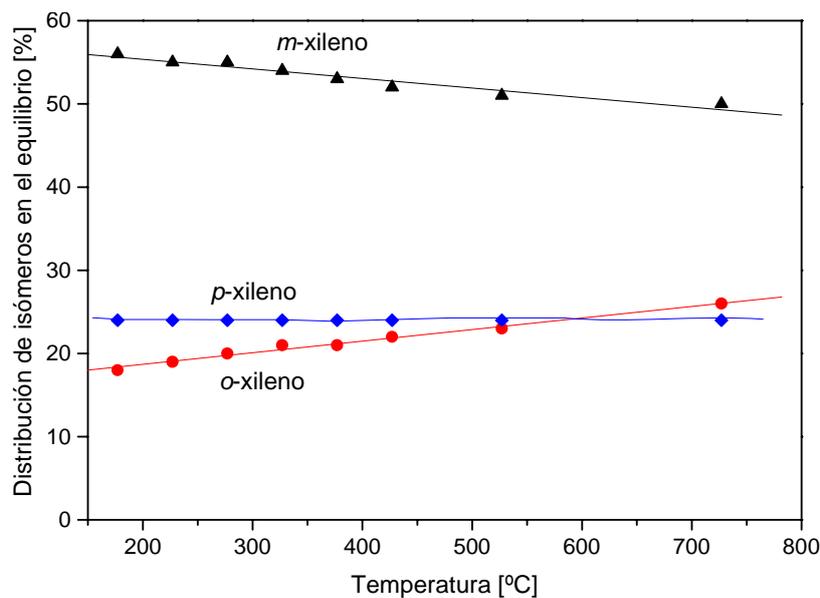
**Tecnología UOP:** La empresa UOP provee la tecnología para la isomerización y recuperación de xilenos según el proceso combinado Isomar y Parex [5]. En la unidad donde se produce el proceso Parex, se realiza la recuperación del isómero deseado. En el caso en que se desee recuperar *p*-xileno se introduce el corte que contiene los tres isómeros y etilbenceno extrayéndose preferencialmente *p*-xileno. El resto de los compuestos que se obtienen en esta etapa, casi desprovistos de *p*-xileno, se envía a la unidad Isomar que consta de un reactor de lecho fijo con un catalizador de platino soportado sobre aluminosilicato. Actualmente se utiliza un catalizador de Pt/zeolita, el cual presenta mayor selectividad hacia *p*-xileno. Este proceso reestablece la distribución de equilibrio para los isómeros, creando una cantidad adicional de *p*-xileno de la mezcla de *o*- y *m*-xileno reciclada. La salida del proceso Isomar retorna a la unidad Parex.

**Tecnología Exxon-Móbil:** La empresa Exxon-Móbil ofrece dos procesos de isomerización de xilenos muy selectivos: Xymax y Advanced MHAI [6]. Se basan en la maximización de la conversión de etilbenceno, y la minimización de pérdidas de xilenos. El proceso Advanced MHAI es utilizado cuando la operación se lleva a cabo a bajas temperaturas y el *p*-xileno es separado por cristalización. El proceso XyMax es empleado para condiciones de mayor

temperatura de trabajo, y cuando la separación de *p*-xileno se efectúa mediante operaciones de adsorción. Esta empresa ofrece catalizadores de tipo zeolíticos para la isomerización. Una tecnología más reciente que se está ofreciendo es el proceso XyMax(SM)-2 el cual permite operar en un amplio rango de temperaturas y presiones.

### 1.1.3. Termodinámica y cinética de isomerización de xilenos.

**Termodinámica.** La reacción de isomerización de xilenos es limitada termodinámicamente; diferentes autores estudiaron la distribución de xilenos en el equilibrio termodinámico. Chirico et al. [7-11], publicaron una serie de cinco trabajos relacionados con las propiedades termodinámicas de los xilenos. En el último de ellos realizaron un estudio del equilibrio en la reacción de isomerización, en el cual los autores realizaron el cálculo de la distribución de productos en el equilibrio termodinámico en presencia y ausencia de etilbenceno, en un rango de temperatura de entre 200 y 900 °C, observando que las relaciones p/o y p/m no se modifican con la presencia de etilbenceno.



**Figura 1.3.** Distribución molar de equilibrio para los isómeros de xileno como función de la temperatura, en ausencia de etilbenceno [11].

De la distribución porcentual en función de la temperatura (Figura 1.3) se concluye que la concentración de *p*-xileno en el equilibrio se ve poco modificada, en el rango de (200 a 600 °C), la débil dependencia con la temperatura produce una suave disminución de la relación

*p/o*. Los datos de la Figura 1.3 fueron comparados con los obtenidos experimentalmente por otros autores [12,13], y están en concordancia con los publicados por Amelse et al. [12].

**Cinética.** Los catalizadores empleados para esta reacción son principalmente de tres tipos:

- tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro
- silica-alúmina, silica-magnesia, silica-alúmina-zirconia
- zeolitas.

Hanson et al. [14], estudiaron la reacción de isomerización sobre catalizadores de silica-alúmina en fase vapor utilizando una mezcla de los tres isómeros y etilbenceno en un rango de temperaturas de entre 357 y 468 °C y presiones manométricas entre 0 y 6.7 atm. Ellos observaron que *m*-xileno isomeriza reversiblemente hacia *o*-xileno y *p*-xileno, pero la interconversión entre los dos últimos no ocurre. Las principales reacciones laterales que ocurren en estas condiciones son la desproporción de xilenos a tolueno y trimetilbenceno, siendo la cantidad de tolueno detectada menor al 1%, y la isomerización de xilenos a etilbenceno despreciable. La cinética de isomerización es de primer orden y puede ser descrita por el modelo de reacción en un solo sitio. Realizando estudios de isomerización de *p*- y *o*-xileno observaron que se produce *m*-xileno, siendo despreciable la formación de los otros isómeros. En cambio cuando se realizó la isomerización de *m*-xileno se produce *p*-y *o*-xileno en proporciones similares en todo el rango de velocidades espaciales analizado.

Corma y Cortés [15-18], han realizado un extenso trabajo con catalizadores de níquel soportados en silica-alúmina determinando el mecanismo de reacción. A partir de sus resultados ellos también proponen un mecanismo lineal, en lugar de uno triangular:



Para verificar el mecanismo de reacción propuesto y dilucidar si los isómeros se forman por transalquilación o por corrimientos 1,2 de los grupos metilos, realizaron un estudio isotópico utilizando *p*-xileno deuterado, y también estudios teóricos de cálculos de orbitales moleculares, con la aproximación de “valence shell”, para describir la forma en que se producen los corrimientos de los grupos metilo. Con estas herramientas pudieron verificar que la reacción de isomerización de xilenos en estos catalizadores se produce a través de un mecanismo lineal que ocurre vía corrimiento 1,2 de grupo metilo.

En zeolitas de poros de tamaño intermedio como la ZSM-5 en su forma protónica se demostró que esta reacción ocurre por un proceso rápido y reversible de protonación del anillo aromático, seguida por un corrimiento intramolecular del grupo metilo 1,2 [19,20]. Capellazzo et al. [21], estudiaron la isomerización en fase líquida catalizada por H-ZSM-5 a temperaturas entre 250 y 300 °C. Collins et al. [22] estudiaron la cinética de isomerización utilizando como catalizador zeolita tipo LaY, y observaron que la interconversión de *p*-xileno a *o*-xileno es despreciable, por lo que es coincidente con el mecanismo lineal propuesto. Hopper y Shiguemura [23] utilizaron como catalizador H-mordenita para la reacción de isomerización en fase líquida proponiendo como mecanismo de reacción válido el triangular (ecuación 2):



Sin embargo, los valores estimados en las constantes de velocidad de las reacciones orto-para son considerablemente menores que las demás reacciones por lo que el camino que prevalece es el lineal (ecuación 1).

Lanewala et al. [24] sugieren la presencia de reacciones de transalquilación como parte del mecanismo de isomerización. Para la zeolita H-ZSM-5 se produce un efecto selectivo de forma hacia *p*-xileno que ocurre inmediatamente a bajas conversiones partiendo tanto de *m*-xileno como de *o*-xileno. Estos proponen que este comportamiento es debido a limitaciones en el transporte de las moléculas de xilenos en los canales de la zeolita. La isomerización de xilenos ocurre via un mecanismo de transalquilación en el cual participan intermediarios tipo difenil-alcanos. Morin et al. [25] utilizando como catalizador zeolita HY, a 350°C proponiendo un mecanismo bimolecular que incluye dos pasos sucesivos: desproporción de *m*-xileno seguida por transalquilación de trimetilbenceno y *m*-xileno en una mezcla de xilenos y trimetilbenceno. Siendo el paso de transalquilación más lento que el de desproporción de *m*-xileno.

La selectividad observada en la reacción de isomerización depende de las condiciones del proceso, en donde grandes tiempos de residencia y elevada temperatura facilitan la reacción hasta obtener la distribución de equilibrio termodinámico.

## 1.2. Zeolitas

### 1.2.1. Estructura, nomenclatura y química

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos ampliamente utilizados como catalizadores, adsorbentes, intercambiadores iónicos, etc. que consisten en unidades tetraédricas de  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  y  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  unidos entre sí por átomos de oxígeno formando una red tridimensional [26]. La fórmula general de las zeolitas puede ser expresada como:



Donde: M es un catión intercambiable de valencia n, w es el número de moléculas de agua, y/x es la relación Si/Al.

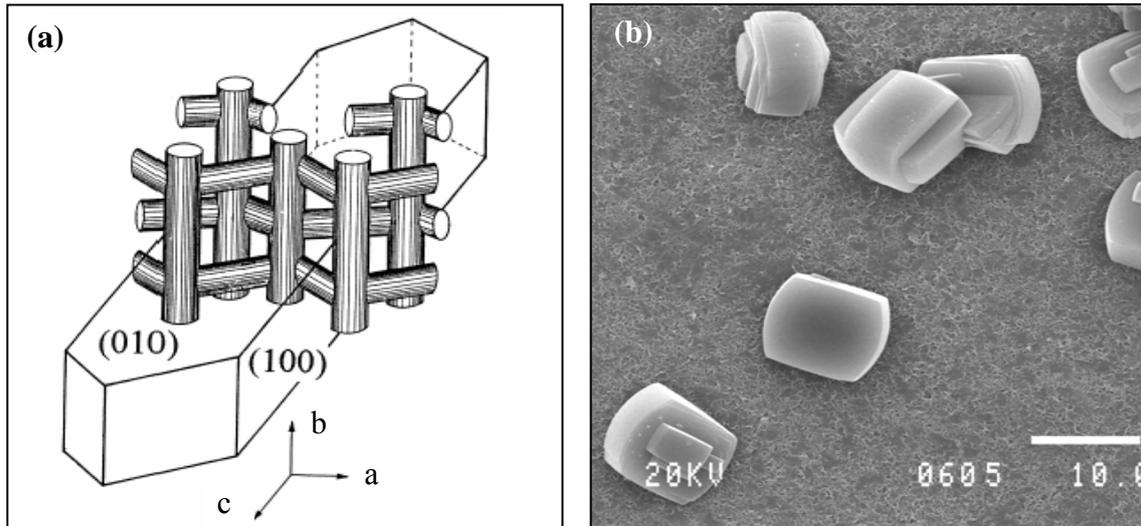
Las zeolitas se obtienen en forma de cristales de pequeños tamaños usualmente entre 1 y 5  $\mu\text{m}$  y poseen una elevada superficie interna después de ser deshidratados. La densidad de las zeolitas depende de la apertura de su estructura tridimensional así como de la presencia de iones pesados, en general la densidad es baja, entre 1,9 y 2,3  $\text{g cm}^{-3}$ . En cuanto a la dureza, suele estar entre 4 y 5 de la escala de Mohr. Las zeolitas exhiben conductividad iónica debido a que poseen en su estructura cationes móviles. Este hecho es de gran importancia ya que permite que por intercambio iónico se pueda modificar la composición variando así sus propiedades químicas. Estos materiales poseen alta estabilidad térmica la cual es mayor cuanto menor es el contenido de aluminio. También se caracterizan por su elevada estabilidad hidrotérmica ya que mantienen su estructura en presencia de vapor de agua. Por otro lado, los ácidos fuertes pueden descomponer las zeolitas si éstas poseen alto contenido de aluminio y las bases fuertes pueden producir cambios en las estructuras de las mismas. También pueden ser modificadas por sustitución isomórfica de Si o Al incorporando en la estructura otros átomos como Ti, Fe, Ba, B, P, Ge, etc. La sustitución de aluminio en la red zeolítica produce una deficiencia en la carga eléctrica que es neutralizada por la presencia de un catión adicional (generalmente un metal alcalino ó alcalino térreo).

Hasta la actualidad son conocidas alrededor de 161 estructuras diferentes de zeolitas [27], de las cuales las más utilizadas en investigación y a nivel industrial son las estructuras MFI, Mordenita, A y faujasita (X e Y). Cada tipo de zeolita tiene asignado un código de tres letras teniendo en cuenta lo establecido por la Comisión de Nomenclatura de zeolitas de la

IUPAC (1978). Las diferentes tipos de zeolitas difieren en el diámetro y forma de poros y la manera en que estos están interconectados. En la Tabla 1.2 se resumen las características de las estructuras zeolíticas más conocidas. Teniendo en cuenta los diámetros de poro de los diferentes tipos de estructura puede observarse que la que presenta dimensiones similares al diámetro cinético de *p*-xileno (isómero que se desea separar selectivamente) es la estructura MFI. En la Figura 1.4 se presenta la estructura porosa de esta zeolita y los diferentes planos en un cristal de zeolita MFI (a) y una micrografía de cristales de la misma (b).

**Tabla 1.2.** Características estructurales de diferentes zeolitas [27].

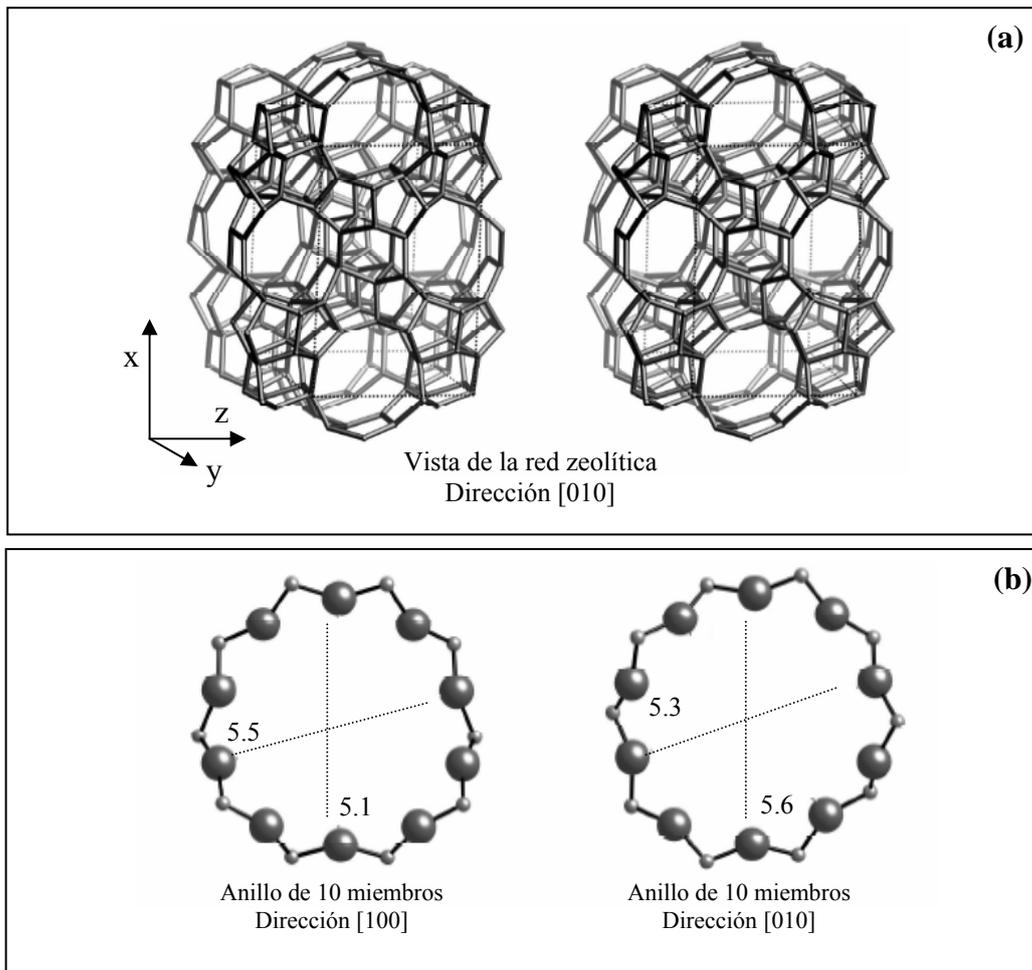
Zeolita	Número de átomos por anillo	Apertura de poro (Å)	D <sub>s</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
Erionite	8	3,6 x 5.1	1,51
ZSM-5	10	5,1 x 5.6 5,4 x 5.4	1,79
ZSM-11	10	5,3 x 5.4	1,79
ZSM-23	10	4,5 x 5.2	-
Ferrierita	10	4,2 x 5.4	1,76
	8	3,5 x 4.8	-
MCM-22	12	7,1	-
	10		
Mordenita	12	6,5 x 7.0	1,70
	8	2,6 x 5.7	-
ZSM-12	12	5,5 x 5.9	-
Beta	12	7,6 x 6.4	-
Faujasita (X, Y)	12	7,4 x 7.4 7,4 x 6.5	1,27



**Figura 1.4.** (a) Estructura de la zeolita MFI. Pueden observarse los canales rectos (dirección b) y los canales sinusoidales (dirección c), (b) Micrografía de cristales.

De la estructura tipo MFI son conocidas sus dos formas silicalita (que no contiene aluminio) y ZSM-5 que sí lo contiene. Esta estructura puede ser sintetizada con una relación Si/Al que varía entre 7 e  $\infty$ . Al variar el contenido de aluminio cambian las propiedades desde hidrofóbica a hidrofílica y desde activa catalíticamente (H-ZSM-5) a inerte (silicalita). Esta estructura presenta dos tipos de canales: unos rectos con sección de 0,53 x 0,56 nm interconectados con canales sinusoidales de sección elíptica de 0,51 x 0,55 nm. Por poseer en su estructura un elevado contenido de silicio (relación Si/Al elevada), presentan una alta estabilidad térmica ( $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y es resistente tanto a pH ácidos como básicos (4-10). En la Figura 1.5 pueden observarse las dimensiones en las direcciones [100] y [010], además, este tipo de zeolita es la más utilizada en estudios de separación de xilenos.

La relación Si/Al afecta la estructura, estabilidad y la acidez de las zeolitas permitiendo así ajustar las propiedades fisicoquímicas por ejemplo por intercambio con determinados cationes, a los efectos de ser aplicadas a un proceso en particular. Esto lo aprovecharemos en el desarrollo de esta tesis para modificar la estructura de la zeolita seleccionada a los efectos de obtener membranas más selectivas.

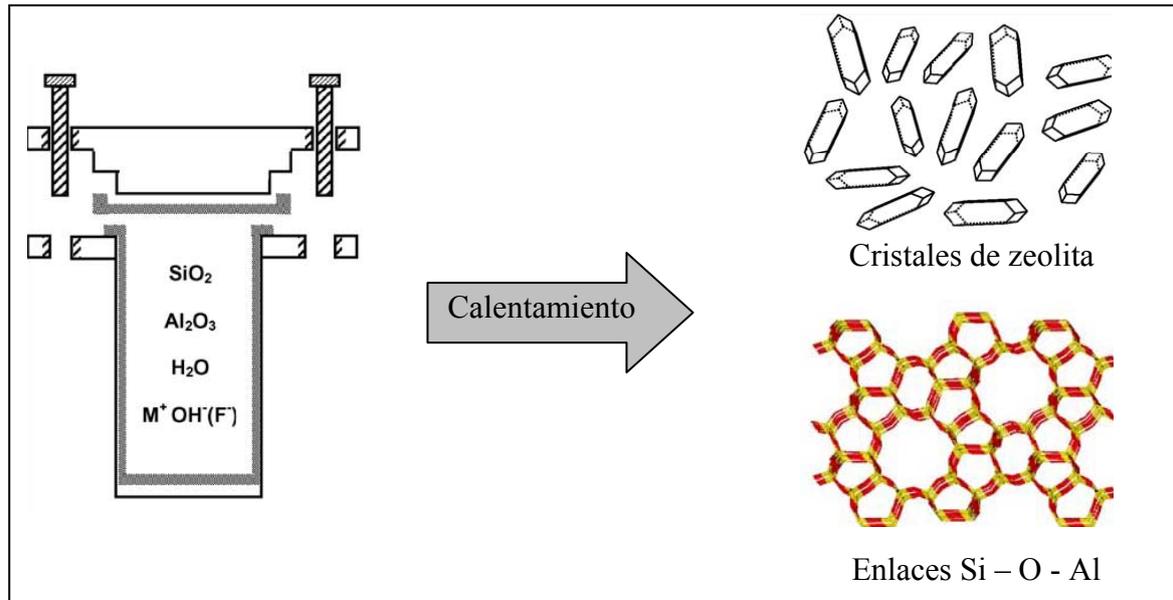


**Figura 1.5.** Vista de la red de zeolita MFI (a) a lo largo de la dirección [010], (b) dimensiones de los canales en las direcciones [100] y [010].

### 1.2.2. Síntesis convencional de zeolitas

La síntesis de zeolitas para aplicaciones industriales fue introducida en la década de los 40 por Barrer [28] utilizando condiciones de alta alcalinidad y elevadas temperaturas (170-270 °C) con el objetivo de acelerar la cristalización de las mismas. Las zeolitas son cristalizadas en condiciones hidrotérmicas, frecuentemente a elevadas temperaturas y presiones y el producto que se obtiene se encuentra en forma de polvo. El procedimiento general consiste en mezclar los componentes, transferir la mezcla (gel de síntesis) a un autoclave y calentar, la presión dentro del autoclave es autogenerada y depende de la composición de la mezcla y de la temperatura. La composición de la mezcla de síntesis, la temperatura y el tiempo de reacción determinan la fase de zeolita que se formará y sus propiedades como tamaño y forma del cristal. La mezcla de síntesis contiene una fuente de silicio tal como sílica coloidal o tetraetilortosilicato (TEOS) y una fuente de aluminio tal

como isopropóxido o sulfato de aluminio, agua como solvente y frecuentemente se adiciona sodio como hidróxido de sodio. En la Figura 1.6 se presenta en forma esquemática la síntesis hidrotérmica de zeolitas. Los elementos Si y Al son introducidos en el medio reaccionante, generalmente en forma de óxidos, los cuales contiene enlaces Si-O y Al-O. Durante la reacción hidrotérmica en presencia de un agente “mineralizante” (comúnmente en forma de hidróxido), se forma el producto (zeolita) altamente cristalino conteniendo enlaces Si-O-Al.



**Figura 1.6.** Diagrama esquemático de la síntesis hidrotérmica de zeolitas. Adaptado de Cundy et al. [29].

Un componente muy importante en la síntesis de zeolitas es el agente estructurante o (template), generalmente una sal de amonio cuaternaria como por ejemplo tetrapropilamonio ( $\text{TPA}^+$ ) y tetrametilamonio ( $\text{TMA}^+$ ), en forma de hidróxido o bromuro. Una molécula o ión es considerado un agente estructurante si la adición del mismo a la mezcla reaccionante conduce a la formación de una fase zeolítica específica, como por ejemplo ZSM-5 en presencia de  $\text{TPA}^+$ . La función de este tipo de compuestos es direccionar la síntesis hacia un tipo determinado de zeolita, bloqueando los poros de la estructura zeolítica, pudiendo ser eliminados por técnicas tales como calcinación o intercambio iónico. Estas sales de amonio cuaternarias tienen una doble función: actúan como una base fuerte adicionando  $\text{OH}^-$  al sistema, incrementando el pH del medio reaccionante, la solubilidad de la fuente de silicio y

el grado de supersaturación del sistema y direcciona a la formación de una fase zeolítica determinada.

En la Tabla 1.3 se presentan las principales variables que influyen en la síntesis de las zeolitas y su influencia en la misma. Dentro de los factores que afectan en forma directa el proceso de zeolitización se encuentran la temperatura, pH, reactividad de la fuente de silicio, relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc., estando todas las variables muy interconectadas.

**Tabla 1.3.** Influencia de la composición de la mezcla de síntesis en la zeolita sintetizada.

Variable	Influencia
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	- Estructura/acidez
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	- Velocidad de cristalización / mecanismo
- $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	- Concentración del gel de síntesis
- Cation inorgánico/ $\text{SiO}_2$	- Estructura
- Aditivos orgánicos/ $\text{SiO}_2$	- Estructura / contenido de aluminio

Como la zeolitización es un proceso activado, un aumento en la temperatura dentro de ciertos límites, conduce a una mayor velocidad de crecimiento comparado con la nucleación. Este proceso puede ser dividido en tres etapas; supersaturación, nucleación y crecimiento. El tiempo de síntesis es importante debido a la naturaleza metaestable de las zeolitas, que conducen a la formación consecutiva de la fase termodinámica más estable. Los pasos de la cristalización hidrotérmica de una zeolita se presentan en la Figura 1.7. En el diagrama se muestran los cambios en la cristalinidad (o algunos otros parámetros relacionados a la cristalinidad) con el tiempo. Luego de la mezcla y agitación de los materiales de síntesis, los precursores zeolíticos son formados a través de complejos procesos fisicoquímicos en el período de inducción. Luego de que se produce la supersaturación tiene lugar la nucleación. El crecimiento de los cristales a partir de estos núcleos, conduce a la fase cristalina I, la cual puede re-cristalizarse a otras fases cristalinas (fase II, fase III, ...) pasando cada una de estas por una etapa de crecimiento y estabilidad, como consecuencia el tiempo de síntesis es también una variable muy importante a considerar. Por ejemplo, la zeolita ZSM-5 puede re-cristalizarse a mordenita, la cual a su vez puede re-cristalizarse en  $\alpha$ -cuarzo en una síntesis libre de agentes orgánicos [30,31].

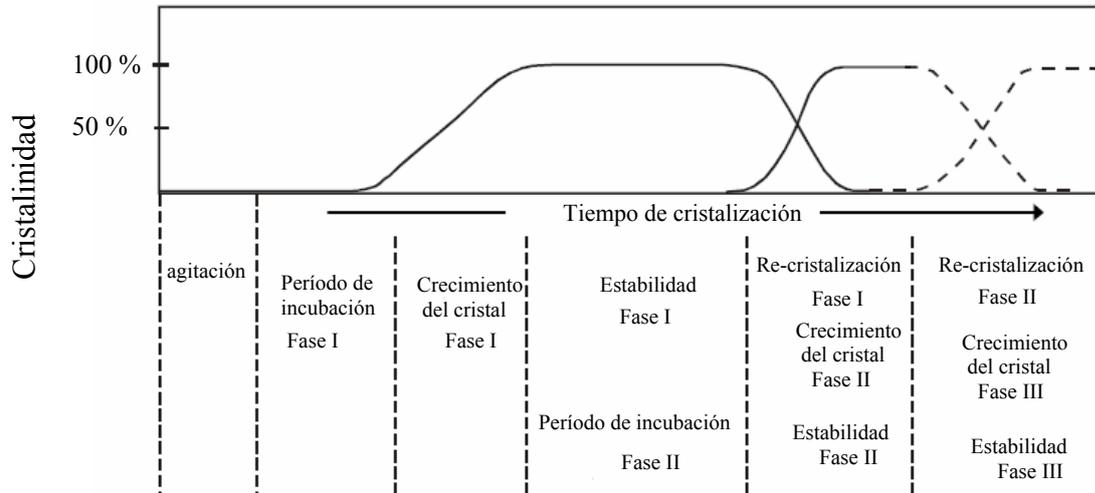


Figura 1.7. Pasos del proceso de cristalización hidrotérmica, adaptado de [31].

### 1.3. Membranas

#### 1.3.1. Definición y clasificación

Una membrana puede ser definida como una barrera semipermeable que condiciona el contacto entre dos fases, imponiendo restricciones a la transferencia de materia entre ambas. Generalmente se requiere que esta barrera sea permoselectiva, propiedad por excelencia de las membranas; es decir, capaz de distribuir de forma selectiva los componentes de una mezcla o de modificar la composición de una corriente que fluye a lo largo de una de sus superficies. El flujo de gases o líquidos se debe a la existencia de un gradiente de potencial químico, presión, composición o potencial eléctrico que actúa como fuerza impulsora. Una membrana puede ser homogénea o heterogénea; simétrica o asimétrica; sólida o líquida; neutra, con carga positiva o negativa; con un espesor que puede variar entre varios nm a cm. El transporte de masa a través de éstas puede ser por convección o difusión, inducida por un campo eléctrico o un gradiente de temperatura, concentración o presión.

Las membranas pueden ser clasificadas teniendo en cuenta la naturaleza de los materiales utilizados en su fabricación en orgánicas e inorgánicas. Las primeras membranas desarrolladas para ser aplicadas a nivel industrial fueron de naturaleza orgánica, constituidas por acetato de celulosa y diversos materiales poliméricos [32], estos materiales presentan la desventaja de ser poco estables térmica y químicamente. Las aplicaciones más significativas de las membranas orgánicas son separaciones de mezclas líquidas y gaseosas; como ósmosis inversa, ultrafiltración, y en algunos casos microfiltración. Por otro lado, las membranas

inorgánicas presentan mayor estabilidad térmica y química que las anteriores, de ahí el creciente interés en el desarrollo de nuevas membranas de este tipo. En la Tabla 1.4 se presentan las principales ventajas y desventajas de las membranas inorgánicas. A pesar de que las membranas orgánicas son las más utilizadas, debido probablemente a su menor costo, las membranas inorgánicas están cobrando mayor importancia teniendo en cuenta su mayor resistencia a medios agresivos.

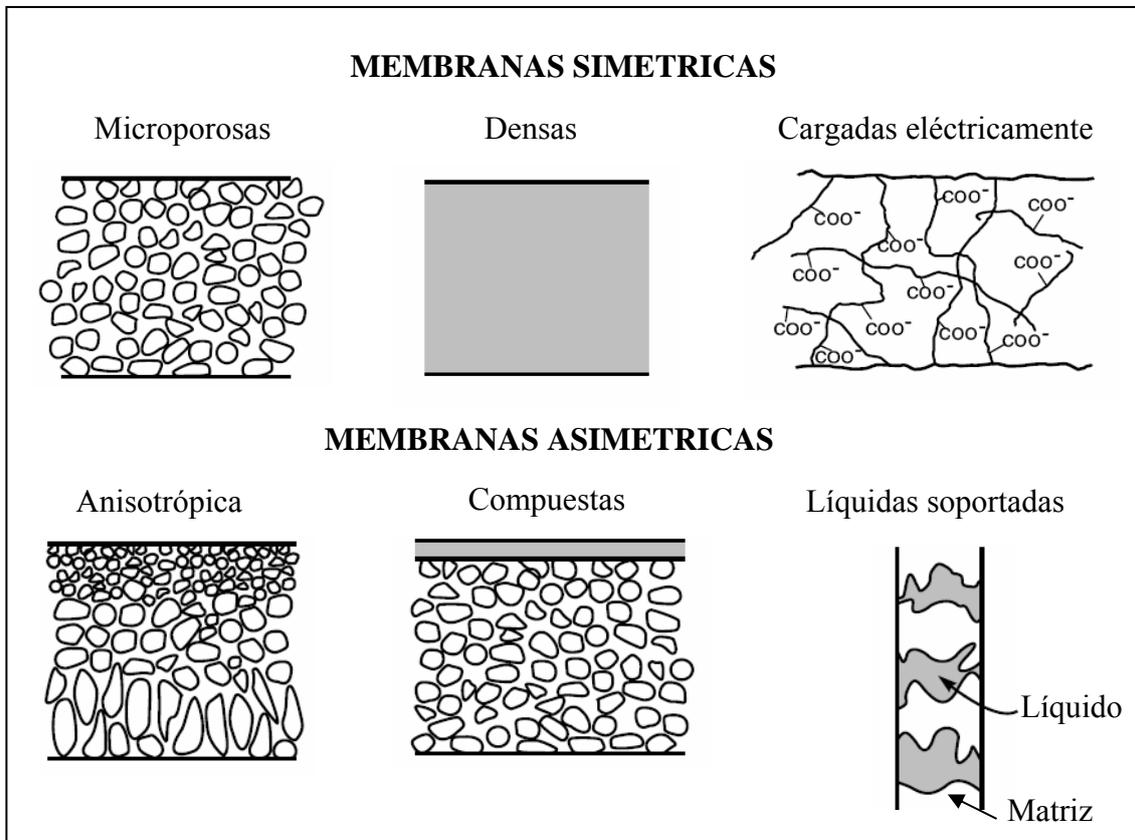
**Tabla 1.4.** Ventajas y desventajas de las membranas inorgánicas comparadas con las membranas orgánicas.

Ventajas	Desventajas
- Alta estabilidad térmica	- Elevado costo de capital
- Elevada resistencia química	- Baja superficie por módulo de membrana
- Resistencia a grandes caídas de presiones	- Difícil de obtener elevada selectividad
- Inerte a degradación microbiológica	- Generalmente baja selectividad cuando se tiene elevada permeabilidad
- Fácil regeneración	- Difícil sellado del módulo de membrana para operar a elevadas temperaturas

Otro de los criterios empleados para clasificar a las membranas es el estructural, en el cual las membranas son divididas en densas y porosas. Siendo las primeras típicamente metálicas, mientras que las segundas pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Las membranas densas están constituidas normalmente por metales como Ag (selectiva al O<sub>2</sub>), Pd (selectiva a H<sub>2</sub>) y sus aleaciones (membranas metálicas), o por óxidos de metales como zirconio estabilizado, óxidos de bismuto, torio y cerio (membranas densas de electrolitos sólidos). Debido a que para cada metal existen muy pocos gases con una solubilidad significativa, este tipo de membranas presentan elevada selectividad, pero baja permeabilidad. Otro tipo de membranas densas son las llamadas membranas de fase líquida, en la que los poros de la membrana se rellenan de una fase líquida que es permeable a ciertos componentes. Este tipo de membranas presenta el inconveniente de ser muy inestables debido a disolución de la fase líquida.

Las membranas porosas consisten en un soporte poroso, ya sea metálico o cerámico con diferentes capas porosas que poseen distintas morfologías y microestructuras. Estas membranas son menos selectivas que las densas pero ofrecen mayores permeabilidades y son

más favorables económicamente. En la Figura 1.8 se presenta en forma esquemática los principales tipos de membranas.



**Figura 1.8.** Presentación esquemática de los principales tipos de membranas [33].

La habilidad de una membrana para efectuar la separación desde una mezcla esta determinada por dos parámetros: la permeabilidad y la selectividad. La permeabilidad esta definida como el flujo (molar o volumétrico por unidad de área) a través de la membrana con respecto al espesor y a la fuerza impulsora ( $\text{mol m s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$ ). A menudo el espesor de la membrana no es conocido o es difícil de estimar por lo que generalmente se utiliza la permeación, la cual se define como el flujo a través de la membrana con respecto a la fuerza impulsora ( $\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$ ). El segundo parámetro importante, la selectividad, caracteriza la habilidad de la membrana para separar dos componentes a partir de una mezcla, y se define generalmente, como se trata de componentes puros, como la relación de las permeabilidades. Cuando se realiza la separación de una mezcla generalmente los valores de separación obtenidos (factor de separación) son diferentes que los de compuestos puros (selectividad

ideal), y la selectividad consiste en comparar las composiciones de la mezcla antes y después de permear a través de la membrana. Este factor está definido como:

$$\alpha_{i,j} = \frac{\left( \frac{x_i}{x_j} \right)_{\text{permeado}}}{\left( \frac{x_i}{x_j} \right)_{\text{alimentación}}} \quad (3)$$

Esta relación describe la habilidad de una membrana de separar dos componentes desde una mezcla.

### 1.3.2. Mecanismos de transporte a través de membranas porosas

Los mecanismos de transporte a través de las membranas porosas se pueden dividir en: transporte en fase gas y transporte con interacción con el sólido. La contribución de los diferentes mecanismos es dependiente de las propiedades de las membranas y de los gases, así como también de la temperatura y presión de operación.

**Transporte en fase gas.** Se pueden distinguir la difusión Knudsen y la difusión laminar (flujo viscoso). La difusión Knudsen ocurre cuando el camino libre medio de las moléculas ( $\lambda$ ) es mucho mayor que el radio de poro del medio poroso. Los gases bajo este régimen permean en función de su peso molecular y las propiedades de difusión vienen dados en proporción inversa al cociente de las raíces cuadradas de los pesos moleculares. En el caso del flujo viscoso o laminar, el camino libre medio de las moléculas es del mismo orden o menor que el radio de poro. Se puede describir por medio de la ley de Hagen-Poiseuille.

Para identificar el régimen de flujo predominante se suele utilizar el número de Knudsen “Kn”, definido por:

$$Kn = \frac{\lambda}{r} \quad \text{con} \quad \lambda = \frac{16 \cdot \eta}{5 \pi P_m} \sqrt{\frac{\pi R T}{2M}} \quad (4)$$

Donde  $\lambda$  = es el camino libre medio de las moléculas del gas;  $r$  = radio de poro;  $\eta$  = viscosidad del gas;  $P_m$  = presión media de operación;  $T$  = temperatura del gas (K);  $M$  = peso molecular;  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ .

El flujo difusional ( $\vec{J}_i$ ) de una especie “i” entre dos compartimientos de un sistema es proporcional al gradiente del potencial químico ( $\vec{J}_i \propto \vec{\nabla} \mu_i$ ). En fase gaseosa y a bajas presiones el flujo viene dado por la 1ª Ley de Fick:

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i \quad (5)$$

Donde:  $D_i$  es la difusividad y  $c_i$  la concentración de la especie i.

Si consideramos el transporte en una sola dirección perpendicular a la superficie de la membrana la expresión queda formulada como:

$$J_{i,x} = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (6)$$

Si expresamos la ecuación (6) en función de la presión del componente “i” para el caso de difusión Knudsen tenemos:

$$J_{Kn,i} = \frac{-(D_{Kn,i})}{R.T} \left( \frac{dP_i}{dx} \right) \quad (7)$$

Donde el coeficiente de difusión Knudsen para un medio poroso ( $D_{Kn,i}$ ) calculado a partir de la teoría cinética de los gases viene dado por:

$$(D_{Kn,i}) = \frac{2}{3} r \bar{v} \frac{\epsilon}{\tau} \quad (8)$$

Siendo:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (9)$$

Donde:  $\bar{v}$  es la velocidad media de las moléculas,  $\epsilon$  la porosidad del medio y  $\tau$  la tortuosidad.

En el caso del flujo viscoso, el recorrido libre medio de las moléculas es del mismo orden o menor que el radio de poro, por lo tanto, el número de Knudsen es menor que 1. El flujo viscoso, puede ser descrito por la ley de Hagen-Poiseuille en donde el flujo de un gas “i” queda expresado como:

$$J_{v,i} = \frac{-D_{v,i}}{R T} \frac{dP}{dx} \quad (10)$$

Donde  $D_{v,i}$  es la difusividad que da cuenta de la estructura del medio y su valor viene dado por:

$$D_{v,i} = \frac{1}{8} r^2 \frac{\varepsilon P}{\tau \eta} \quad (11)$$

En la ecuación 4 se observa que un aumento de la temperatura y/o disminución de la presión total favorecen la difusión Knudsen frente a la laminar. Normalmente el flujo a través de sustratos porosos es una combinación de los dos mecanismos.

**Difusión superficial.** Este proceso puede ocurrir en paralelo con la difusión Knudsen. Un gas puede quimi o fisorberse en las paredes de los poros y migrar sobre la superficie. La difusión superficial aumenta la permeación del componente más fuertemente adsorbido en una mezcla que difunde, reduciendo el diámetro de poro efectivo. Este mecanismo es más importante para membranas con poros pequeños, por ejemplo: zeolitas. Cuando la temperatura aumenta, las especies desorben de la superficie, y la difusión superficial se hace menos importante, y predomina la difusión Knudsen. Cuando la difusión superficial ocurre, la adsorción competitiva debe considerarse. La afinidad de la molécula que se adsorbe es tal que puede disminuir el diámetro de poro efectivo, bloqueando el transporte de los gases no adsorbidos e incrementando la eficacia de la separación. En el caso de que uno de los componentes pueda condensar dentro de los poros (poro taponado) debido a las fuerzas capilares, éste bloquea la difusión a través de los poros y puede luego evaporar del lado de menor presión parcial de la membrana.

El flujo en la superficie obedece la expresión de Maxwell-Stefan:

$$J_i = -c_i^{\text{sat}} \rho \varepsilon \frac{D_i}{1 - \theta_i} \nabla \theta_i = c_i^{\text{sat}} \rho \varepsilon D_i \nabla \ln(1 - \theta_i) \quad (12)$$

Donde:  $\varepsilon$  es la porosidad,  $\rho$  es la densidad de la zeolita,  $\theta_i$  es el cubrimiento,  $D_i$  es la difusividad de Maxwell-Stefan la cual puede ser estimada con una expresión tipo Arrhenius:

$$D_{\text{MS}} = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (13)$$

Donde:  $E_D$  es la energía de activación difusional y  $D_0$  la difusividad a temperatura infinita.

### 1.3.3. Sistemas multicomponentes: separación con membranas de zeolita

El transporte a través de membranas soportadas (compuestas) de zeolita es un proceso complejo que está gobernado principalmente por procesos de adsorción-difusión. La naturaleza irregular de las membranas de zeolita que presentan espacios o defectos intercrystalinos, y la resistencia al transporte por parte del soporte influyen aún más en la complejidad del proceso. La difusión de moléculas a través de estos materiales depende fuertemente del diámetro de poros, de su estructura, la interacción entre los átomos de la superficie y la molécula que difunde, y de las interacciones sorbato-sorbato. En la literatura abierta se encuentran gran cantidad de estudios referidos a técnicas experimentales para la determinación de la difusión a través de zeolitas [34-36], así como también trabajos donde simulan el mecanismo de transporte de determinadas especies a través de diferentes tipos de membranas utilizando varias técnicas de simulación tales como: Monte Carlo (GCMC), dinámica molecular (DM) [37], etc. Van der Broeke et al [38] compararon la permeación de diferentes compuestos utilizando dos técnicas experimentales: un método discontinuo (batch) y el de Wicke-Kallenbach.

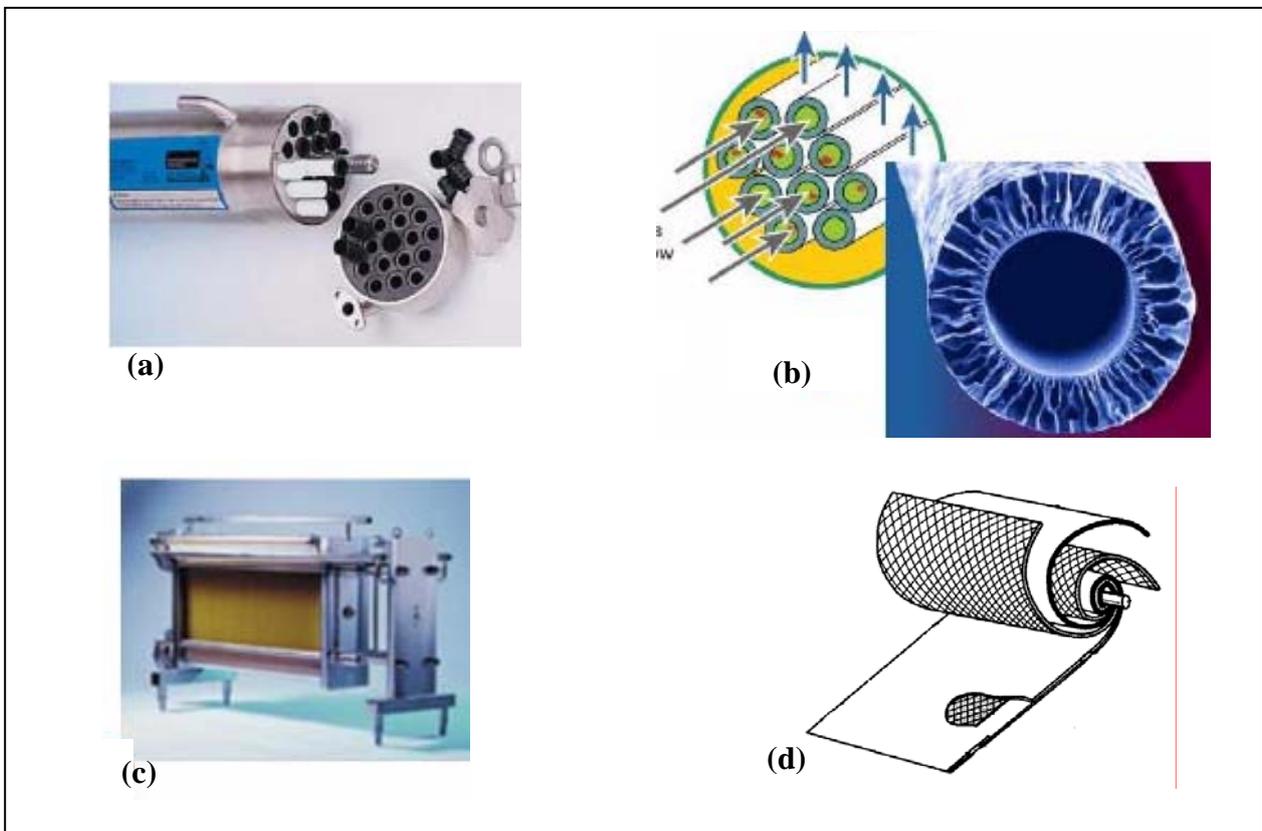
### 1.3.4. Soportes y módulos de membrana

Para obtener flujos de permeación razonables la membrana debe ser lo más delgada posible, siendo necesario un soporte para brindarle mayor resistencia mecánica, con tal propósito se han utilizado gran variedad de materiales dentro de los cuales los más usados son alúmina y acero inoxidable. La resistencia al flujo y la adherencia de la película de zeolita son dos factores importantes en el momento de seleccionar un material como soporte. La geometría del soporte es también importante. Si bien un soporte plano en forma de disco facilita la deposición de una película de zeolita, los soportes tubulares son más apropiados para adaptarlos a un proceso industrial.

En la Figura 1.9 se presentan las configuraciones de los módulos de membranas más utilizados. En el momento de la selección de la membrana a utilizar para un proceso en particular, es importante también tener en cuenta la configuración del módulo de membrana. Dentro de los más empleados se encuentran las membranas tubulares, fibras huecas y las

membranas planas. Las membranas tubulares así como las fibras huecas presentan la ventaja de ser más fácil para adaptar a los reactores industriales convencionales.

En la actualidad, los tipos de membranas más empleadas a nivel industrial son módulos de fibras huecas múltiples, y muy pocos, alrededor de 20 % son espiralados. El costo de éstos es por supuesto mayor que de las fibras huecas son los más económicos [39]. El diseño de sistemas industriales que utilizan membranas implica no sólo la elección del material y el módulo de permeación más adecuado, sino también la optimización de las condiciones de operación (velocidad de alimentación, temperatura, etc), y la habilidad para limpieza y regeneración de la membrana cuando sea necesario.



**Figura 1.9.** Diferentes configuraciones de membranas. (a) Membranas tubulares, (b) fibras huecas, (c) membranas planas, (d) módulo espiralado.

### 1.3.5. Características y desarrollo de membranas de zeolitas

Las membranas de zeolitas pertenecen al grupo de las membranas inorgánicas porosas compuestas en las que una zeolita (que confiere a la membrana sus propiedades selectivas)

está soportada sobre un material de poros más grandes (macroporos o mesoporos), a menudo  $\alpha$ -alúmina (los más utilizados) o acero inoxidable. El soporte debe tener una alta resistencia mecánica, pero al mismo tiempo debe tener una elevada porosidad para permitir altos flujo de permeación a través de la membrana.

En los últimos 20 años el desarrollo de las membranas inorgánicas ha sido enorme [40-44]. Los nuevos campos de aplicación, tales como celdas de combustible y reactores catalíticos, exigen materiales resistentes a ambientes nocivos y estables térmica y mecánicamente. En este aspecto, las zeolitas aparecen como una solución muy eficiente y promisoria.

Las zeolitas son, como se dijo anteriormente, materiales cristalinos microporosos que en forma de polvo o extrudados, han sido utilizados como catalizadores, para intercambio de iones y como adsorbentes. También son llamadas tamices moleculares, debido a su estructura con poros de tamaño molecular. Dichos materiales presentan además distintas propiedades ácido-base, permiten el intercambio iónico y muestran distinta afinidad frente a las moléculas de hidrocarburos dependiendo de la relación Si/Al.

Las membranas zeolíticas han sido usadas en la separación de mezclas conteniendo moléculas que no se adsorben, distintos compuestos orgánicos, gases y mezclas de vapores orgánicos y agua. Las películas de zeolitas nanoporosas han sido utilizadas también para la separación de mezclas racémicas [45], como sensores altamente selectivos y como catalizadores [46]. Muchas reacciones se han llevado a cabo utilizando membranas de zeolitas, entre ellas esterificación de ácido acético con etanol con una membrana activa catalíticamente de H-ZSM-5 [47] y deshidrogenación de isobutano [48]. Julbe et al. [49] utilizaron membranas MFI y MFI (V) para aumentar la conversión en la deshidrogenación oxidativa de propano.

De la Iglesia et al. [50] sintetizaron membranas bi-funcionales compuestas por dos capas, mordenita/ZSM-5, sobre soportes tubulares de alúmina con el objetivo de reunir en una misma membrana la actividad catalítica de H-ZSM-5 con la selectividad por pervaporación de agua de la película de mordenita. Estos autores presentaron experiencias de pervaporación de mezcla agua/etanol y la esterificación de ácido acético. Este tipo de membranas presentan una elevada potencialidad a ser aplicada a procesos con reactores de membranas donde la habilidad de la membrana de realizar en forma combinada los dos procesos (reacción/separación) aumenta la conversión del producto deseado.

Una membrana de zeolita ideal consiste en una capa cristalina continua, sin defectos, de modo que el transporte ocurre solamente en los poros de la zeolita. Membranas zeolíticas no soportadas (autoportantes) de más de unos pocos centímetros cuadrados son difíciles de obtener. Estas membranas están formadas por cristales irregulares, poco compactos y ordenados al azar, son frágiles y presentan una alta densidad de meso y macro poros lo que impide que puedan ser utilizadas para separación o en reactores catalíticos [51]. Lo más usual es depositar los cristales de zeolita sobre un soporte poroso de tal forma de brindarle mayor resistencia mecánica. Como ya se dijo, los materiales más utilizados con éste propósito son alúmina y acero inoxidable; también vidrio y zirconio, han sido usados con este propósito. La resistencia al flujo y la adherencia de la zeolita con el soporte son los puntos más importantes a tener en cuenta en el momento de realizar la selección del material a utilizar como soporte. La diferencia en el coeficiente de expansión entre el soporte y la zeolita debe ser tenida en cuenta si la membrana es utilizada y/o calcinada a temperatura elevada. El uso de soportes de alúmina en la síntesis de membranas de alta relación Si/Al (silicalita), no es lo más adecuado debido a la disolución de aluminio en un medio altamente alcalino, lo cual puede interferir en la formación de la zeolita deseada. En este último caso el uso de una capa superficial de  $\alpha$ -alúmina es preferible a uno de  $\gamma$ -alúmina teniendo en cuenta su mayor estabilidad.

Los métodos de preparación de membranas soportadas son diversos, entre éstos se pueden mencionar síntesis *in situ*, síntesis en la fase vapor, crecimiento secundario, deposición de nanopartículas y las posibles variantes y combinaciones. El método de preparación más ampliamente usado es la síntesis hidrotérmica, en la cual el soporte poroso es sumergido en el gel precursor, y la membrana es sintetizada bajo la presión autogenerada. Este método ha sido empleado para preparar membranas planas y tubulares de zeolitas tipo MFI, zeolita A, zeolita Y, mordenita/ZSM-5, chabazita y zeolita P. Aunque la preparación de membranas soportadas de zeolitas ha recibido gran atención en los últimos años [52], aún se presentan muchas dificultades en el proceso. La comprensión íntima de los mecanismos de formación de la película de zeolita y el control del comportamiento de la misma en la separación están lejos de ser logrados. Motivo por el cual, la investigación en este campo es un tema emergente con un enorme potencial.

### 1.3.6. Métodos para la preparación de membranas de zeolita

En los últimos años, varios grupos han reportado la preparación de membrana de zeolita de alta calidad: MFI, mordenita [53], Y [54], zeolita A[55] y ferrierita [56]. Existen una gran variedad de métodos para la síntesis de películas de zeolita delgadas como dipcoating, deposición química por vapor (DQV) y ablación láser entre otros, pero los métodos más comunes para sintetizar una película de zeolita sobre la superficie de un soporte determinado son la síntesis en fase líquida y la deposición de vapor. En la síntesis en fase líquida el soporte es inmerso en la solución o gel precursor y sometido a condiciones de síntesis hidrotérmica (temperaturas entre 100 y 200 °C y presión autogenerada). El segundo método es el de deposición por vapor, en donde un precursor de gel seco depositado en la superficie del sustrato es saturado con una corriente a la misma temperatura. Ambos procesos pueden ser subdivididos a la vez en procesos con crecimiento secundario o no.

**Síntesis en fase líquida.** El mecanismo de crecimiento de la película de zeolita sobre la superficie del soporte en condiciones hidrotérmicas es un proceso muy complejo que aún no ha sido completamente dilucidado. Varias hipótesis han sido presentadas por diferentes autores. Myatt et al. [57] propusieron que los cristales son adheridos a la superficie del soporte en una primer etapa y después el crecimiento se produce en torno a éstos. Jansen et al. [58] sugieren que el gel es previamente adsorbido a la superficie del soporte, se produce la nucleación en la superficie y después los cristales y la película de zeolita crecen a partir de éstos. Para la síntesis de una película de zeolita el proceso crítico no es la síntesis en sí, si no la obtención de una película orientada y delgada. Para lo cual es importante tener en cuenta diferentes factores tales como temperatura y tiempo de síntesis, composición del gel precursor, pretratamiento del soporte, etc.

**Deposición por vapor.** La película de zeolita en este caso se produce por tratamiento de un gel seco previamente depositado en el soporte con una corriente a elevada temperatura. Teniendo en cuenta que la cantidad de nutriente esta directamente controlado por la cantidad de gel depositado esta técnica permite un mayor control del espesor comparado con la síntesis en fase líquida. Presenta la desventaja de generar gran cantidad de espacios intercristalinos debido a una menor densidad del gel.

**Crecimiento secundario.** Este método incluye un primer paso de siembra, en donde el soporte es cubierto por nanocristales de zeolita (nucleación). En etapas posteriores el crecimiento de estos cristales para formar una película continua sobre la superficie del soporte, se produce a través de síntesis hidrotérmica sucesivas. Este procedimiento en dos etapas favorece la nucleación inicial, separando las etapas de nucleación y crecimiento. Este puede ser aplicado a cualquiera de los dos procedimientos anteriormente descritos y ha sido utilizado por varios grupos [59].

**Otros métodos de síntesis.** Dalmon y colaboradores [60-63] presentaron un protocolo de síntesis basado en la cristalización de zeolita en los poros del soporte a través de un método llamado “bloqueo de poros” (pore-plugging). Debido a que en estos materiales nanocompuestos los cristales de zeolita crecen en el interior de los poros del soporte, se forma una película que está adherida más fuertemente en el soporte que en el caso de las películas que crecen sobre la superficie del mismo, en donde el estrés debido a la diferencia en los coeficientes de expansión entre el soporte y la zeolita al someterlos a elevada temperatura (procesos de calcinación), puede causar formación de grietas. Para la aplicación de este método los autores han estudiado el efecto de diferentes parámetros como la composición del gel precursor (el efecto de la relación TPAOH/Si), la distribución de tamaño de poros en el soporte seleccionado, el efecto de la interrupción en la temperatura de síntesis, la utilización de un programa de temperatura en donde se realiza una primer etapa a una temperatura elevada, después se disminuye la temperatura a 25 °C se deja un período de tiempo y por último una tercer etapa a alta temperatura. Estas membranas nanocompuestas fueron aplicadas por el mismo grupo a procesos tales como separación de isómeros de xileno [63], recuperación de amoníaco [64] y deshidrogenación de isobutano [65]. En estas aplicaciones los sistemas zeolita/alúmina presentan elevada estabilidad térmica y mecánica. Sin embargo, los materiales nanocompuestos no han sido ampliamente utilizados y solamente se encuentran unos pocos trabajos que describen tales materiales [66]. El concepto de “pore-plugging” ha sido empleado también en otros materiales tales como por ejemplo membranas compuestas de Pd-cerámicas [67,68].

En el 2006, Çulfaz et al [69] presentaron la síntesis de membranas tipo MFI en un sistema de flujo con recirculación de la solución de síntesis obteniendo resultados comparables con los obtenidos con los métodos de síntesis en discontinuo (batch). Los autores

sintetizaron membranas en la parte interna de soportes tubulares de alúmina previamente sembrados con nanocristales de silicalita. La solución de síntesis fue recirculada por el soporte a una velocidad de 6, 24 y 48 ml min<sup>-1</sup>, a temperaturas de entre 80 °C y 95 °C y a presión atmosférica. Las membranas sintetizadas presentaron menor espesor (1-4 μm) que las sintetizadas en un sistema discontinuo (batch), siendo similar el comportamiento en separación de mezclas binarias con las sintetizadas en autoclave. Presentado selectividades ideales N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> a temperatura ambiente y *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/*i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> a 200 °C de 9,1-14,9 y 6,1 – 7,6, respectivamente, siendo para las membranas sintetizadas en autoclave de 27 y 6,1. Este se presenta como una alternativa muy promisorio debido a una mayor simplicidad del proceso pero la aparición de otras fases zeolíticas se presenta como un inconveniente. En el capítulo 7 se retomará esta metodología.

Este año, Motuzas et al [70,71] presentaron dos trabajos explorando la potencialidad del calentamiento con microondas para la síntesis rápida de membranas delgadas de silicalita por crecimiento secundario sobre soporte tubular comercial de α-alúmina. El espesor de las membranas obtenidas utilizando este método varía entre 200 nm a unos pocos μm. Ellos estudiaron la separación de isómeros de butano obteniendo una selectividad ideal *n*/*i*-butano de 40-50. Estas membranas son atractivas debido a que presentan una elevada permeación de N<sub>2</sub> del orden de 10<sup>-6</sup> mol s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>Pa<sup>-1</sup>.

### 1.3.7. Factores que afectan la calidad de las membranas

**Pretratamiento del soporte.** Un factor muy importante a tener en cuenta para obtener membranas de alta calidad es un pretratamiento adecuado del soporte y/o un post-tratamiento de la membrana obtenida [72]. Dentro de los pretratamientos pueden encontrarse el enmascaramiento del soporte el cual es utilizado para evitar la formación de zeolita en la estructura porosa del soporte, utilización de barreras de difusión, oxidación de soportes de acero inoxidable para favorecer la nucleación heterogénea, ataque ácido del soporte para activar la superficie y favorecer el intercrecimiento de cristales pequeños de zeolita, etc. Hedlund et al. [73] presentaron la síntesis de membranas de zeolita tipo MFI sobre soportes planos de alúmina en donde realizan un enmascaramiento del soporte para evitar la invasión del mismo por el gel de síntesis, y poder disminuir el crecimiento de la película en los poros del soporte, obteniendo así películas de zeolita delgadas. El método se realiza en dos etapas, en una primera se cubre la superficie del soporte con polimetilmetacrilato (PMMA) para

protegerla del producto y dejar posteriormente la superficie expuesta para poder cubrirla con zeolita. En una segunda etapa los poros del soporte se llenan con una cera de polietileno bajo vacío que presenta un punto de fusión de 120 °C. Una vez realizada esta etapa se elimina el PMMA por tratamiento con acetona y se procede a la síntesis de la película de zeolita sobre la superficie del soporte. Cuando la película de zeolita en la superficie del soporte fue sintetizada, la cera de polietileno es eliminada en una etapa final por tratamiento térmico. Utilizando esta técnica la síntesis de la zeolita MFI se realiza a una temperatura considerablemente menor que la que comúnmente es aplicada para obtener la fase MFI pura (165-180 °C).

**Espacios intercrystalinos.** Un film de zeolita libre de defectos es esencial para obtener alta selectividad al producto deseado, ya que la difusividad es mucho mayor en los defectos intercrystalinos comparados con la de los poros de la zeolita. La formación de fisuras en la etapa de calcinación (eliminación del agente estructurante) es un problema muy importante a tener en cuenta, por lo que es necesario optimizar la velocidad de calentamiento para evitar la formación de grietas, causados por la diferencia en el coeficiente de expansión entre la zeolita y el soporte. Varios autores [74] han estudiado el efecto de la velocidad de calentamiento y las mejores condiciones en las cuales debe realizarse, de tal forma de minimizar la formación de este tipo de defectos. También se han propuesto otras alternativas para la eliminación del estructurante como es la hidrólisis ácida propuesta por Davis y colaboradores [75]. Estos autores reportan una metodología de síntesis que utiliza un agente estructurante que contiene un grupo cetálico, estable en medio básico en las condiciones de síntesis. La estrategia es ensamblar el agente estructurante desde dos componentes mediante enlace covalente y/o interacciones no covalente a los efectos de direccionar la síntesis a la formación de la zeolita deseada. Estos fragmentos pueden ser separados dentro de la zeolita por tratamiento ácido y luego ser reciclados para volver a utilizarlos.

Otra opción es la de Parikh et al. [76] y Li et al. [77] quienes reportaron la eliminación no térmica del agente estructurante utilizando un método fotoquímico trabajando a temperatura ambiente. El método consiste en someter a la muestra a un tratamiento con radiación ultravioleta en atmósfera de ozono.

Otros autores [78,79] para evitar la formación de defectos utilizan un método que consiste en la síntesis en dos etapas de membranas de ZSM-5 sobre soporte de  $\alpha$ -alúmina. En una

primera etapa se realiza la siembra de cristales en presencia de agente estructurante y en una segunda se produce el crecimiento de la película en ausencia del agente estructurante. Luego de la primera etapa la membrana es calcinada a 425 °C, siendo innecesaria la calcinación luego de obtenida la membrana de zeolita. Sin embargo, las membranas obtenidas por estos autores, presentaron defectos cuando realizaron medidas de permeación por encima de 270 °C.

Varios trabajos describen la síntesis de membranas tipo MFI en donde la zeolita es sintetizada en ausencia de agente estructurante [78-80]. Gopalakrishnan et al. [81] presentaron un estudio en donde se analizan las propiedades de permeación de membranas tipo ZSM-5 sintetizadas en presencia y ausencia de agente estructurante. Ellos sintetizaron por crecimiento secundario membranas tipo ZSM-5 sobre soportes tubulares de  $\alpha$ -alúmina en ausencia de agente estructurante y compararon sus propiedades con membranas sintetizadas en su presencia. La síntesis de membranas de zeolita tipo MFI sin agente estructurante presenta la desventaja de que la fase obtenida no es pura obteniéndose generalmente un porcentaje elevado de mordenita.

***Orientación del film.*** Para obtener membranas con mayor selectividad y mayores flujos de permeación es deseable que los cristales de la zeolita presenten una orientación adecuada. En las membranas de silicalita, como se dijo anteriormente (Figura 1.4), la geometría de los poros es diferente en las tres direcciones (a, b y c), siendo el transporte de masa distinto en cada caso, por lo tanto, es de esperar que la orientación de los cristales afecte el comportamiento de la membrana. Con el objetivo de controlar el espesor y orientación de las películas de zeolita sintetizadas es importante comprender el mecanismo de cristalización. Como resultado, grandes esfuerzos se han realizado para dilucidar el mecanismo [29,82,83].

Varios autores han reportado la obtención de membranas de silicalita orientadas utilizando diferentes métodos de síntesis. Dentro de los más utilizados se encuentra el de crecimiento secundario en el cual el soporte es previamente cubierto con nanocristales de zeolita de tal forma de separar las etapas de nucleación y crecimiento. La mayoría de las membranas obtenidas por este método son c- ó a-orientadas, dependiendo de las variables de síntesis [84]. Modificando las condiciones de síntesis como temperatura, tiempo de agitación, composición, fuente de sílice, agente estructurante, etc. se puede lograr películas con cristales con una orientación preferencial, siendo un procedimiento difícil teniendo en cuenta que estas variables están muy relacionadas entre sí [85,86].

Debido a la morfología de los cristales de la zeolita tipo MFI, es importante que los cristales presenten una orientación tal que la dirección *b* sea perpendicular a la superficie del soporte. Dentro de la síntesis de membranas *b*-orientadas se puede citar a Tsapatsis y colaboradores [87,88], quienes obtuvieron membranas *b*-orientadas sobre soportes cerámicos ( $\alpha$ -alúmina) utilizando como agente estructurante un trímero de tetrapropil amonio. Las membranas son sintetizadas por crecimiento secundario en el cual las semillas de silicalita son depositadas en el soporte por medio de un proceso de enlace covalente. El agente estructurante es obtenido por alquilación de bis(hexametil)en)triamina con 1-iodopropano. Utilizando este SDA (agente estructurante) logran controlar la velocidad de crecimiento a lo largo de la dirección *b* y así direccionar el crecimiento preferencial de los cristales sobre el soporte. El principal inconveniente de este procedimiento es la síntesis del agente estructurante específico.

Wang et al. [89] obtuvieron películas de silicalita *b*-orientadas por cristalización in-situ en soportes metálicos (acero inoxidable y aluminio) utilizando TEOS y TPAOH como fuente de sílice y agente estructurante respectivamente. Ellos pudieron determinar que tanto cambios en la temperatura de síntesis como en el tiempo y la rugosidad del soporte son importantes en la obtención de un film continuo. En otro trabajo [90], los autores informaron un estudio sistemático de la síntesis de películas de zeolita ZSM-5 orientada donde realizaron una correlación entre el tamaño de cristal y la composición de la solución de síntesis. En este sistema la relación  $\text{OH}/\text{Si}$  y  $\text{Na}^+/\text{TPA}^+$  juega un rol importante en el control de la orientación de los cristales encontrando un valor óptimo para la síntesis de películas *b*-orientadas.

Li et al. [91], reportaron la obtención de películas *b*-orientados de silicalita por medio de síntesis hidrotémica directa. Ellos construyen un patrón con islas cuadradas de oro como sustrato. La fuerza de atracción entre la superficie de oro y los cristales de silicalita resultan en la orientación preferencial de los cristales. Yan et al. [92] informaron la formación de películas de silicalita soportadas sobre soporte de silica glass, por síntesis hidrotémica directa. La síntesis fue realizada a 165 °C, utilizando bromuro de tetrapropil amonio y TEOS como agente estructurante y fuente de silicio respectivamente. Las películas sintetizadas por ellos son preferencialmente *b*-orientadas. Au et al. [93] también sintetizaron membranas tipo MFI (101)-orientadas en soportes previamente sembrados con nanopartículas de silicalita en donde optimizaron las condiciones de síntesis y composición.

La mayoría de los trabajos encontrados cuyo objetivo es obtener películas de zeolita MFI con una orientación determinada de los cristales son realizados, como se vio anteriormente, sobre soportes planos con baja rugosidad. Mabande et al. [94] reportaron la síntesis de películas de zeolita tipo MFI b-orientadas sobre soportes planos porosos de acero inoxidable, utilizando como agente estructurante un trímico de tetrapropilamonio. La síntesis fue realizada sobre los soportes previamente cubiertos con sílica mesoporosa a los efectos de disminuir la rugosidad de la superficie. Además, no se encuentran trabajos que utilicen membranas b-orientadas a elevada temperatura y que reporten resultados de estabilidad en el tiempo.

De lo expuesto se concluye que numerosos factores afectan la obtención de películas de zeolitas de buena calidad, es decir delgadas y libres de defectos. Si bien grandes esfuerzos fueron realizados por numerosos grupos, este es un desafío aún pendiente.

### **1.3.8. Reproducibilidad y estabilidad de las membranas**

La reproducibilidad y estabilidad térmica de las membranas son dos factores muy importantes a tener en cuenta al momento de seleccionar una membrana para ser aplicada a nivel industrial. Es bien conocido de la bibliografía [95] que la reproducibilidad en la síntesis de las membranas zeolíticas es un factor crítico y difícil de lograr, debido al gran número de factores que afectan la formación de una película de zeolita. Noack et al. [96] concluyeron que la reproducibilidad de las membranas preparadas fue pobre (10-30%). Variando las variables de síntesis pudieron mejorar en un 70% la obtención de membranas de alta calidad utilizando como parámetro de calidad la relación  $H_2/SF_6$ .

Para una implementación exitosa y efectiva de las membranas a nivel industrial, es importante que la selectividad y permeabilidad de las membranas se mantenga por un período prolongado de tiempo. Coronas et al. [97] estudiaron la separación como una función del tiempo para varias membranas y observaron una reducción en la permeación de n-hexano y en la separación de n-hexano/2,2-dimetilbutano, este efecto se magnifica al aumentar la temperatura. Esta degradación de la membrana pudo ser revertida por calcinación a elevada temperatura para obtener sus valores iniciales. Van der Graaf et al. [95] investigaron la estabilidad de sus membranas de silicalita teniendo en cuenta la selectividad n-butano/i-butano a 30 °C observando que esta solamente presenta una pequeña disminución en un período de dos años, siendo expuesta a temperaturas entre 30 y 400 °C.

Lai et al. [98] usaron una membrana tipo MFI-alúmina y reportaron que el factor de separación de esta membrana no cambia y la permeación aumenta solamente un 10% luego de una serie de 100 ciclos de calentamiento a 220 °C. Sin embargo, es importante notar que no se realizaron experiencias a mayores temperaturas. Masuda et al. [99] reportaron el uso de una membrana catalítica de ZSM-5 sintetizada sobre un soporte tubular de alúmina para obtener olefinas a partir de metanol. Como un test de estabilidad térmica de las membranas los autores realizaron permeaciones de xilenos y observaron que la selectividad de esta membrana hacia *p*-xileno permanece constante luego de una serie de ciclos térmicos a 500 °C.

Teniendo en cuenta lo encontrado en la bibliografía se observa que la obtención de membranas de alta calidad que sean estables térmica y mecánicamente es un tema no resuelto de manera general que requiere mayores estudios. Más aún ningún estudio de estabilidad se ha encontrado utilizando membranas compuestas de cerámicos sobre tubos porosos de acero inoxidable. Considerando la importancia de las membranas para ser aplicadas a nivel industrial, es importante desarrollar métodos de síntesis que sean reproducibles y que permitan la obtención de sistemas estables a temperaturas elevadas y que al mismo tiempo posean bajos costos.

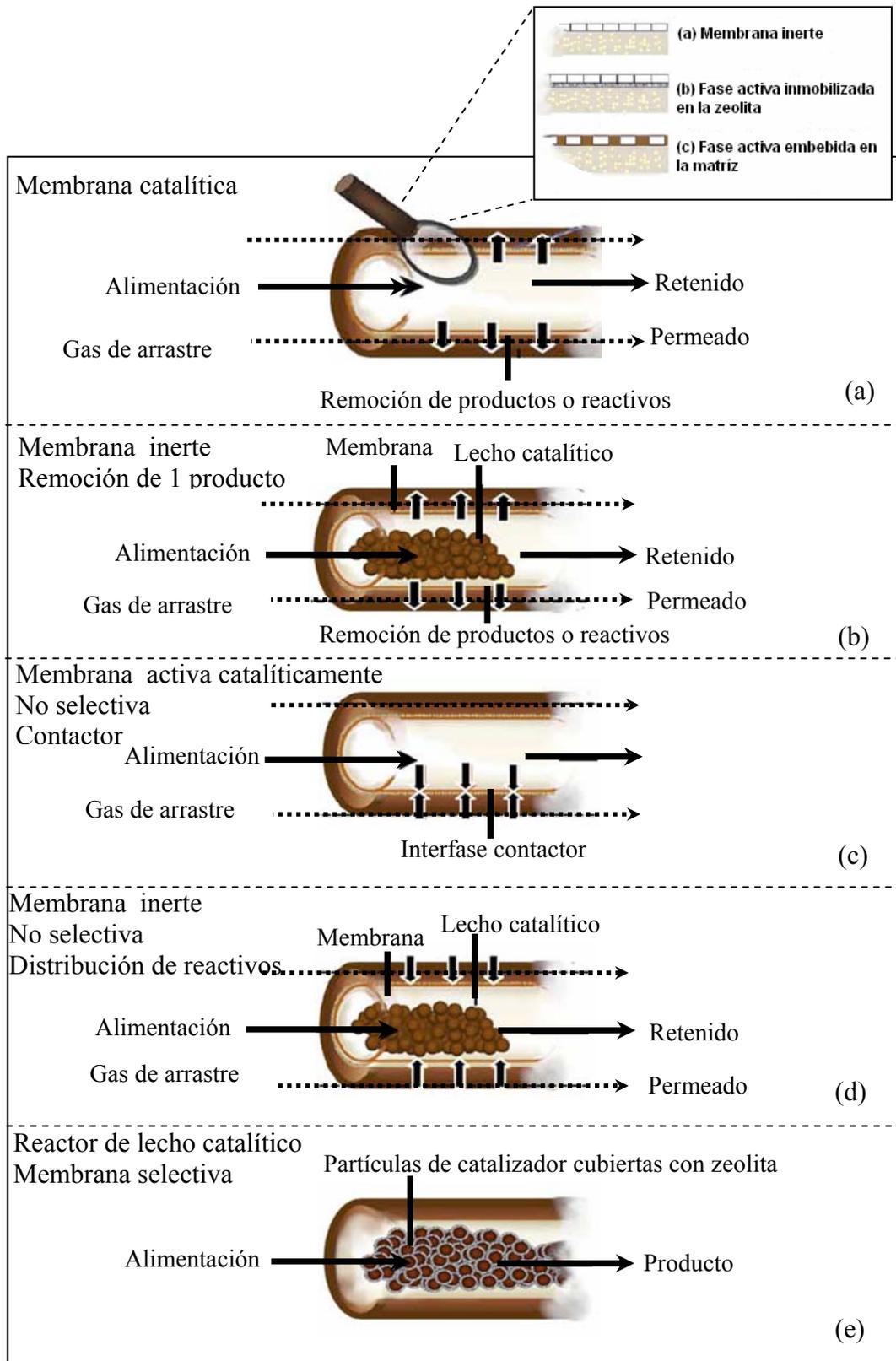
**Sellado de las membranas.** Otro factor que también es importante a tener en cuenta en el momento del diseño de las membranas es el sello a utilizar para poder separar las corrientes de permeado y retenido, ya que éste debe ser resistente a elevadas temperaturas. Teniendo en cuenta la importancia del sellado para realizar medidas de permeación se encuentran en la literatura algunos trabajos abocados al estudio de los materiales [100]. La opción más utilizada para soldar membranas cerámicas es unir las utilizando una junta a un metal mediante adhesivos cerámicos, presentando el inconveniente que generalmente estos adhesivos no son resistentes a elevadas temperaturas. Este producto, que se coloca entre ambas partes es luego calentada en atmósfera controlada generalmente de N<sub>2</sub> o Ar [101]. En el caso de las membranas cerámicas el esmaltado de los extremos porosos de los soportes es ampliamente utilizado, en este sistema la membrana es adaptada al módulo de permeación utilizando generalmente O-ring de grafito. Cuando se utilizan soportes metálicos, el problema del sellado de las membranas se ve simplificado con la utilización de soldaduras resistentes a elevada temperatura.

## 1.4. Reactores de membrana

La aparición de nuevos materiales que permiten condiciones de operación más severas y el desarrollo de tecnologías, que han dado lugar a numerosas y distintas configuraciones de reactores, han abierto las puertas a aplicaciones en las que las membranas no sólo son un elemento de separación o purificación, sino que permiten combinar en una sola unidad las etapas de reacción y separación. A pesar de que el concepto de reactores de membrana fue introducido en la década del 50 [102,103] fue con el desarrollo de nuevos materiales inorgánicos y membranas resistentes a altas temperaturas en los últimos 30 años que se observó el creciente desarrollo e importancia de los reactores de membrana. Este interés es demostrado por el continuo aumento en el número de publicaciones y patentes, en donde utilizan reactores de membrana para diferentes aplicaciones [104-108]. La posibilidad que ofrecen estos reactores en cuanto a las diferentes geometrías es de gran importancia, ya que le proporciona versatilidad al sistema de reacción. En la Figura 1.10 se presenta un esquema de los distintos tipos de reactores de membrana según la función que cumple la membrana. Las configuraciones de los reactores son; reactor de membrana catalítico (RMC), un reactor de membrana de lecho empacado, reactor de membrana no-selectivo, una membrana no-selectiva y un reactor con lecho catalítico (RSPBR) [109].

### 1.4.1. Reactores de membranas de zeolitas

A pesar de los grandes esfuerzos en el desarrollo de membranas de zeolitas, pocos trabajos reportan la aplicación de este tipo de membranas a reactores catalíticos. En la mayoría de las aplicaciones de reactores de membranas en base a zeolitas, éstas son utilizadas para separación y no con actividad catalítica. Un ejemplo de aplicación de este tipo de membranas es la deshidrogenación de isobutano a isobuteno reportado por Casanave et al. [48]. Ellos aplicaron una membrana tipo MFI soportada sobre tubos de alúmina obteniendo, sin embargo bajos rendimientos [110,111]. Una membrana de zeolita (mordenita o zeolita NaA) fue aplicada por Santamaría y colaboradores para remover selectivamente agua durante la síntesis en fase gas de MTBE obteniendo una mayor conversión que en reactor convencional [112]. Mitsui Engng. & Shipbuilding Corp. Tokio, incorporó una membrana de zeolita A para la separación de agua por preevaporación [113]. La hidrofobicidad de la zeolita A permite obtener una separación efectiva de agua de una corriente.



**Figura 1.10.** Diferentes configuraciones de reactores de membrana teniendo en cuenta la función de la membrana [109].

Por consiguiente, para aplicar este tipo de membranas a reactores comerciales es necesario mejorar una serie de características:

- i. La síntesis de membranas con elevada permeabilidad y selectividad, para lo cual se requieren películas delgadas de buena calidad.
- ii. Reproducibilidad y elevada estabilidad térmica de las membranas.
- iii. Productos efectivos para el sellado de las membranas a elevada temperatura ( $>250^{\circ}\text{C}$ ) para el caso de las membranas cerámicas.
- iv. Disminuir los costos de las membranas y de los módulos de membrana.
- v. Es necesario también dilucidar el transporte de multicomponentes a través de poros zeolíticos y no-zeolíticos de las membranas de este tipo.

Grandes progresos han sido realizados en la última década con el objetivo de entender tanto los mecanismos de separación de las membranas de zeolitas como los procesos que llevan a obtener películas delgadas, libre de defectos y con elevados flujos de permeación, así como también la modificación y obtención de nuevos materiales [114,115], de tal forma de poder aplicarlas en reactores de membrana.

### **1.5. Separación de isómeros de xileno con membranas tipo MFI**

La separación de isómeros de xileno con membranas tipo MFI, ofrece una alternativa promisoría, potencialmente más económica, para la separación continua de *p*-xileno de sus isómeros. La separación de *p*-xileno con membranas compuestas tipo MFI es esperada debido a su menor diámetro cinético comparado con el de sus isómeros que se traduce en su mayor difusividad en los canales de esta estructura (la relación en los coeficientes de difusión es  $p:o:m = 1000:1:1$  [116]). Además de la dependencia de la permeación con las condiciones operativas (presión parcial, temperatura y composición de la mezcla alimentada), existe una fuerte dependencia con la microestructura de la membrana (espesor, orientación de los cristales, etc). Varios autores han estudiado la separación de isómeros de xileno utilizando membranas de silicalita sintetizadas en diferentes condiciones, siendo los resultados encontrados inconsistentes. En la Tabla 1.3 se presenta en forma comparativa los datos más relevantes de permeación y factores de separación de mezclas de isómeros de xilenos reportados para membranas de zeolita tipo MFI.

Keizer et al. [117] realizaron medidas de permeación de xilenos en membranas de silicalita sobre soportes de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en forma de discos. Ellos obtuvieron factores de separación  $\alpha_{(p/o)}$  menores a 1 a 25 °C y de 60 a 127 °C, mostrando que el factor de separación de mezclas binarias de p/o xileno depende significativamente de la temperatura de operación, presentando el flujo de permeación de *p*-xileno un máximo con la temperatura (a 127 °C).

Wegner et al. [118] realizaron un estudio de pervaporación de isómeros de xilenos puros y de mezcla a través de una membrana de silicalita sobre soportes de  $\alpha$ -alúmina en forma de disco. Observaron que la membrana fue permeable a todos los isómeros de xileno en un rango de temperatura de entre 26 y 75 °C. En este intervalo de temperatura no fue posible la separación de los tres isómeros, observando una disminución en el flujo de pervaporación con el tiempo, lo cual se lo atribuyen a un bloqueo de los poros por quimisorción de las moléculas de xilenos. Este cubrimiento de los poros es debido a la formación de complejos tipo  $\pi$  entre el anillo bencénico de los moléculas de xileno y los sitios electrofílicos de la estructura zeolítica.

Xomeritakis et al. [119] sintetizaron membranas c-orientadas por crecimiento secundario a 175 °C sobre soportes porosos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en forma de discos. Observaron que el flujo de permeación de *o*-xileno aumenta notablemente en presencia de *p*-xileno resultando en una disminución en la selectividad (máxima aproximadamente de 5), lo cual puede ser atribuido a la flexibilidad de la estructura tipo MFI en presencia de moléculas como *p*-xileno. De las experiencias de permeación de isómeros puros en función de la temperatura (22-200 °C) observaron que *p*-xileno aumenta hasta aproximadamente una temperatura de 100 °C, manteniéndose prácticamente constante hasta los 200 °C, mientras que *o*-xileno presenta un mínimo a 100 °C, proponiendo esta temperatura como efectiva para la separación de los isómeros. Considerando la baja separación obtenida con estas membranas, en un trabajo posterior [52] los mismos autores analizan el efecto del agregado de n-hexano sobre la selectividad de las membranas. Las membranas sintetizadas en este caso fueron obtenidas a diferentes temperaturas 24 h a 175 °C (tipo A), 120 h a 90 °C (tipo B). El rango de temperatura estudiado en las experiencias de permeación de xilenos fue entre 22 y 275 °C y una presión parcial de alimentación de entre 0,7 y 0,9 kPa.

**Tabla 1.3.** Comparación de datos de permeación y factores de separación de xilenos reportados para membranas de zeolita tipo MFI.

Soporte	Alimentación	Rango de T (°C)	Factor de separación <sup>a</sup>	Permeación <sup>b</sup> [x10 <sup>7</sup> mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	Referencia
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , disco	0,7-0,9 kPa <i>para</i> / 0,7-0,9 kPa <i>orto</i>	22 - 275	60 a 100°C (tipoA) <sup>c</sup> 300 a 125°C (tipo B) <sup>d</sup>	0,50	[52]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , disco	0,22 kPa <i>para</i> / 0,52 kPa <i>orto</i> / 0,01 kPa <i>etilbenceno</i>	400	17 a 400 °C	2,70	[73]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , disco	0,5 kPa <i>para</i> / 0,45 kPa <i>orto</i>	22 - 275	483 a 220°C	1,96	[98]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , disco	0,62 kPa <i>para</i> / 0,52 kPa <i>orto</i>	25 - 200	60 a 127°C	0,10	[117]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , disco	0,86 kPa <i>para</i> / 0,64 kPa <i>orto</i>	22 - 200	48 a 100°C	0,80	[119]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , disco	0,27 kPa <i>para</i> / 0,59 kPa <i>orto</i>	390	16 a 390°C	3,00	[120]
Autosoportada	0,3 kPa <i>para</i> / 0,27 kPa <i>orto</i> / Disco 0,27 kPa <i>meta</i>	26 - 400	50 a 400 °C	0,40	[122]
SS, tubular	2,1 kPa <i>para</i> / 2,1 kPa <i>orto</i>	77-237	2,8 a 237 °C	0,05	[121]
B-ZSM-5					
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tubular	1,5 kPa <i>para</i> / 4,5 kPa <i>meta</i> / 1,35 kPa <i>orto</i>	127 - 400	p/m 27(400°C) p/o 7 (400°C)	0,01	[66]
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tubular	0,26 kPa <i>para</i> / 0,49 kPa <i>meta</i> / 0,2 kPa <i>orto</i>	70 - 300	30 a 250 °C	0,10	[125]

<sup>a</sup>Definido como relación p/o ó p/m-xileno

<sup>b</sup>Permeación de *p*-xileno a la misma temperatura que el factor de separación

<sup>c</sup>Membrana sintetizada a 175°C / 24h; medidas de permeación con el agregado de n-hexano

<sup>d</sup>Membrana sintetizada a 90°C / 120 h; medidas de permeación con el agregado de n-hexano

Los autores observaron que la adición de n-hexano aumenta la separación de isómeros de xilenos, debido a la adsorción preferencial de éste en los poros no zeolíticos respecto de los poros zeolíticos. El mayor factor de separación obtenido en estas membranas es de 300 a una temperatura de 125 °C (tipo B) y 60 a 100 °C (tipo A), disminuyendo significativamente al aumentar la temperatura. Recordar que en la práctica industrial se requiere trabajar a temperaturas entre 350 – 400 °C.

Hedlund et al. [120] sintetizaron y evaluaron membranas de altos flujos obtenidas por crecimiento secundario sobre soportes en forma de disco de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lo que estos autores proponen es evitar la invasión del soporte por medio de una técnica de impregnación con una resina (masking), de tal forma de evitar el crecimiento de cristales en la estructura porosa del soporte, permitiendo así obtener altos flujos de permeación (dos órdenes de magnitud superiores a los obtenidos en otros trabajos), evaluando la separación de gases y de isómeros de xilenos. Las experiencias de separación de xilenos fueron realizadas con una alimentación de 0,27 kPa de *p*-xileno y 0,59 kPa de *o*-xileno, obteniendo un factor de separación de 16 a 390 °C y una permeación de *p*-xileno de  $3 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Estos mismos autores en otro trabajo [73], reportan permeaciones de *p*-xileno de  $2,7 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$  y un factor de separación de *p/o*-xileno de 17 a 400 °C. Con un aumento en la presión parcial de hidrocarburos observaron una disminución tanto en la selectividad (5) de la membrana como en la permeación ( $2,75 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ), lo cual se le atribuye a un aumento en el cubrimiento de los canales zeolíticos por los hidrocarburos. Los autores no brindaron información sobre estabilidad sobre estas membranas delgadas.

Gump et al. [121] realizaron un estudio de permeación de *p*-xileno y *o*-xileno, en función de la temperatura (77 - 237 °C) y la presión parcial de alimentación en tres tipos de membranas zeolíticas tipo MFI (silicalita, ZSM-5 y ZSM-5 boro-sustituida) sintetizadas sobre soportes tubulares de acero inoxidable. Las membranas de ZSM-5 y silicalita presentaron un comportamiento similar de los isómeros de xileno con la temperatura, observándose en la de presentando la de ZSM-5 una mayor dependencia con la temperatura que la de silicalita. La membrana ZSM-5 boro-sustituida presentó mayor selectividad hacia *p*-xileno cuando se la compara con las otras, siendo la dependencia de los flujos de permeación con la temperatura menor en éste caso. El mayor factor de separación *p/o*-xileno obtenido fue para la membrana boro-sustituida ZSM-5, con una presión parcial de alimentación de 2,1 kPa y una temperatura de 152 °C, la mayor separación ideal fue de 130 y el factor de separación de mezcla de 60 a

152 °C, cuando la temperatura aumenta la selectividad disminuye hasta 2,8 a 237 °C. La difusión superficial y el transporte activado de gas fueron los mecanismos controlantes de este tipo de membranas. Teniendo en cuenta la tendencia de los flujos de permeación con la temperatura. Cuando analizan el efecto de la presión de alimentación de *p*-xileno postularon que se produce una distorsión de la red de la zeolita lo cual resulta en un aumento del flujo de permeación de *o*-xileno causando una menor separación de los isómeros como fue observado también en otros sistemas. La sustitución isomórfica de boro en la estructura zeolítica reduce la pérdida de selectividad, posiblemente por una disminución del tamaño de la celda unitaria debido al mayor tamaño de boro que hace a la estructura más rígida evitando la distorsión de la red en presencia de *p*-xileno.

Sakai et al. [122] sintetizaron membranas autoportadas de zeolita MFI, y evaluaron la permeación de isómeros de xileno puros y en mezcla ternaria como función de la temperatura en un rango entre 30 y 400 °C y una presión parcial de alimentación entre 0,3 y 5,1 kPa, variando también el espesor de membrana entre 60 y 130  $\mu\text{m}$ . El flujo de permeación de *p*-xileno presenta un valor máximo a 200 °C con una presión de alimentación de *p*-xileno de 0,3 kPa, mientras que el factor de separación de mezclas *p*/*m* y *p*/*o* alcanza un valor máximo de 250 a 200 °C sin observarse una diferencia significativa entre los flujos de permeación de los isómeros *m*- y *p*-xileno. Si bien este tipo de membranas (autoportadas) permite reducir la formación de defectos que se producen en la etapa de calcinación cuando las membranas son soportadas (debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmicos entre el soporte y la película de zeolita), presentan la gran desventaja de tener una baja resistencia mecánica.

Min et al.[123] estudiaron la separación de xilenos en el rango de temperatura entre 100-300 °C utilizando membranas Na-ZSM-5 sobre soportes tubulares de acero inoxidable, con estas membranas obtuvieron separaciones ideales mayores que 1 a 200 °C, pero factores de separación inferiores a temperaturas elevadas, debido a la mayor dependencia con la temperatura de los isómeros *m*- y *o*-xileno. Observaron que *p*-xileno presenta una mayor permeación a bajas temperaturas hasta aproximadamente 200 °C, presentando a altas temperaturas una mayor permeación de *m*-xileno que de *p*-xileno, lo cual fue observado tanto en experiencias con isómeros puros como con mezcla.

Lai et al. [87,98] reportaron resultados promisorios de permeación de xilenos utilizando membranas de silicalita sobre soportes planos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ellos obtuvieron membranas

b-orientadas por crecimiento secundario utilizando como agente estructurante un trímero de TPA en la etapa de crecimiento el cual fue previamente sintetizado. Para mejorar el comportamiento de las membranas utilizaron el método desarrollado por Tsai et al. [124] en donde realizan un pretratamiento del soporte que consiste en cubrir la superficie con silica mesoporosa. Las membranas obtenidas presentan una permeación de *p*-xileno de  $2 \times 10^{-7}$  mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup> y un factor de separación p/o-xileno de 483 a 220 °C, no presentando resultados de permeación de xilenos a temperaturas mayores. En este trabajo evalúan la estabilidad y reproducibilidad de las membranas reportando que después de 100 ciclos de calentamiento y enfriamiento a 220 °C las membranas fueron estables a esta temperatura y presentaron un cambio en el factor de separación del 10 %, siendo éste el único trabajo encontrado en donde se efectúa una evaluación de estabilidad térmica de este tipo de membranas para separación de xilenos. Los resultados presentados por estos autores con este tipo de membranas son muy promisorios, pero no presentan como se dijo anteriormente resultados de permeación a temperaturas mayores (350°C - 400°C), rango en el que se produce la reacción de isomerización de xilenos en reactores industriales.

Recientemente, Nennof y colaboradores [125] reportaron la separación de *p*-xileno de *m*-xileno y *o*-xileno en mezclas binarias, ternaria y una mezcla de ocho componentes (hidrógeno, metano, benceno, tolueno, etilbenceno, *p*-xileno, *m*-xileno y *o*-xileno) utilizando una membrana tipo MFI soportada sobre un soporte tubular de  $\alpha$ -alúmina. En este trabajo analizaron el efecto de la presión de alimentación y de la temperatura en las propiedades de permeación de la membrana, obteniendo para la separación de *p*-xileno desde una mezcla de ocho componentes una selectividad p/(m+o) de 6,4 y un flujo de *p*-xileno de  $7,1 \times 10^{-9}$  mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup> a 275 °C.

En el 2007, Mabande et al. [126] reportaron la síntesis y evaluación de membranas de Al-ZSM-5/silicalita-1 sobre soportes de acero inoxidable en forma de disco. Para evaluar las propiedades de permeación de las membranas realizaron experiencias utilizando diferentes mezclas binarias de N<sub>2</sub>/n-hexano, H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>, y separación de mezclas n/i-pentano y p/o-xileno. Comparando la calidad de las membranas sintetizadas ya sea con la capa de Al-ZSM-5 en la parte externa o viceversa observaron que aquella en la cual esta capa esta expuesta es la que presentó mejor calidad. La diferencia que se encuentran en estas membranas se le asigna a la diferente interacción de acuerdo a la composición química de la membrana. Tanto *p*-xileno como *o*-xileno presentan una importante dependencia con la temperatura presentando en el

caso de *p*-xileno un máximo a 100 °C, mientras que *o*-xileno presenta un mínimo a 120 °C. Así, el factor de separación presenta un máximo a 110 °C de 5, presentando a 200 °C un valor inferior a 2.

**Reactores de membrana.** Dalmon y colaboradores [66], fueron los primeros en estudiar la reacción de isomerización de xilenos utilizando un reactor catalítico de membrana. Para la separación selectiva de *p*-xileno incorporaron a un reactor catalítico una membrana de zeolita tipo MFI (silicalita) sobre un soporte tubular poroso de  $\alpha$ -alúmina. En primera instancia realizaron experiencias de separación a diferentes temperaturas comenzando por 400 °C y luego disminuyéndola hasta 150 °C. En estas condiciones *p*-xileno presenta un máximo de  $10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$  a una temperatura de 177 °C, mientras que los otros dos isómeros solamente son detectados del lado del retenido. El flujo de permeación obtenido en este caso es de un orden de magnitud inferior que los reportados en la literatura. Los factores de separación reportados fueron de 73 y 27 para *p*/*m* xilenos y de 21 y 7 para *p*/*o* xileno a una temperatura de 200 °C y 400 °C, respectivamente. Los autores utilizaron un catalizador de Pt/HZSM-5, para la isomerización de *m*-xileno diluido en N<sub>2</sub> a 304 °C. El aumento en el rendimiento de *p*-xileno reportado fue del 10 % comparado con el reactor de lecho fijo. Las conversiones fueron mantenidas bajas a los efectos de evitar la formación de productos laterales como tolueno y trimetilbenceno y así aumentar la selectividad hacia *p*-xileno. En las condiciones de reacción utilizadas no pudieron detectar *o*-xileno del lado de permeado, sin embargo como se mostró anteriormente la membrana presenta factores de permeación *p*/*o* de 7 a 400 °C.

Haag et al. [127] estudiaron la reacción de isomerización de xilenos utilizando membranas tipo MFI (H-ZSM-5 y silicalita) sintetizadas por crecimiento secundario sobre soportes tubulares de acero inoxidable. La membrana H-ZSM-5 presentó mayor selectividad hacia *p*-xileno (*p*/*o* = 4,3 a 300 °C) y menor permeación ( $3,55 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ) que la membrana de silicalita. Con esta membrana observaron un aumento en la conversión de *m*-xileno de aproximadamente el 14 % con mayor selectividad hacia *p*-xileno, mientras que alimentando *o*-xileno el aumento en la conversión es de 4,4 % trabajando a 400 °C.

Como puede observarse del análisis bibliográfico las membranas de zeolita son de gran importancia en diferentes procesos a nivel industrial. La optimización de los procesos de

síntesis, altamente reproducibles para obtener membranas estables térmica y químicamente es aún un desafío importante. La mayoría de los trabajos existentes en esta área corresponden a membranas sintetizadas sobre soportes cerámicos principalmente sobre  $\alpha$ -alúmina planos en forma de disco [87,88]. Sin embargo, es de mayor interés debido a su mayor factibilidad de ser aplicadas a nivel industrial la utilización de soportes tubulares preferentemente de acero inoxidable debido a su mayor resistencia mecánica.

La obtención de una membrana óptima para la separación efectiva de *p*-xileno de sus isómeros es un proceso que aún no está resuelto, quedando pendiente el análisis de numerosas variables. También es importante notar que al inicio de este trabajo de tesis no se encontraban en la literatura trabajos que abordaran la reacción de isomerización de xilenos utilizando un reactor de membrana catalítico, siendo el primero el presentado por Dalmon y colaboradores [66], en 2005.

## Objetivos

### 1.6.1. Objetivo general

Teniendo en cuenta la sostenida demanda de *p*-xileno a nivel industrial, generada por el creciente desarrollo de la industria textil y de los plásticos, es importante desarrollar nuevas tecnologías que permitan su purificación con menor consumo energético que las ya existentes. El objetivo principal de esta tesis es sintetizar en forma reproducible membranas de zeolita tipo MFI (aplicables a la separación de isómeros de xilenos), térmicamente estables, soportadas sobre tubos porosos metálicos de tal forma de brindarle mayor resistencia mecánica para su utilización industrial.

### 1.6.2. Objetivos específicos

Para poder alcanzar el objetivo principal es necesario cumplir con los siguientes objetivos específicos:

- ***Obtención de películas de zeolita tipo MFI sobre la superficie de soportes tubulares metálicos.*** Numerosas variables afectan la calidad de las membranas compuestas de zeolita. Se estudiará sistemáticamente su efecto sobre la película de zeolita obtenida, a los fines de obtener membranas de buena calidad libre de defectos, con altos flujos de permeación y selectivas hacia *p*-xileno.
- ***Separación de isómeros de xileno.*** Las membranas serán evaluadas con medidas de permeación de xilenos puros y en mezcla ternaria en un rango de temperatura entre 150 – 400 °C, con el objetivo de obtener una membrana selectiva al *p*-xileno optimizándose las condiciones experimentales de separación.
- ***Estabilidad térmica de las membranas.*** Como ya se explicó es sumamente importante en el momento de seleccionar una membrana a ser aplicada a un proceso industrial que la misma sea estable térmica y mecánicamente. Por tal motivo se procederá a realizar un estudio de estabilidad térmica a las membranas sintetizadas.
- ***Reproducibilidad de las membranas sintetizadas.*** Existen pocos datos en la bibliografía sobre la reproducibilidad de los métodos de síntesis. Este es un tema importante al que se

prestará especial atención en vista a la aplicación de las membranas en reactores de isomerización.

- **Lograr una mejor comprensión del fenómeno de difusión selectiva en membranas zeolíticas compuestas.** Esto es necesario para optimizar el diseño a fin de maximizar la permeabilidad y selectividad.
- **Evaluación de las membranas en condiciones de reacción.** Las membranas con mayores flujos de permeación, selectividad y estabilidad térmica serán evaluadas en condiciones de reacción a los efectos de determinar la mejora en la producción de *p*-xileno, que se obtiene con la incorporación de una membrana en un reactor catalítico de isomerización de xilenos.

El presente trabajo de tesis surge a raíz del interés por parte de la empresa Repsol-YPF de desarrollar una tecnología para purificación de *p*-xileno de menor consumo energético y económico. En una primera instancia en nuestro grupo de trabajo se realizó el modelado de un reactor de isomerización de xilenos con la incorporación de membranas tipo MFI, trabajo objetivo de tesis de la Magister Andrea Deshayes.

## 1.7. Bibliografía

- [1] J. Coronas, J. Santamaria, *Top. Catal.* 29 (2004) 29.
- [2] J. C. Jansen, Th. Maschmeyer, *Top. Catal.* 9 (1999) 975.
- [3] G. Graph, *Purchasing Magazine*, 19 June 2003 [<http://www.manufacturing.net/pur/>].
- [4] T. Tsai, S-B. Liu, I. Wang, *Appl. Catal. A.* 181 (1999) 355.
- [5] <http://www.uop.com>
- [6] <http://www.exxonmobil.com>
- [7] R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, W. V. Steele, *J. Chem. Eng. Data*, 42 (1997a) 248.
- [8] R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, J. W. Reynolds, W. V. Steele, *J. Chem. Eng. Data*, 42 (1997b) 475.
- [9] R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, A. B. Cowell, J. W. Reynolds, W. V. Steele, *J. Chem. Eng. Data*, 42 (1997c) 758.
- [10] R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, W. V. Steele, *J. Chem. Eng. Data*, 42 (1997d) 772.
- [11] R. D. Chirico, W. V. Steele, *J. Chem. Eng. Data*, 42 (1997) 784.
- [12] J. A. Amelse, *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Zeolite Conf. (Montreal 1993)* 2 (1993) 457.
- [13] R. N. Bhattacharya, H. S. Rao, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 25 (1975) 183.
- [14] K. L. Hanson, A. J. Engel, *AIChE J.*, 13 (1967), 260.
- [15] A. Corma, A. Cortés, *V Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (1976), 309.
- [16] A. Cortés, A. Corma, *J. Catal.*, 51 (1978) 338.
- [17] A. Corma, A. Cortés, I. Nebot, F. Tomas, *J. Catal.*, 57 (1979) 444.
- [18] A. Corma, A. Cortés, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19 (1980) 263.
- [19] R. Allen, L. Yats, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 5289.
- [20] L. B. Young, S. A. Butter, W. W. Kaeding, *J. Cat.* 76 (1982) 418.
- [21] O. Cappellazo, G. Cao, M. Messina, M. Morbidelli, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2280.
- [22] D. J. Collins, K. J. Mulrooney, R. J. Medina, *J. Catal.* 75 (1982) 291.
- [23] J. R. Hopper, D. S. Shigemura, *AIChE J.*, 19 (1973) 1025.
- [24] M. A. Lanewala, A. P. Bolton, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3107.
- [25] S. Morin, N. S. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.*, 159 (1996) 296.

- [26] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry, and Use, John Wiley & Sons, New York London Sydney Toronto (1974) pp. 29 ff.
- [27] Structure Commission of the International Zeolite Association:  
<http://www.iza.structure.org/database/>
- [28] R. M. Barrer, J. Chem. Soc. (1948) 127.
- [29] C. S. Cundy, P. A. Cox, Microp. Mesop. Mater. 82 (2005) 1.
- [30] R. Szortak, Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification, New York (1989) 53.
- [31] F-Y. Dai, M. Suzuki, H. Takahashi, Y. Saito, Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986) 223.
- [32] S. Ilias, R. Govind, AIChE Symp. Ser. 1989, 85 (268) 18.
- [33] R. W. Baker, Membrane Technology and Applications 2<sup>nd</sup> Edition.
- [34] J. Karger, H. Pfeifer, Zeolites, 7 (2) 1987) 90.
- [35] S. Vasenkov, W. Bohlmann, P. Galvosas, O. Geier, H. Liu, J. Karger, J. Phys. Chem. B, 105 (25) (2001) 5922.
- [36] B. Millot, A. Methivier, H. Jobic, H. Moueddeb, M. Bee, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1096.
- [37] H. Takaba, A. Yamamoto, S. Nakao, Desalination 192 (2006) 82.
- [38] L. J. P. Van der Broeke, S. A. Nijhuis, R. Krishna, J. Catal., 136 (1992) 463.
- [39] R. W. Baker, Ind. Eng. Chem. Res., 41 (2001) 1393.
- [40] J. Armor, Appl. Catal., 49 (1989) 1.
- [41] G. Saraco, V. Specchia, Catal. Rev. Sci. Eng., 36 (1994) 305.
- [42] J. Coronas, J. Santamaría, Separation and Purification Methods, 28 (1999) 127.
- [43] J. Caro, M. M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Micropor. Mesopor. Mater., 38 (2000) 3.
- [44] Chiang, A., Chao, K., J. Phys. Chem. of Solids, 62 (2001) 1899.
- [45] L. Szabó, E. Lippai, P. Hadik, E. Nagy, F. Mizukami, S. Shimizu, I. Kiricsi, J. Bodnar, Ind. Chem., 26 (1998) 147.
- [46] J. Vartulli, S. Shih, C. Kresge, J. Beck, Stud. Surf. Sci. Catal., 117 (1998) 13.
- [47] M. P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, Chem. Eng. Sci., 57 (2002) 201.
- [48] D. Casanave, A. Giroir-Fendler, J. Sanchez, R. Loutaty, J-A Dalmon, Catal. Today, 25 (1995) 309.
- [49] A. Julbe, D. Farrusseng, J. C. Jalibert, C. Mirodatos, C. Guizard, Catal. Today, 56 (2000) 199.

- [50] O. De la Iglesia, S. Irusta, R. Mallada, M. Menéndez, J. Coronas, J. Santamaría, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 93 (2006) 318.
- [51] F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 125 (1999) 1.
- [52] G. Xomeritakis, Zh. Lai, M. Tsapatsis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 544.
- [53] N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Micropor. Mater.* 7 (6) (1996) 299.
- [54] K. Kusakata, T. Kuroda, A. Murata, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (3) (1997) 649.
- [55] K. Aoki, K. Kusakabe, S. J. Morooka, *J. Membr. Sci.*, 141 (2) (1998) 197.
- [56] J. E. Lewis, G. R. Gavalas, M. E. Davios, *AIChE J.*, 43 (1) (1997) 83.
- [57] G. J. Myatt, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 1103.
- [58] J. Jansen, *Stud. Surf. Sci.* 85 (1994) 215
- [59] G. Bonilla, D. G. Vlachos, M. Tsapatsis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 42 (2001) 191.
- [60] A. Giroir-Fendler, J. Peureux, H. Mozzanega, J-A Dalmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 A (1996) 127.
- [61] S. Miachon, E. Landrison, M. Aouine, Y. Sun, I. Kumakiri, Y. Li, O. Prokopová N. Guilhaume, A. Giroir-Fendler, H. Mozzanega, J-A Dalmon, *J. Membr. Sci.* 281(2006) 228.
- [62] C. Chau, I. Prevost, J-A. Dalmon, S. Miachon, US Patent 6.582.495 B2 (2003).
- [63] L. Dyk, L. Lorenzen, S. Miachon, J-A. Dalmon, *Catal. Tod.*, 104 (2005) 274.
- [64] O. Camus, S. Perera, B. Crittenden, Y. C. V. Delft, F. Dick, P. Meyerb, P. A. C. Pex, I. Kumakiri, S. Miachon, J-A. Dalmon, S. Tennison, P. Chanaud, *AIChE J.*, 52 (2006) (6) 2055.
- [65] P. Ciavarella, D. Casanave, H. Moueddeb, S. Miachon, K. Fiaty, J-A. Dalmon, *Catal. Today*, 67 (2001) 177.
- [66] Y. Sasaki, W. Shimizu, Y. Ando, H. Saka, *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 63.
- [67] K. Kusakabe, Y. Yokoyama, S. Morooka. J-I. Hayashi, H. Nagata, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 3027.
- [68] G. Xomeritakis, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, 120 (1996) 261.
- [69] P. Z. Çulfaz, A. Çulfaz, H. Kalipçilar, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 92 (2006) 134.
- [70] J. Motuzas, A. Julbe, R. D. Noble, A. Van der Lee, Z. J. Beresnevicius, *Micropor. Mesopor. Mater.* 99 (2007) 197.

- [71] J. Motuzas, S. Heng, P.P.S. Ze Lau, K.L. Yeung, Z. J. Beresnevicius, A. Julbe, *Micropor. Mesopor. Mater.* 99 (2007) 197.
- [72] F. Jareman, C. Andersson, J. Hedlund, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79 (2005) 1.
- [73] J. Hedlund, F. Jareman, A. Bons, M. Anthonis, *J. Membr. Sci.*, 222 (2003) 163.
- [74] O. Pachtová, M. Kocirik, A. Zikánová, B. Bernauer, S. Miachon, J-A. Dalmon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55 (2002) 285.
- [75] H. Lee, S. Zones, M. E. Davis, *Nature*, 25 (2003) 385.
- [76] A.N. Parikh, A. Navrotsky, Q. Li, Ch. K. Yee, M L. Amweg , A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* 76 (2004) 17.
- [77] Q. Li, Meri L. Amweg, Ch. K. Yee, A. Navrotsky, A. N. Parikh, *Micropor. Mesopor. Mater.* 87 (2005) 45.
- [78] M. Lassinantti, F. Jareman, J. Hedlund, D. Creaser, J. Sterte, *Catal. Today*, 67 (2001) 109.
- [79] J. Hedlund, M. Noack, P. Kölsch, D. Creaser, J. Caro, J. Sterte, *J. Membr. Sci.*, 159 (1999) 263.
- [80] M. Pan, I. S. Lin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 43 (2001) 319.
- [81] S. Gopalakrishnan, T. Yamaguchi, S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, 274 (2006) 102.
- [82] A. Cizmek, B. Subotica, D. Kraij, V. Babic-Ivancic, A. Tonejc, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 12 (1997) 267.
- [83] C. E. A. Kirschhock, S. P. B. Kremer, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 4897.
- [84] J. Hedlund, S. Mintova, J. Sterte, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 28 (1999) 185.
- [85] Li, G., Kikuchi, E., Matsukata, M., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 62 (2003) 211.
- [86] W-Y. Dong, Y. Long, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 76 (2004) 9.
- [87] Z. Lai, G. Bonilla, I. Díaz, J. G. Nery, K. M. A. Sujaoti, A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. Thompson, M. Tsapatsis, D. Vlachos, *Science*, 300 (2003) 456.
- [88] G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H.K. Jeong, Y. Lee, D. Vlachos, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 5697. G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H.K. Jeong, Y. Lee, D. Vlachos, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 5697.
- [89] Z. Wang, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48 (1-3) (2001) 229.
- [90] Z. Wang, Y. Yan Y., *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1101.

- [91] S. Li, C. Demmelmaier, M. Itkis, Z. Liu, R. Haddon, Y. Yan, Y., *Chem. Mater.*, 15 (2003) 2687.
- [92] Y. Yan, S. Chaudhuri, A. Sarkar, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 473.
- [93] L. T. Y. Au, W. Y. Mui, P. S. Lau, C. T. Ariso, K. L. Yeung, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 47 (2-3) (2001) 203.
- [94] G. T. P. Mabande, S. Ghosh, Zh. Lai, W. Schwieger, M. Tsapatsis, *Am. Chem. Soc.* 44 (2005) 9086.
- [95] J. M. Van der Graaf, A. S. van der Bill, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (10) (1998) 4071.
- [96] M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint, I. Sieber, J. Caro, *Microp. Mesop. Mater.* 49 (2000) 25.
- [97] J. Coronas, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1)(1998) 166.
- [98] Z. Lai, M. Tsapatsis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 3000.
- [99] T. Masuda, T. Asanuma, M. Shouji, S. R. Mukai, M. Kawase, K. Hashimoto, Methanol to olefins using ZSM-5 zeolite catalyst membrane reactor, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 649.
- [100] S. R. Reed, R. G. Stone, T. M. Nenoff, D. E. Trudell, S. G. Thoma, Unites States Patent US 6716275, assigned to Sandia Corporation, 2004.
- [101] G. Saracco, V. Specchia, *Cat. Rev, Sci. Eng, Cat.* 36 (2) (1994) 305.
- [102] J. N. Armor, *CHEMTECH* (1992) 557.
- [103] R. Soria, *Catal. Today* 25 (3-4) (1995) 285.
- [104] V. Diakov, B. Blackwell, A. Varma, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (9) (2002) 1563.
- [105] M. Pedernera, M. J. Alfonso, M. Menéndez, J. Santamaría, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (13) (002) 2531.
- [106] G. Barbieri, G. Marigliano, G. Golemme, E. Drioli, *Chem. Eng. J.* 85 (1) (2002) 53.
- [107] H. Wang, Y. Cong, W. J. Yang., *J. Membr. Sci.*, 209 (1) (2002) 143.
- [108] Y. Zhu, R. G. Minet, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (17) (1996) 4103.
- [109] E. E. McLeary, J. C. Jansen, F. Kapteijn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 90 (2006) 198.
- [110] D. Casanave, P. Ciavarella, K. Fiaty, J-A. Dalmon, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (13-14) (1999) 2807.
- [111] P. Ciavarella, D. Casanave, H. Moueddeb, S. Miachon, K. Fiaty, J-A. Dalmon, *Catal. Today*, 67 (1-3) (2001) 177.

- [112] M. A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, *Appl. Catal. A: Gen.* 200 (1-2) (2000) 201.
- [113] T. Masuda, H. Hara, M. Kuono, H. Kinoshita, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 3 (1995) 565.
- [114] E.E. McLeary, J. C. Jansen, *Top. Catal.* 29 (2) (2004).
- [115] M. Hong, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4035.
- [116] Wei, J. J. *Catal.* 76 (1982) 433.
- [117] K. Keizer, A. Burggraaf, Z. Vroon, H. J. Verweij, *J. Membr. Sci.*, 147 (1998) 159.
- [118] K. Wegner, J. Dong, Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, 158 (1999) 17.
- [119] G. Xomeritakis, S. Nair, M. Tsapatsis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38 (2000) 61.
- [120] J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, A. J. Bons, B. Carstensen, N. Corcoran, D. Cox, W. Deckman, W. Gijnsr, P. Moor, F. Lai, J. McHenry, W. Mortier, J. Reinoso, J. Peters, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 52 (2002) 179.
- [121] Ch. J. Gump, V. A. Tuan, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 565.
- [122] H. Sakai, T. Tomita, T. Takahashi, *Sep. Purf. Tech.*, 25 (2001) 297.
- [123] J-S. Min, Y. Kiyozumi, N. Itoh, 42 (2003) 80.
- [124] C-Y. Tsai, S-Y. Tam, C.J. Brinker, *J. Membr. Sci.*, 169 (2) (2000) 255.
- [125] X. Gu, J. Dong, T. M. Nenoff, D. E. Ozokwelu, *J. Membr. Sci.* 280 (2006).624.
- [126] G.T.P. Mabande, M. Noack, A. Avhale, P. Kölsch, G. Georgi, W. Schwieger, J. Caro, *Micropor. Mesopor. Mater.* 98 (2007) 55.
- [127] S. Haag, M. Hanebuth, G. T. P. Mabande, A. Avhale, W. Schwieger, R. Dittmeyer, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 96 (2006) 168.

# CAPÍTULO 2

---

## Metodología Experimental

## Metodología experimental

En este capítulo se describen los distintos equipos y procedimientos que han sido utilizados para el desarrollo de esta Tesis. En primer lugar se detallarán los diferentes materiales y métodos utilizados para la síntesis de las membranas empleadas para la separación selectiva de *p*-xileno de sus isómeros *m*- y *o*-xileno. También se presentarán brevemente los fundamentos básicos de las técnicas utilizadas y la información que se espera obtener con los equipos empleados en la caracterización de las membranas y de los polvos de síntesis. Se describen en forma detallada los equipos utilizados para las experiencias de permeación de compuestos puros y de mezcla ternaria y los reactores de lecho fijo y de membrana empleados en la reacción de isomerización de xilenos.

### 2.1. Síntesis de membranas

#### 2.1.1. Materiales

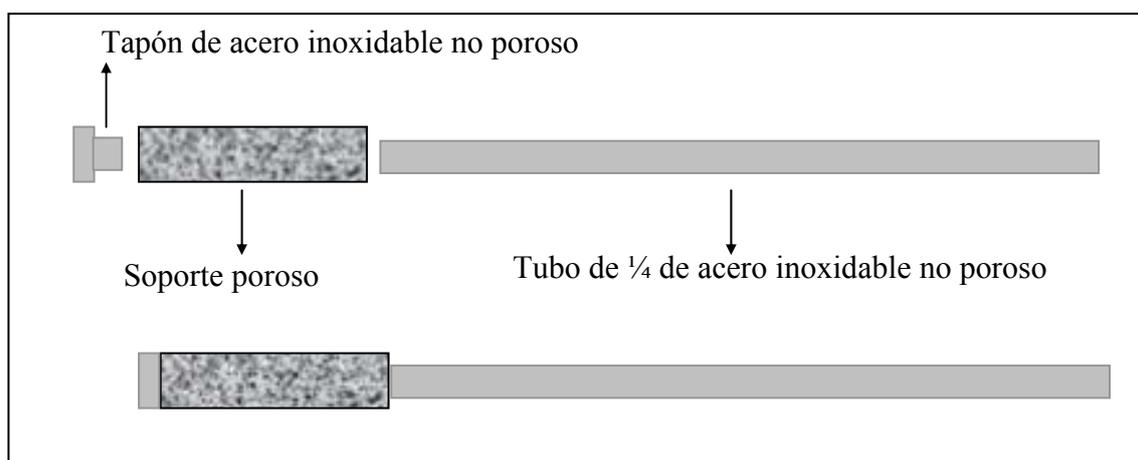
##### *Soportes metálicos*

Las membranas fueron sintetizadas en la superficie externa de soportes tubulares porosos de acero inoxidable 316L, adquiridos en Mott Metalurgical. Estos soportes presentan un diámetro externo de 10 mm e interno de 7 mm, con un tamaño de poro promedio de 2  $\mu\text{m}$  y un diámetro medio de retención de 0,2  $\mu\text{m}$ . En la Tabla 2.1 se presentan los resultados del análisis químico elemental del soporte realizado por EPMA (microanálisis de rayos X con sonda de electrones) y en forma comparativa los datos de las especificaciones dadas por el proveedor. Puede observarse que los valores están en concordancia, observándose una mayor diferencia en el caso de Ni. Es importante tener en cuenta al momento de comparar, que los resultados obtenidos por EPMA son semicuantitativos.

**Tabla 2.1.** Composición química porcentual de los soportes de acero inoxidable utilizados.

	Composición %					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	C
Proveedor	65,97	18	13	2	1	0,03
EPMA	67,00	21	3	3	1	----

Para la síntesis de las membranas, los soportes fueron cortados en piezas de 3 cm de largo para luego ser ensambladas y así poder adaptarlas al módulo de permeación. Con el fin de conectar la membrana al equipo de permeación cada una de estas piezas, fue soldada en uno de sus extremos a un tapón de acero inoxidable no poroso y en el otro, por el cual se introduce el gas de arrastre, a un caño de  $\frac{1}{4}$ " de acero inoxidable no poroso. De esta manera se asegura que el área de permeación esté restringida a los 3 cm de longitud (tubo poroso). En la Figura 2.1 se presenta un esquema de un soporte soldado para poder ser adaptado al módulo de permeación de xilenos. Previo a la realización de las síntesis, los soportes ya ensamblados fueron lavados con acetona en ultrasonido a una temperatura de 35 °C durante 30 min. Este procedimiento fue repetido tres veces a los efectos de eliminar cualquier residuo depositado. Luego los dispositivos fueron secados a 100 °C en estufa durante toda la noche.



**Figura 2.1.** Esquema del ensamble de una membrana.

### ***Reactivos utilizados***

Para las síntesis de las membranas y de las semillas de silicalita se usaron los siguientes reactivos:

#### ***- Fuente de silicio***

Tetraetilortosilicato (TEOS, 98 %), (Aldrich).

Aerosil 200 ó 300.

Ludox AS40 (Aldrich).

**-Fuente de aluminio**

Aluminato de sodio (Riedel-de-Haën)

**-Agente estructurante**

Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 1.0 M), (Aldrich)

Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr), (Aldrich)

**-Agente mineralizante**

Hidróxido de sodio (Cicarelli)

El intercambio iónico de las membranas fue realizado utilizando los siguientes reactivos:

Nitrato de bario, (Timper)

Acetato de estroncio, JMC grado 1 (Johnson Matthey Chemical LTD)

Acetato de Cesio, (MP Biomedical.)

Los xilenos utilizados en las medidas de permeación fueron:

*p*-xileno (99 %) (Aldrich)

*m*-xileno (99 %) (Aldrich)

*o*-xileno (98 %) (Aldrich)

**-Gases utilizados**

Las experiencias de permeación de nitrógeno fueron realizadas con N<sub>2</sub> 4.8, el cual fue utilizado como gas diluyente y gas de arrastre en las experiencias de permeación de xilenos.

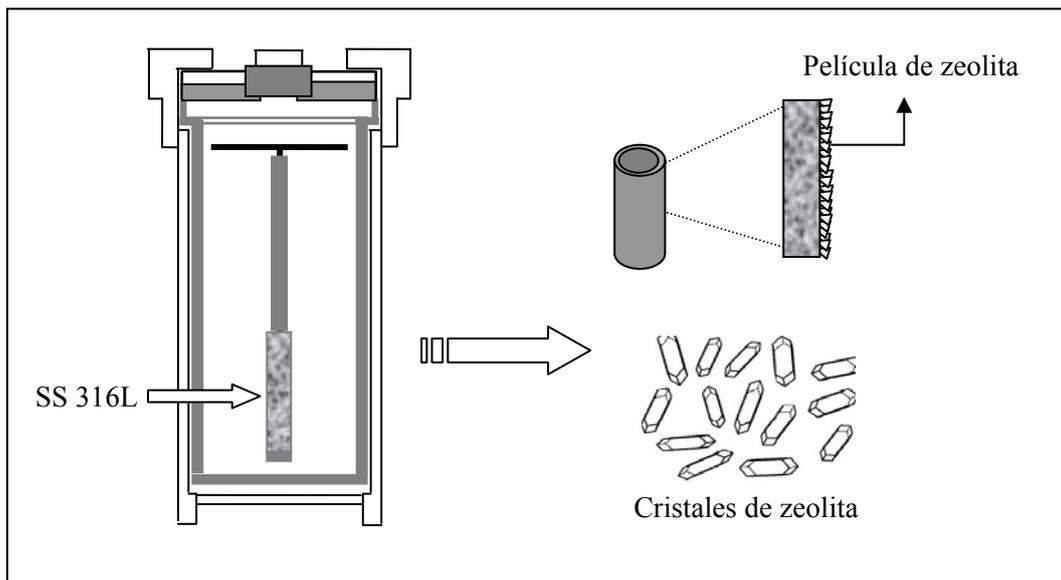
Para las experiencias de reacción se utilizó H<sub>2</sub> 4.8 como gas diluyente.

### **2.1.2. Síntesis de membranas de silicalita**

En primera instancia se sintetizaron membranas de silicalita sobre los soportes sin modificar (MM-1) y con diferentes tratamientos del soporte y variaciones en el gel de síntesis en orden de obtener membranas con mejor calidad. Con el fin de modificar la superficie del soporte se utilizaron diferentes procedimientos, en primer lugar se procedió a la calcinación del mismo a 800 °C durante 12 h en flujo de aire (20 ml/min). Con esto se intentó disminuir el tamaño de poro mediante el sinterizado del mismo, de tal manera de disminuir la penetración del gel de síntesis en los poros y facilitar la formación de una película de zeolita continua

sobre la superficie del mismo. Utilizando este pretratamiento se sintetizaron tres membranas modificando las condiciones de síntesis (membranas MM-2, MM-4, MM-7). Para la preparación de la membrana MM-8 el soporte fue previamente cubierto con una delgada capa de  $\gamma$ -alúmina persiguiendo el mismo objetivo que en el caso anterior. También se sintetizaron membranas de silicalita por crecimiento secundario utilizando como núcleos semillas de silicalita. Las características de cada una de estas membranas serán descritas en el capítulo 3.

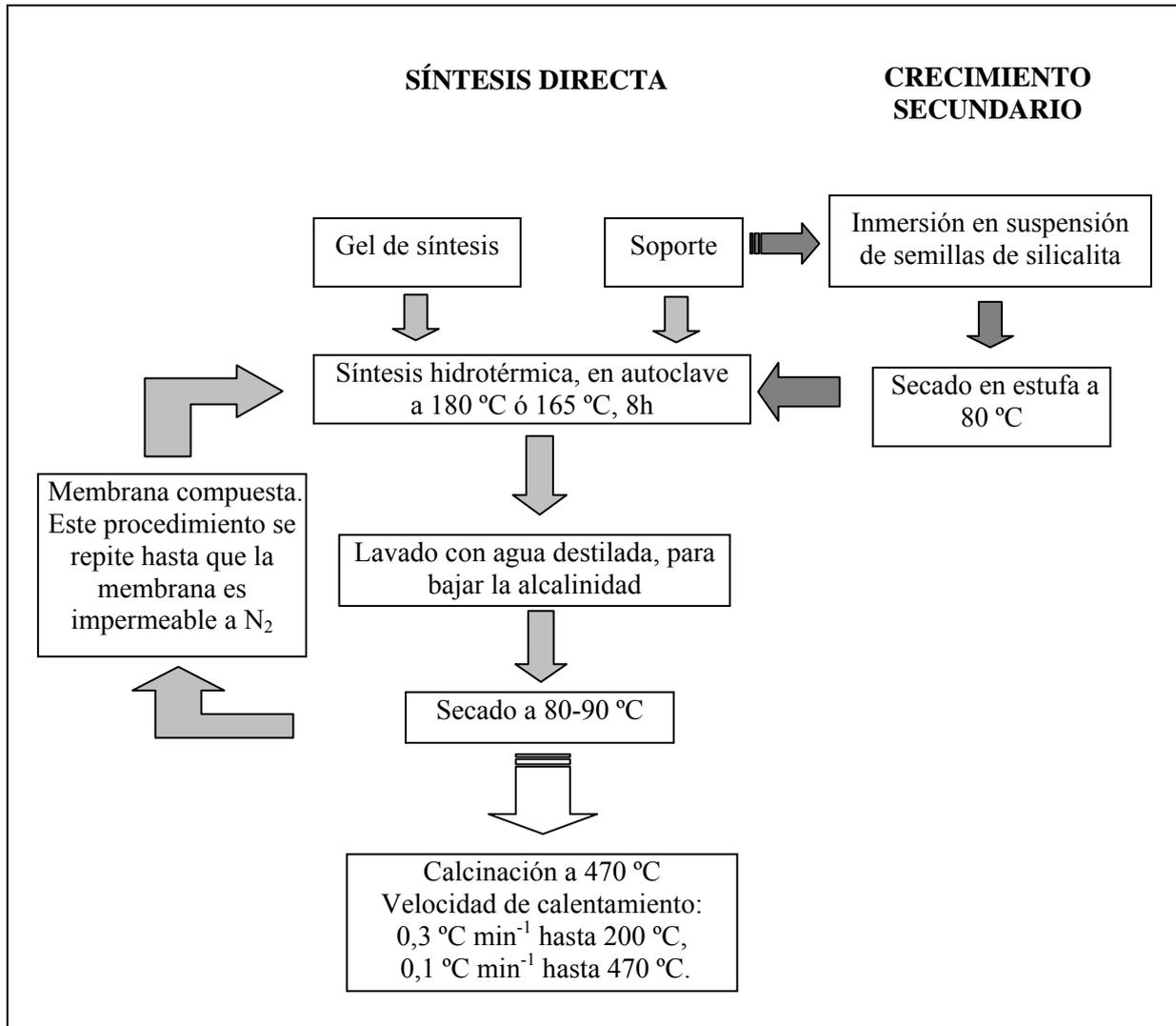
Una vez realizado el correspondiente pretratamiento del soporte, las membranas fueron sintetizadas en la superficie externa de los soportes modificados por diferentes técnicas, por síntesis hidrotérmica directa en un autoclave bajo presión autogenerada. La temperatura de síntesis en todos los casos salvo en las que se utilizó crecimiento secundario fue de 180 °C. Para la síntesis de las membranas se utilizaron dos composiciones de síntesis diferentes a los efectos de optimizar y mejorar la síntesis de las películas de zeolita en la superficie (MM-5).



**Figura 2.2.** Esquema del autoclave utilizado para la síntesis de las membranas.

En la Figura 2.2 se presenta un diagrama esquemático del autoclave utilizado para la síntesis. Para cada etapa hidrotérmica la membrana fue colocada verticalmente en el autoclave sujeta a un soporte de teflón, cubierta con 50 ml del gel de síntesis y llevadas a estufa previamente calentada a la temperatura de síntesis deseada. El autoclave fue mantenido en reacción por 8 h en todos los casos. Después del tiempo de síntesis la membrana fue retirada del autoclave, lavada sucesivas veces con agua destilada con el objetivo de disminuir el pH a 7 y de eliminar cualquier exceso de polvo de zeolita no adherido a la superficie del soporte.

La membrana fue secada a temperatura ambiente por 2 h y luego se llevó a estufa a 80 °C durante 24 h. Los polvos de síntesis obtenidos en cada etapa fueron lavados sucesivas veces con agua destilada y secados en estufa a la misma temperatura que las membranas.



**Figura 2.3.** Esquema general de los procedimientos de síntesis utilizados.

Con el fin de aumentar la reproducibilidad en la síntesis de las membranas de silicalita y ZSM-5 se utilizó la técnica de crecimiento secundario en la cual se separan las etapas de nucleación y crecimiento. Para ello, los soportes fueron previamente cubiertos con nanocristales de silicalita anteriormente sintetizados en el laboratorio. En la Figura 2.3 se presenta un diagrama del procedimiento general utilizado para la síntesis de las membranas estudiadas, técnicas de crecimiento secundario y de síntesis hidrotérmica directa. La técnica

de crecimiento secundario fue seleccionada considerando que ésta permite separar las etapas de nucleación de la de crecimiento de la capa zeolítica sobre el soporte, permitiendo obtener películas más homogéneas y de menor espesor que las que se obtienen por síntesis directa.

Para la síntesis de las membranas se utilizó un autoclave que consiste en una estructura rígida tipo reactor Parr, torneada en acero inoxidable AISI 304. El mismo se fabricó con un sistema de resortes de tensión regulable. Dentro del recipiente metálico, se colocó otro recipiente fabricado en teflón torneado, con un volumen interior de 100 cm<sup>3</sup> y tapa también en teflón. Los soportes metálicos fueron sujetos dentro del autoclave con un dispositivo de acero inoxidable cubierto con cinta de teflón.

### 2.1.3. Síntesis de nanocristales de silicalita

Los nanocristales de silicalita a ser utilizados para la técnica de crecimiento secundario fueron sintetizados en condiciones hidrotérmicas en un autoclave. El gel utilizado para la síntesis contenía Aerosil 300 como la fuente de silicio, hidróxido de tetrapropilamonio como agente estructurante e hidróxido de sodio como agente mineralizante. La relación molar del gel de síntesis utilizado fue: 25 SiO<sub>2</sub> : 2,125 NaOH : 6 TPAOH : 333 H<sub>2</sub>O [1]. Como es conocido de la literatura, elevado contenido de sílice y elevada alcalinidad favorece la síntesis de suspensiones coloidales de silicalita, al mismo tiempo que un elevado contenido de TPAOH favorece la nucleación de un mayor número de partículas. Si se emplea TPABr como agente estructurante para reemplazar TPA<sup>+</sup>, el número de partículas disminuye de acuerdo a la disminución de la alcalinidad, en este caso el TPAOH no solo cumple una función de estructurante si no también esta proveyendo al medio mayor alcalinidad. Previo a la síntesis en estufa la solución de síntesis fue agitada durante 24 h a una temperatura de 80 °C. Después de esto, el gel se calentó en estufa a 125 °C por 8 h en un autoclave, bajo presión autogenerada. La temperatura de síntesis fue seleccionada considerando que la obtención de cristales de menor tamaño se ve favorecida a menor temperatura.

La suspensión coloidal obtenida luego de las 8 h de tratamiento hidrotérmico fue centrifugada a 12000 rpm durante 30 min. con agua desionizada varias veces, hasta que el pH se aproximó a 7. La suspensión de nanocristales fue entonces diluida por adición de agua destilada hasta obtener una concentración de 20 g/L.

#### 2.1.4. Cubrimiento del soporte con nanocristales de silicalita

En los casos en los que se procedió a realizar la síntesis por crecimiento secundario el soporte fue previamente cubierto por “dip-coating” con nanocristales de silicalita los cuales fueron sintetizados previamente (Sección 2.1.3). Para tal efecto el soporte fue colocado en un dispositivo armado en el laboratorio, que consiste en un tubo de vidrio provisto de una llave dentro del cual se coloca el soporte en forma vertical y se deja fluir la suspensión de siembra, la llave se abre lentamente hasta obtener una velocidad de escurrimiento de aproximadamente 1 cm/min. El soporte fue inmerso en la solución tres veces sucesivas invirtiendo el sentido del escurrimiento de tal forma que el cubrimiento sea lo más homogéneo posible. Entre una inmersión y otra el soporte fue secado a temperatura ambiente por 60 min. Para permitir que el exceso de suspensión escurriera por el soporte, luego de las tres etapas se secó a temperatura ambiente por 2 h y posteriormente fue llevado a estufa a 80 °C durante 24 h.

#### 2.1.5. Síntesis hidrotérmica directa

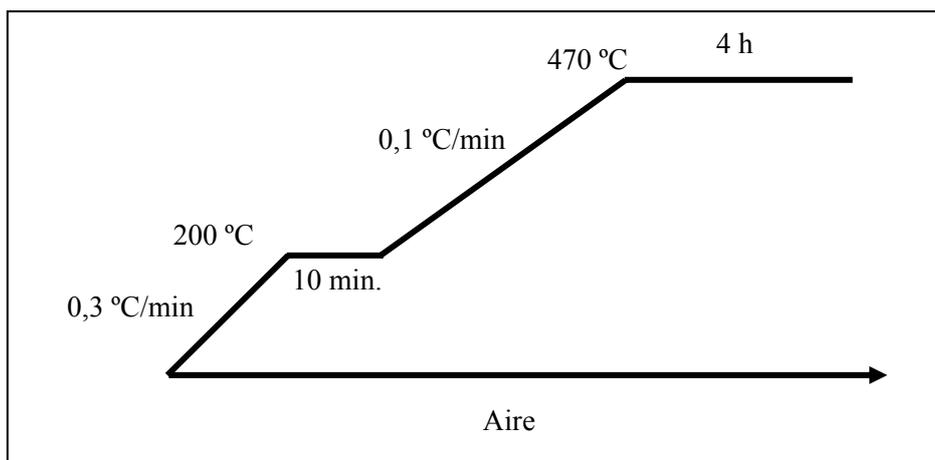
Las etapas de síntesis hidrotérmica directa ó crecimiento in situ, fueron realizadas todas con el mismo tiempo de síntesis en cada etapa (8 h) en un autoclave bajo presión autogenerada. En una primera instancia se utilizaron dos composiciones diferentes del gel de síntesis y dos temperaturas.

Una de las síntesis fue realizada utilizando como fuente de silicio Aerosil 200 y como agente estructurante TPABr, en este caso la composición del gel de síntesis fue:  $21\text{SiO}_2 : 788\text{H}_2\text{O} : 3\text{NaOH} : 1\text{TPABr}$  [2]. Como se observa en estas preparaciones con la idea de obtener silicalita no se incorporó una fuente de aluminio. Para realizar las síntesis, se prepararon dos soluciones por separado, en la primera de éstas se agregó el Aerosil 200 a una cantidad previamente pesada de agua (3/4 partes), ésta se agitó durante 2 h de tal forma de obtener una solución homogénea. Por otro lado se agregó al agua destilada restante (1/4) NaOH y TPABr. Esta última solución fue agregada a la anterior bajo agitación, que se mantuvo a temperatura ambiente por 24 h. Luego se procedió a colocar el soporte en el autoclave y a incorporar los 50 ml de solución. Se colocó el autoclave en estufa a 180 °C durante 8 h. Posteriormente se procedió al lavado intensivo de la membrana de tal forma de eliminar el exceso de solución de síntesis y de llevar el pH a 7. Se secó durante 2 h a temperatura ambiente luego fue llevada a estufa a 80 °C durante 24 h. Las etapas de síntesis fueron repetidas hasta que la membrana fue impermeable a  $\text{N}_2$  indicio de que se ha formado una película continua sobre la superficie del soporte.

En las síntesis en las que se utilizó TEOS como fuente de silicio se procedió de la siguiente manera para preparar la solución de síntesis: primero se pesó el agua necesaria y se incorporó a ésta el agente estructurante, en este caso TPAOH, luego bajo agitación y a temperatura ambiente se incorporó lentamente gota a gota el TEOS, de tal forma de evitar la hidrólisis del mismo. La agitación se mantuvo durante 24 h. Una vez transcurrido este tiempo se procedió de igual forma que en el caso anterior con la diferencia de que la síntesis fue realizada a 165 °C e igual tiempo [3]. La composición del gel de síntesis fue: 0,32 TPAOH: 1TEOS: 165H<sub>2</sub>O, esta composición se encontró como óptima para la obtención de una película de zeolita sobre la superficie del soporte como fue reportado por Wang et al. [3].

### 2.1.6. Eliminación del agente estructurante

Para la activación de las membranas, es decir, la eliminación del agente estructurante de la red de la zeolita una vez que las mismas fueron impermeables a nitrógeno, se procedió a la calcinación. Esta fue realizada a una temperatura máxima de 470 °C durante 4 h. La rampa de temperatura utilizada fue la siguiente: 0,3 °C min<sup>-1</sup> hasta 200 °C, 0,1 °C min<sup>-1</sup> hasta 470 °C (Figura 2.4). La velocidad de enfriamiento utilizada fue de 0,3 °C/min. Esta rampa fue seleccionada de tal forma de minimizar la formación de grietas en la película de zeolita debido a diferentes coeficientes de dilatación entre el soporte (15-19 x 10<sup>-6</sup>/°C) y la zeolita (positivo ~ 10<sup>-6</sup>/°C a temperatura ambiente pero cambia a -10<sup>-6</sup>/°C a mayores temperaturas). La completa eliminación o calcinación del agente estructurante fue verificada por medidas realizadas con FTIR y DRX.



**Figura 2.4.** Rampa de calentamiento utilizado para la calcinación de las membranas.

### 2.1.7. Síntesis de membranas de ZSM-5

Las membranas de ZSM-5 fueron sintetizadas por crecimiento secundario sobre el soporte cubierto previamente por nanocristales de silicalita siguiendo el procedimiento descrito anteriormente (sección 2.1.5). Primero se sintetizaron membranas con una relación Si/Al de 100, con la siguiente composición del gel de síntesis:  $21\text{SiO}_2 : 1\text{TPABr} : 3\text{NaOH} : 0,105\text{Al}_2\text{O}_3 : 987\text{H}_2\text{O}$ , la cual fue adoptada de la literatura [4]. Esta composición permite obtener películas de zeolita homogéneas sobre la superficie del soporte con la relación Si/Al deseada. Es importante destacar también que a menor contenido de aluminio en la estructura más fácil es la formación de una película continua, es por esto que con la finalidad de sintetizar membranas ZSM-5 se seleccionó esta relación Si/Al.

Posteriormente, con el objetivo de obtener membranas de ZSM-5 intercambiadas con diferentes cationes se procedió a sintetizar sobre la superficie del soporte películas con un mayor contenido de aluminio de tal forma de tener mayor número de sitios disponibles para el intercambio. Las membranas fueron sintetizadas con una relación Si/Al  $\sim 14$  con la siguiente proporción del gel de síntesis:  $28\text{SiO}_2 : 1,204\text{TPABr} : 3,4\text{NaOH} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1288\text{H}_2\text{O}$  [5]. En el caso de estas membranas se realizó primero una síntesis con relación Si/Al de 100 con el fin de favorecer la formación de una película continua de zeolita sobre la superficie del soporte ya que está reportado en la bibliografía [1] que sintetizando directamente una película con una relación de Si/Al  $\sim 14$ , es decir con un alto contenido de aluminio, la formación de una película continua se ve desfavorecida debido a que la velocidad de crecimiento de los cristales en la fase líquida es mayor que la velocidad de crecimiento sobre la superficie del soporte. Una solución a este problema es el crecimiento de zeolita con alto contenido de aluminio sobre una primer película con elevado contenido de silicio que ayude a la nucleación proveyendo un ambiente bajo en aluminio. La primera síntesis (Si/Al  $\sim 100$ ) fue realizada a una temperatura de  $165^\circ\text{C}$  mientras que las otras dos a  $175^\circ\text{C}$  durante 8 h. Luego de cada síntesis se procedió al lavado y secado de las membranas siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en el caso de membranas de silicalita. Las membranas fueron calcinadas a  $470^\circ\text{C}$  durante 4 h.

### 2.1.8. Intercambio iónico de las membranas de ZSM5

Para el estudio del efecto del cation intercambiado en la permeación selectiva de isómeros de xileno, se sintetizaron membranas Na-ZSM-5 que posteriormente fueron intercambiadas con cationes alcalinos térreos ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) y alcalinos ( $\text{Cs}^+$ ) con el fin de analizar efectos tales

como tamaño iónico, carga, etc. Las membranas Ba-ZSM-5 y Cs-ZSM-5 fueron obtenidas por intercambio con soluciones de nitrato de bario y acetato de cesio, respectivamente a 80 °C durante 24 h, bajo agitación. En el caso de la membrana de Sr-ZSM-5 se procedió a realizar el intercambio con dos ciclos sucesivos a 80 °C durante 24 h utilizando acetato de estroncio, a los efectos de obtener un grado de intercambio similar al de las otras membranas. La concentración de los cationes en las soluciones fue 0,1M. Luego del intercambio las membranas fueron lavadas intensamente con agua destilada y secadas a temperatura ambiente.

También se realizó intercambio catiónico de los polvos de síntesis obtenido para realizar medidas de absorción atómica. El intercambio de los mismos fue realizado en las mismas condiciones que las membranas y los polvos una vez realizados los intercambio fueron lavados sucesivas veces y secados en estufa a 100 °C.

## 2.2. Caracterización de las membranas

Para la caracterización de las membranas antes y después de las medidas de permeación de xilenos y de los polvos obtenidos en cada síntesis se utilizaron las técnicas de Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de rayos X por sonda de electrones (EPMA) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Para la caracterización de los polvos obtenidos en cada síntesis además de éstas técnicas se utilizó espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). También se realizaron medidas de permeación de nitrógeno y de xilenos (isómeros puros y mezcla ternaria).

### 2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

En el caso más general los sólidos están constituidos por una fracción material amorfa y otra parte ordenada en forma de cristales. Cuando los rayos X inciden sobre el sólido, la parte amorfa dispersa los rayos en forma incoherente, conduciendo a la aparición de un halo en el difractograma. Al atravesar la parte cristalina, los rayos X son difractados coherentemente de acuerdo a la Ley de Bragg:

$$2 d \sin \theta = N \lambda \quad (1)$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación monocromática utilizada,  $N$  el orden de difracción,  $\theta$  el ángulo de difracción. La intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia conduce a un patrón de difracción característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada.

Esta técnica es utilizada para la determinación del grado de cristalinidad e identificación de especies presentes en las membranas y los polvos obtenidos en cada síntesis. Los difractogramas de las membranas sintetizadas, calcinadas y después de las medidas con xilenos fueron obtenidos en un instrumento Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos X con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  y filtro de Ni. Los espectros se obtuvieron con una velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ . de manera continua en el rango de  $2\theta = 5^\circ$  y  $40^\circ$ . Los difractogramas obtenidos fueron comparados con patrones de las zeolitas correspondientes.

**Preparación de las muestras.** En el caso de las medidas de DRX para las membranas, éstas fueron colocadas en el portamuestras del equipo verticalmente de tal forma que el haz de rayos X incidiera sobre la misma. Debido a la curvatura de la membrana tubular en todos los difractogramas se observa una distorsión a ángulos bajos (inferiores a  $2\theta=10^\circ$ ).

### 2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en la imagen producida debido al bombardeo mediante un haz de electrones sobre la superficie de la muestra a analizar, además de permitir el examen de la estructura tridimensional y de la textura de las superficies porosas. La interacción entre estos electrones y el sólido genera diversas señales que proporcionan diferentes informaciones acerca del material analizado. En un microscopio de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra. Las lentes en SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido; el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es lo que permite que las imágenes de SEM puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones, el cual viene definido por el diámetro de la apertura de la

lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura. La señal procedente del detector de electrones secundarios, se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz sobre la muestra, formándose así la imagen.

Fundamentalmente, un microscopio electrónico difiere de uno óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas reemplazan a las ópticas. Lo cual mejora mucho la resolución, ya que es proporcional a la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación incidente, de acuerdo con Heidenreich (1964):

$$x = 0,6 C_s^{0,25} \lambda^{0,75} \quad (2)$$

Donde  $x$  es la resolución (el mínimo tamaño que podemos distinguir en el microscopio) y  $C_s$  la aberración esférica del rayo incidente. La relación ilustra la ventaja de utilizar el bombardeo electrónico ( $\lambda = 0,5$  a  $10 \text{ \AA}$ ) en lugar de la luz ( $\lambda = 4000$  a  $7000 \text{ \AA}$ ).

La magnificación de un SEM puede ser de 500000 aumentos (con una resolución de nm), aunque en la práctica se queda en 100000 aumentos, y los aparatos menos sofisticados no superan los 30000 aumentos. La resolución final es de alrededor de 5 nm lo cual es suficiente para realizar un análisis cualitativo de la estructura y como la profundidad de campo es alta ( $\approx 150 \mu\text{m}$ ), se pueden obtener imágenes nítidas de superficies rugosas.

Esta técnica fue utilizada para examinar la morfología de las membranas y determinar el espesor de la película de zeolita depositada. En este trabajo para la caracterización de las membranas antes y después de las medidas con xilenos se utilizó un instrumento JEOL JSM-35C.

**Preparación de las muestras.** Las imágenes de SEM fueron obtenidas con muestras pequeñas (1 cm de largo), sintetizadas y tratadas en iguales condiciones que las membranas. Para obtener micrografías de las membranas después de la evaluación con xilenos las mismas fueron cortadas en pequeños trozos (aproximadamente 1 cm). Las muestras fueron recubiertas con oro por sputtering, ya que las mismas no son conductoras. En el caso de las observaciones de los perfiles de las muestras, éstas fueron inmersas en resina epoxi, (para evitar el

desprendimiento de la película de zeolita con el corte), cortadas y pulidas con papel de lija al agua número 500, 1000 y 1200.

### **2.2.3. Microanálisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EPMA)**

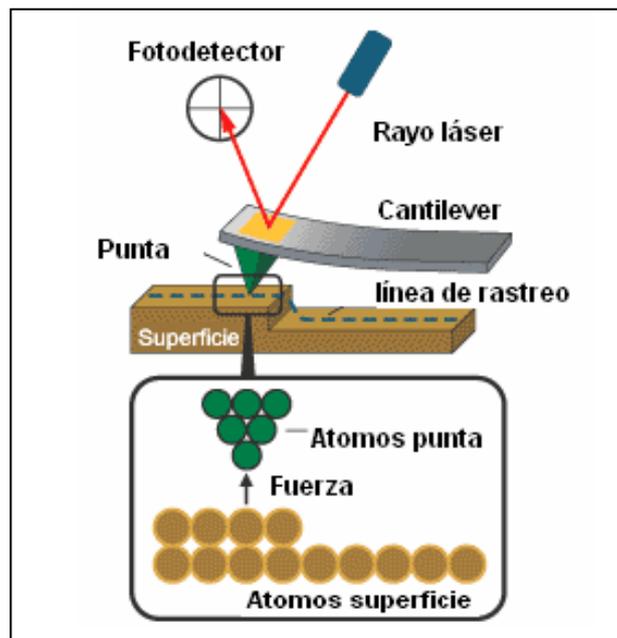
Esta técnica fue utilizada para determinar la relación Si/Al a través de la película de zeolita y para cuantificar el grado de intercambio en el caso de las membranas con intercambio iónico, así como también la distribución de las especies químicas presentes. Las medidas de microanálisis de rayos X con sonda de electrones (EPMA) fueron realizadas con el mismo equipo utilizado para obtener las micrografías, el cual está equipado con un sistema dispersivo en energía, marca EDAX, que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Esta técnica permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico esté comprendido entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive. El software del sistema EDAX, permitió el cálculo semicuantitativo de la composición elemental. La metodología analítica consideró como cien por ciento al total de los elementos presentes detectados.

**Preparación de las muestras.** A los efectos de ser analizada por esta técnica las muestras fueron cubiertas previamente por grafito por sputtering, lo cual evita posibles interferencias en las señales, logrando también una mayor sensibilidad de la técnica. Para el caso de analizar el perfil de las membranas estas al igual que para las medidas de SEM fueron inmersas en resina epoxi y luego cortadas. En el caso en que se analizó el crecimiento de la película en la estructura porosa del soporte, la membrana fue cortada sin inmersión en resina (mediante un quiebre de la misma sin cierra para mantener la estructura).

### **2.2.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

Esta técnica fue utilizada para estudiar las características morfológicas y topográficas de las membranas sintetizadas. La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar. Explicado de forma sencilla, se trata de una aguja minúscula (apenas 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza de interacción con los átomos del material. La ventaja que presenta la microscopía de fuerza atómica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones, con resolución nanométrica en el plano

de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que informan sobre propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico. A medida que la punta se mueve sobre la superficie de la muestra, se genera un trazo de la superficie y se construye una imagen tridimensional de la misma. A diferencia del microscopio de efecto túnel por barrido (STM), el AFM puede producir imágenes tanto de superficies aislantes como conductoras lo cual es una ventaja al momento de trabajar con materiales como las zeolitas. La técnica de AFM elimina los problemas inherentes a los equipos con haz de electrones por ejemplo, aberraciones cromáticas por dispersión de energía de electrones, deterioro de las muestras por la energía alta de los electrones, etc. Las muestras de AFM no requieren cubrimientos especiales ni ser expuestas a alto vacío como es el caso de otras técnicas. Debido a que la fuerza entre dos átomos puede ser atractiva o repulsiva según la distancia a la que se encuentren, existen al menos dos modos de medición AFM. En la primera la sonda se mantiene a una distancia de la muestra tal que se sienta repelida por ésta mientras se efectúa el barrido. Este es el modo de no contacto y el más sencillo de todos. Otros métodos mantienen la sonda a distancias tales que las fuerzas son atractivas, o hacen oscilar la sonda de manera que pase por las zonas de atracción y repulsión en cada ciclo. Estos modos son conocidos como de no contacto y de tapping. En la Figura 2.5 se presenta un esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.



**Figura 2.5.** Principio general de un microscopio de fuerza atómica.

**Preparación de las muestras.** A los efectos de ser analizada por esta técnica las muestras fueron cortadas en pequeños trozos de tal forma de minimizar la curvatura de las mismas y así poder tener una mejor imagen. Con esta técnica se tiene la ventaja que las muestras no necesitan un pretratamiento (cubrimiento) como en el caso de técnicas que permiten analizar solamente muestras conductoras. El único límite en el momento de la preparación de las muestras es el tamaño el cual esta sujeto a las dimensiones del equipo en si mismo.

### 2.2.5. Análisis químico por absorción atómica

La relación Si/Al de los polvos de zeolita obtenidos ha sido analizada por espectrofotometría de absorción atómica y comparadas con las calculadas a partir de las medidas de EPMA realizadas en la superficie de las membranas. Para poder hacer el análisis por absorción atómica de las muestras, éstas fueron digeridas previamente con ácido fluorhídrico bajo agitación y a temperatura moderada (60 °C).

El equipo de absorción atómica esta compuesto por: (i) una fuente de radiación; (ii) un atomizador o llama generada a partir de acetileno y aire en condiciones netamente oxidantes de modo que la muestra, succionada por un capilar, se reduce a su estado atómico, (iii) un monocromador (prisma y rendija) que separa las líneas de absorción de las demás líneas espectrales emitidas por la lámpara, (iv) un detector.

### 2.2.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se fundamenta en las oscilaciones de los átomos que constituyen las moléculas en torno a su posición de equilibrio. La amplitud característica de estas vibraciones hacen factible la interacción de la radiación IR con las oscilaciones de los átomos. Para poder aplicar la técnica de transmisión es necesario asegurar una máxima transparencia en la muestra que va a ser irradiada por el haz infrarrojo (a veces es necesario la adición de un diluyente que no absorbe en IR, como es el KBr). Se han de minimizar pérdidas por dispersión y absorción del haz. Esta técnica fue utilizada en las muestras en polvo antes y después de la calcinación para verificar la eliminación del agente estructurante de la estructura zeolítica. Para realizar estas experiencias se utilizó un espectrómetro Shimadzu 8101M. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas diluidas en KBr (ca. 1%). Todos los espectros fueron adquiridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y una acumulación de 40 barridos, utilizando como modo de medida transmitancia.

### 2.2.7. Análisis de tamaño de partícula por difracción láser (LPSA)

Para la determinación de distribución de tamaño de partícula de las semillas de silicalita sintetizadas se utilizó un instrumento Malvern Mastersizer X equipado con unidad de suspensión y ultrasonido y también el modelo Masterisizer 2000. Las mediciones se realizaron considerando un índice de refracción para la zeolita de 1,53 y para el agua de 1,33, operando con sensibilidad normal y un modelo de análisis de propósito general.

Estos equipos se basan en principios ópticos para la medición del tamaño de partículas. Un haz láser que atraviesa la zona de la muestra, en donde se colocan las partículas en suspensión, es dispersado en un ángulo dependiente del tamaño de la partícula con la que interaccionó. Cuando una partícula difracta la luz, la misma produce una intensidad característica a un ángulo de difracción, que se relaciona con el diámetro de la partícula. Las partículas grandes presentan picos de energía en ángulos de difracción pequeños y viceversa. Sobre la pantalla detectora se produce un espectro de difracción láser de las partículas, asociado a una dada distribución de tamaños. A través de un software el equipo procesa las señales y muestra la curva de distribución de tamaño de partículas en frecuencia volumétrica.

El instrumento mide diámetro equivalente de una partícula con un dado volumen, la distribución que se obtiene, es la cantidad en volumen de partículas de un dado tamaño, respecto al volumen total de partículas. Una ventaja de este método es que el tiempo de análisis es de unos 15 segundos y se obtienen distribuciones bastante exactas en un rango de entre 0,1 y 1000 micrones. Se debe considerar que para tamaños mayores a 2  $\mu\text{m}$  la difracción es independiente de las propiedades ópticas del materia, pero de 0,1 – 2  $\mu\text{m}$  se requiere de un modelo para considerar anomalías de difracción, como así también el índice de refracción del líquido y del sólido.

## 2.3. Medidas de permeación

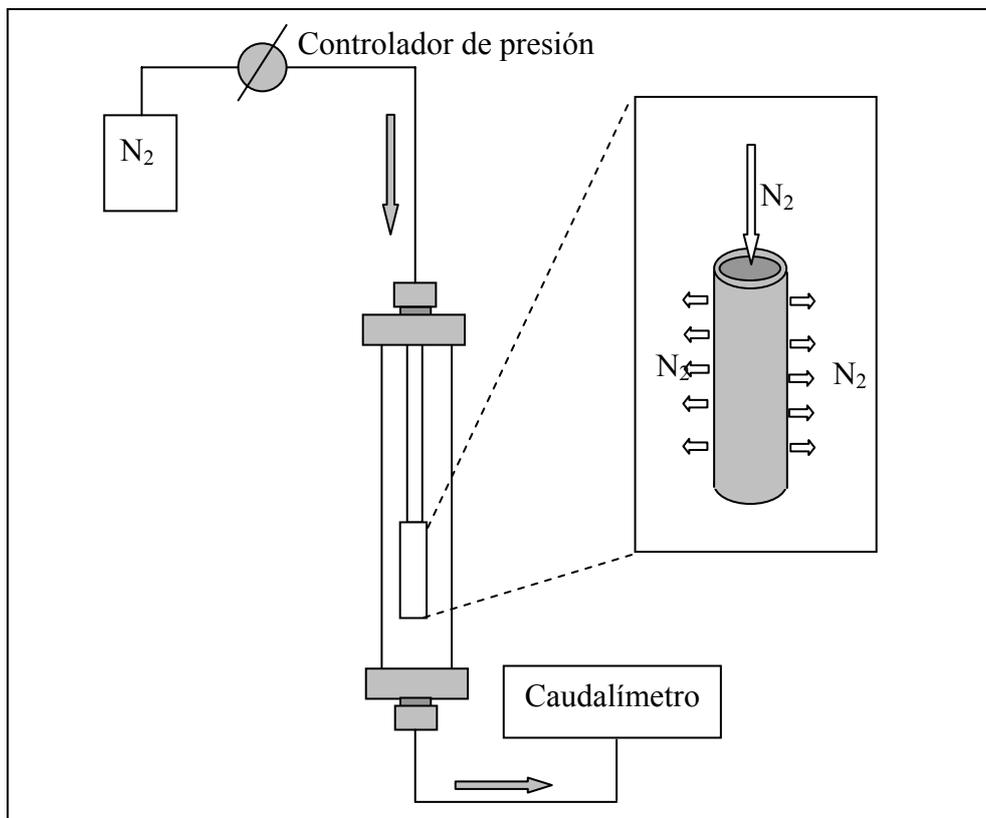
### 2.3.1. Permeación de $\text{N}_2$

Es importante distinguir entre permeabilidad ( $\text{mol m m}^{-2} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) y permeación ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ), ya que para poder determinar la permeabilidad es necesario conocer el espesor exacto de la película de zeolita que es la que controla el transporte y muchas veces es difícil de determinar. Una primera caracterización de las membranas consiste en realizar medidas de permeación de nitrógeno antes y después de la eliminación del agente estructurante. Las medidas de permeación de nitrógeno fueron realizadas a temperatura ambiente en un equipo

armado en nuestro laboratorio y a diferencias de presión a través de la membrana de entre 40 y 100 kPa. En la Figura 2.6 se presenta un esquema del equipo utilizado para las experiencias de permeación de N<sub>2</sub>. Las membranas fueron caracterizadas midiendo permeación de nitrógeno después de cada una de las etapas de síntesis de tal forma de verificar la formación de una película continua sobre la superficie del soporte. Cuando se consigue que la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la membrana se mantenga constante, se mide el caudal permeado con un caudalímetro a diferentes  $\Delta P$ , con el cual se calcula la permeación [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ] mediante la siguiente fórmula:

$$P = \frac{Q(\text{mols}^{-1})}{S_p(\text{m}^2)\Delta P(\text{Pa})} \quad (3)$$

Donde: P = permeación [ $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ], Q = caudal de gas permeado en estado estacionario ( $\text{mol s}^{-1}$ ), S<sub>p</sub> = área de permeación de la membrana ( $\text{m}^2$ ),  $\Delta P$  = diferencia de presión a través de la membrana (Pa).



**Figura 2.6.** Esquema del equipo de permeación de N<sub>2</sub> utilizado.

Las medidas de permeación de N<sub>2</sub> también fueron utilizadas como un test de estabilidad térmica de las membranas. Se realizaron experiencias antes y después de las medidas de permeación de xilenos y de cada ciclo térmico en el caso en que se realizaron varios ciclos a 400 °C. Comparando los resultados obtenidos con las membranas frescas y usadas se puede hacer una consideración de la estabilidad de las membranas.

**Error experimental.** El error experimental de las medidas de permeación de nitrógeno fue calculado considerando la desviación estándar de las medidas de flujo. Realizando un análisis estadístico de los resultados obtenidos se determinó que el error en estas medidas es de  $\pm 4\%$  con un intervalo de confianza del 95 %.

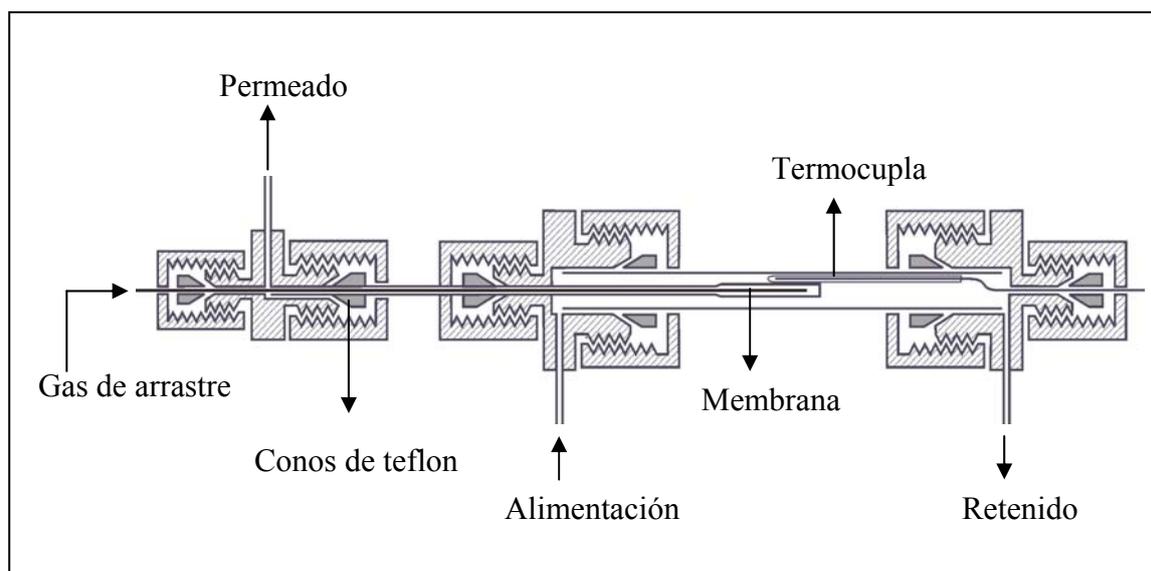
### **2.3.1.1 Perporosimetría**

Las medidas de perporosimetría fueron realizadas a temperatura ambiente con una diferencia de presión a través de la membrana de 50 kPa, manteniendo la presión del lado de permeado constante ( $1,01325 \times 10^5$  Pa). Las experiencias fueron realizadas en el reactor utilizado para las medidas de permeación de xilenos (Figura 2.7), utilizando como gas condensable *p*-xileno. Primero la membrana se calentó a 200 °C durante 6 h, a una velocidad de  $0,3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  a los efectos de eliminar cualquier compuesto adsorbido en la zeolita. Luego el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se midió permeación de nitrógeno a una diferencia de presión de 50 kPa. Después se procedió a incrementar gradualmente la presión parcial de *p*-xileno, en una corriente de nitrógeno saturada con el hidrocarburo. Para cada presión parcial ( $p/p_0$ ) se midió la permeación de nitrógeno al mismo  $\Delta P$ , y así se determinó la contribución de los espacios intercristalinos y/o fisuras al flujo total a través de la membrana.

### **2.3.2. Medidas de permeación de isómeros de xileno**

Las experiencias de permeación de xilenos se realizaron en un módulo de membrana tubular diseñado en el laboratorio (Figura 2.7). Para estas experiencias las membranas fueron conectadas al módulo de permeación utilizando conos de teflón (que se mantiene a temperaturas inferiores a 200 °C). Por la parte inferior del módulo se introdujo una termocupla para controlar la temperatura en la zona más próxima a la membrana. El reactor consiste de un tubo de cuarzo que se adapta al sistema con uniones reductoras de acero inoxidable Swagelok.

Previo a las experiencias de permeación, las membranas fueron pretratadas a 200 °C en flujo de N<sub>2</sub>, durante 4 h para la eliminación de cualquier orgánico. Posteriormente por el lado externo de la membrana (lado donde se depositó zeolita), se alimentó una corriente de N<sub>2</sub> que circuló previamente por un saturador que contenía xilenos (este se mantuvo a 35 °C), y por el lado interno de la membrana se hizo circular N<sub>2</sub> como gas de arrastre. La velocidad de flujo de la alimentación y del gas de arrastre se mantuvieron en 10 ml min<sup>-1</sup> y 9 ml min<sup>-1</sup> respectivamente, utilizando controladores de flujo másico (MKS Instruments).

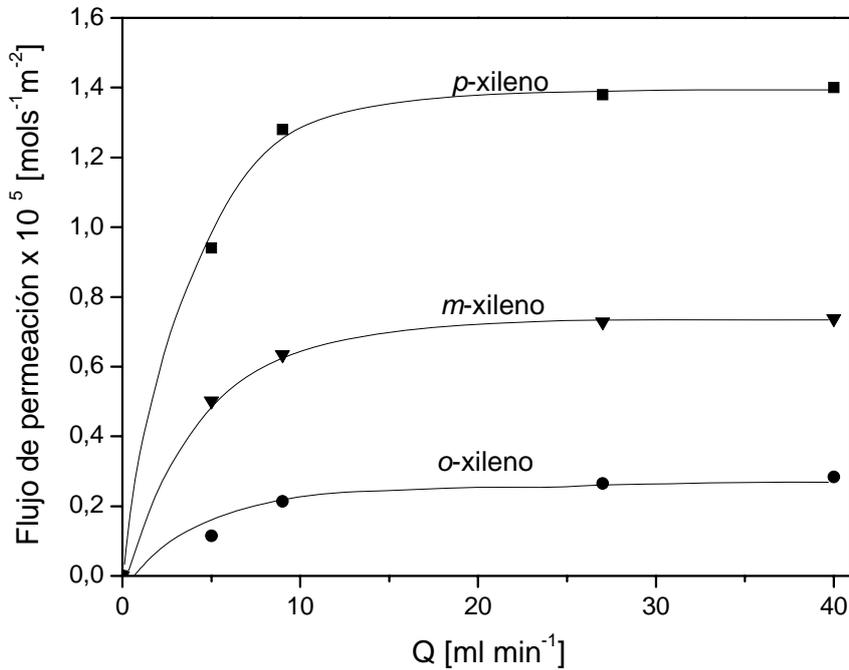


**Figura 2.7.** Esquema del reactor de membrana utilizado.

El flujo del gas de arrastre de 9 ml min<sup>-1</sup> está en el rango donde la permeación alcanza un valor máximo. Esto fue verificado por experiencias en donde se varió el flujo del gas de arrastre en el rango 5 y 40 ml min<sup>-1</sup> (Figura 2.7). La presión total a ambos lados de la membrana fue de  $1,013 \times 10^5$  Pa (1 atm). Para prevenir la condensación de los orgánicos y asegurar un valor de presión de vapor constante de los xilenos, todas las líneas del sistema fueron mantenidas a 150 °C utilizando cintas calefactoras.

Las composiciones de xilenos tanto en medidas de mezcla como de isómeros puros en las corrientes de alimentación, permeado y retenido fueron analizadas utilizando un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-9A equipado con un detector de ionización por llama (FID) y una columna empacada conteniendo Bentona 34 5% y SP-1200 5%, (Supelco). Se realizaron experiencias de permeación de isómeros puros y de mezcla ternaria en un rango de temperatura de 150 y 400 °C. La composición de la mezcla ternaria en la alimentación fue de

0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno (esto corresponde a la relación de equilibrio termodinámico de los isómeros)



**Figura 2.8.** Efecto del caudal del gas de arrastre en el flujo de permeación de xilenos.

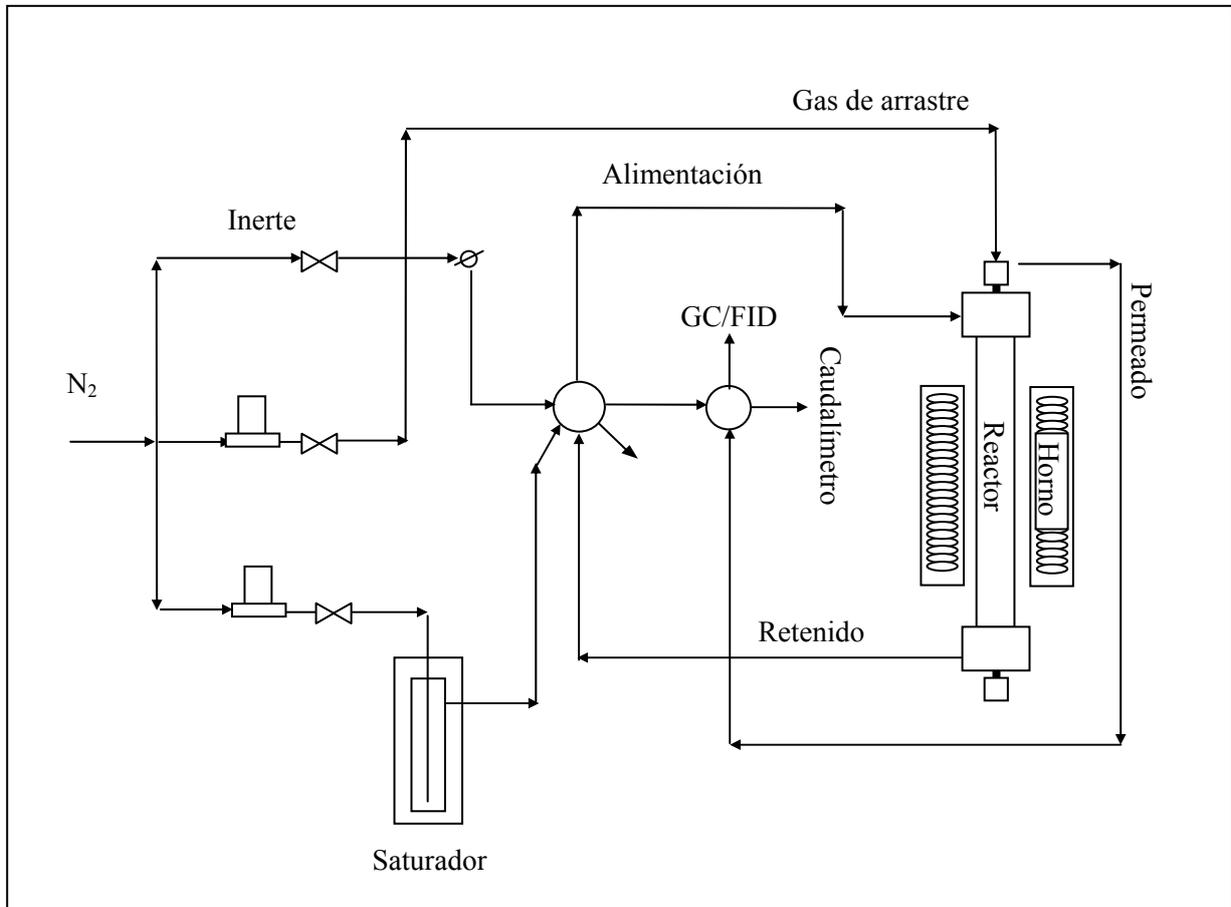
Las medidas de isómeros puros fueron realizadas con la siguiente composición de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno. El flujo de permeación de cada componente fue calculado utilizando su fracción molar (determinada por cromatografía), el flujo de la corriente de permeado, y el área de permeación de cada membrana. La permselectividad de la membrana fue definida como la relación de flujo de los isómeros, mientras que el factor de separación se define como:

$$\text{Factor de separación} = \frac{(X_p / X_i)_{\text{permeado}}}{(X_p / X_i)_{\text{alimentación}}} \quad (4)$$

Donde:  $X_p$ : fracción molar de *p*-xileno,  $X_i$ : fracción molar de *m*- u *o*-xileno. Cuando este valor es superior a uno se considera que la membrana es selectiva a *p*-xileno.

En la Figura 2.9 se presenta un esquema del equipo utilizado para las medidas de permeación de xilenos. La sección del reactor de membrana está provista de un horno eléctrico tipo libro. El horno, de 15 cm de alto, se encuentra dividido en dos mitades a lo largo

mediante un sistema de bisagras. La temperatura es controlada y mantenida al valor deseado utilizando un controlador-programador de temperatura (Novus).



**Figura 2.9.** Esquema del sistema de permeación de xilenos utilizado.

A los efectos de verificar el mecanismo de transporte a través de las membranas se realizaron experiencias de permeación de isómeros puros diluidos en nitrógeno en función de la diferencia de presión a través de las membranas ( $\Delta P$  entre 10 y 60 kPa). Las medidas fueron realizadas a una temperatura de 370 °C con alimentación igual que las experiencias realizadas en función de la temperatura (2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno). La presión dentro del reactor fue controlada utilizando un controlador de presión marca Bronkhorts y una unidad de flujo másico Brooks modelo 0151E.

*Error experimental.* Los resultados de permeación de xilenos reportados en los capítulos siguientes fueron obtenidos con un error experimental calculado a partir de la desviación estándar con un intervalo de confianza del 95 %, haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\bar{x} \pm z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

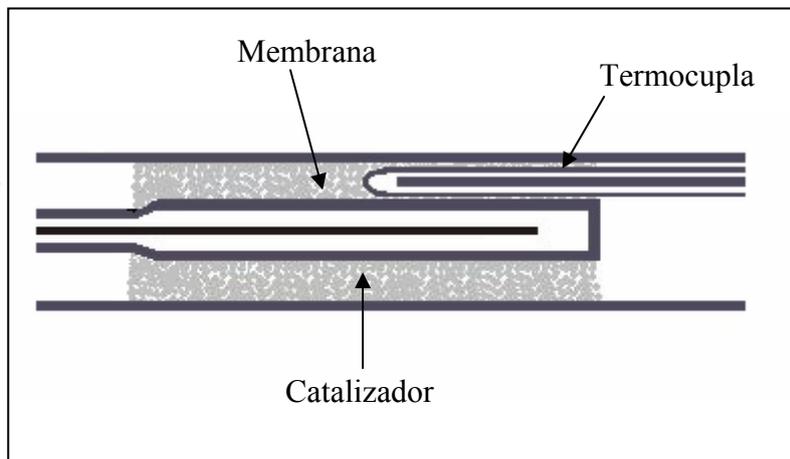
Donde:  $\bar{x}$  es la media muestral,  $\sigma$  = desviación estándar,  $n$ = población.

En todos los casos se observó que el error experimental se encuentra dentro de un  $\pm 5 \%$ .

#### 2.4. Reacción de isomerización de xilenos

Para las experiencias de isomerización de xilenos, se utilizó el mismo reactor detallado en la sección 2.3.2. Para tal fin el mismo fue adaptado de tal forma de poder colocar el lecho catalítico, en la Figura 2.10 se presenta la disposición del lecho catalítico y de la membrana. A los efectos de tener la misma geometría tanto en las experiencias de lecho fijo como en las experiencias en las que se incorporó una membrana, cuando se realizaron medidas sin membrana se colocó un dispositivo de acero inoxidable no poroso con la misma geometría que esta.

La membrana se colocó en el centro del reactor y en el espacio anular se cargó el catalizador diluido en cuarzo (malla 80). Por el lado interno de la membrana se hizo circular  $N_2$  como gas de arrastre.



**Figura 2.10.** Disposición del lecho catalítico en el reactor de membrana.

#### *Catalizador utilizado y condiciones de reacción*

El catalizador utilizado en todas las experiencias catalíticas es un catalizador comercial utilizado por Repsol-YPF en su planta de Ensenada, consiste de esferas de sílica-alúmina conteniendo Pt, con un diámetro de partícula de  $1,588 \times 10^{-3}$  m y un área superficial de  $116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Para las experiencias realizadas en el laboratorio el catalizador fue molido y tamizado a un diámetro de partícula de aproximadamente 0,15 mm. Se realizaron experiencias preliminares en donde se varió la dilución de catalizador en cuarzo entre 10% y 1,25%, a los efectos de optimizar las condiciones de reacción. La masa total utilizada fue de 3,9 g de tal forma de cubrir toda el área de permeación de la membrana. Se hicieron experiencias con tres alimentaciones diferentes:

- i. Mezcla ternaria de los isómeros de xileno con una relación igual a la que se alimenta en el reactor industrial, (*m*-xileno 65 % - *p*-xileno 14,5 % - *o*-xileno 20,5 %).
- ii. Mezcla binaria *m*-xileno (95%)/*p*-xileno (5%),
- iii. *m*-xileno puro.

En los tres casos se diluyó en corriente de hidrógeno con un flujo total que se varió entre 10 y 30 ml min<sup>-1</sup>. Las experiencias de isomerización fueron realizadas a una temperatura de 370 °C, teniendo en cuenta que en el reactor comercial la reacción se realiza a esta temperatura. También se realizaron experiencias a 340 y 390 °C para observar el efecto de ésta sobre la distribución de los productos de reacción.

### ***Pretratamiento del catalizador***

El catalizador fue activado in-situ en flujo de hidrógeno previo a las reacciones de isomerización a 350 °C. En primer lugar fue calentado en flujo de nitrógeno a una temperatura de 120 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 120 min, luego en flujo de hidrógeno se calentó a una velocidad de calentamiento lenta (0,6 °C/min) hasta 350 °C temperatura a la cual se mantuvo durante 120 min. En las experiencias en las cuales se incorporó una membrana al reactor la velocidad de calentamiento durante el pretratamiento fue más lenta (0,3 °C min<sup>-1</sup>) a los efectos de disminuir el estrés térmico y evitar así la formación de grietas en la película de zeolita durante el calentamiento. Una vez realizado este pretratamiento de reducción, el sistema se calentó lentamente en flujo de nitrógeno a la temperatura de reacción (370 °C).

### ***Rendimiento de reacción y selectividad***

El rendimiento de *p*-xileno ( $\eta$ ) está definido como la cantidad de *p*-xileno formado en la corriente (retenido ó permeado) dividido por la alimentación total. Representa la contribución de cada corriente al rendimiento total del sistema.

La selectividad (Sel) es el porcentaje de *p*-xileno presente dividido la cantidad de productos de reacción (*p*-xileno + *o*-xileno) en cada corriente.

## **2.5. Bibliografía**

- [1] M. A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Gutierrez, E. Miró, J. Santamaría, *Appl. Catal.*, 253 (2003) 256.
- [2] J. Coronas, J. L. Falconer, R. D. Noble, *AIChE J.*, 43 (1997) 1797.
- [3] Z. Wang, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 229.
- [4] J. Coronas, J. L. Falconer, R. D. Noble, *AIChE J.*, 43 (1997) 1797.
- [5] K. Aoki, V.A. Tuan, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (3) (2000) 485.

# CAPÍTULO 3

---

Membranas compuestas de silicalita y ZSM-5

## Membranas compuestas de silicalita y ZSM-5

Como se describió en el capítulo 2 se utilizaron diferentes métodos de síntesis para obtener membranas compuestas tipo MFI (silicalita y ZSM-5) sobre soportes metálicos de acero inoxidable selectivas a *p*-xileno. En este capítulo se presenta, en primer lugar una caracterización morfológica del soporte utilizado en la síntesis de las membranas y los principales resultados de caracterización (DRX, SEM, EPMA, AFM y FTIR) para las membranas y polvos obtenidos en las síntesis, datos de permeación de nitrógeno y de xilenos (isómeros puros y mezcla ternaria) analizando el efecto de la temperatura y la diferencia de presión. Se presenta un estudio de FTIR y DRX de los polvos de síntesis antes y después de la calcinación para verificar que la temperatura máxima elegida para la eliminación del agente estructurante sea eficaz. También se presentan medidas de absorción atómica en polvos para verificar la relación Si/Al de la zeolita y compararlos con los datos obtenidos por EPMA. Las condiciones de trabajo de cada una de las técnicas fueron suministradas en el Capítulo 2. En la Tabla 3.1 se muestran las condiciones de síntesis y principales características de las membranas de silicalita y de ZSM-5 sobre soportes tubulares de acero inoxidable sintetizadas en esta tesis. En lo que sigue del capítulo se presentan y discuten los resultados de las membranas más promisorias, teniendo en cuenta los datos de permeación, selectividad y estabilidad.

La mayor parte de los resultados presentados en este capítulo fueron incluidos en dos publicaciones en el Journal of Membrane Science [1] y el Chemical Engineering Journal [2]. Si bien se sintetizaron algunas membranas sobre soportes tubulares asimétricos de  $\alpha$ -alúmina (con capas de diferente diámetro de poro) en los estudios exploratorios de esta tesis, aquí se presentan solo los resultados de las membranas sintetizadas sobre soportes metálicos en virtud que éstos ofrecen mayor resistencia mecánica resultando más apropiados para una aplicación industrial. Estos tubos porosos tienen baja resistencia al transporte de materia y no son atacados químicamente por los productos químicos utilizados en las síntesis de zeolitas.

**Tabla 3.1.** Características de las membranas sintetizadas

Membrana	Zeolita	Tratamiento del soporte	Método de Síntesis	Temperatura (°C)	Ganancia en Peso (mg/g)
MM-1	Silicalita	S/T	Directa	180	15,22
MM-2	Silicalita	Calcinación a 800 °C	Directa	180	14,12
MM-3	Silicalita	Soporte pulido	Directa	180	12,11
MM-4	Silicalita	Calcinación a 800 °C	Directa	180	9,89
MM-5	Silicalita	S/T	CS	180	10,90
MM-6*	Silicalita	S/T	Directa	175	11,45
MM-7*	Silicalita	Calcinación a 800 °C	Directa	175	12,41
MM-8	Silicalita	Dip-coating $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Directa	180	15,50
MM-9	Na-ZSM-5	S/T	CS	175	12,04
MM-9(1)	Na-ZSM-5	S/T	CS	175	11,89

S/T= sin tratamiento, CS= Crecimiento secundario

\* Síntesis utilizando TPAOH y TEOS, mayor tiempo de síntesis (24 h).

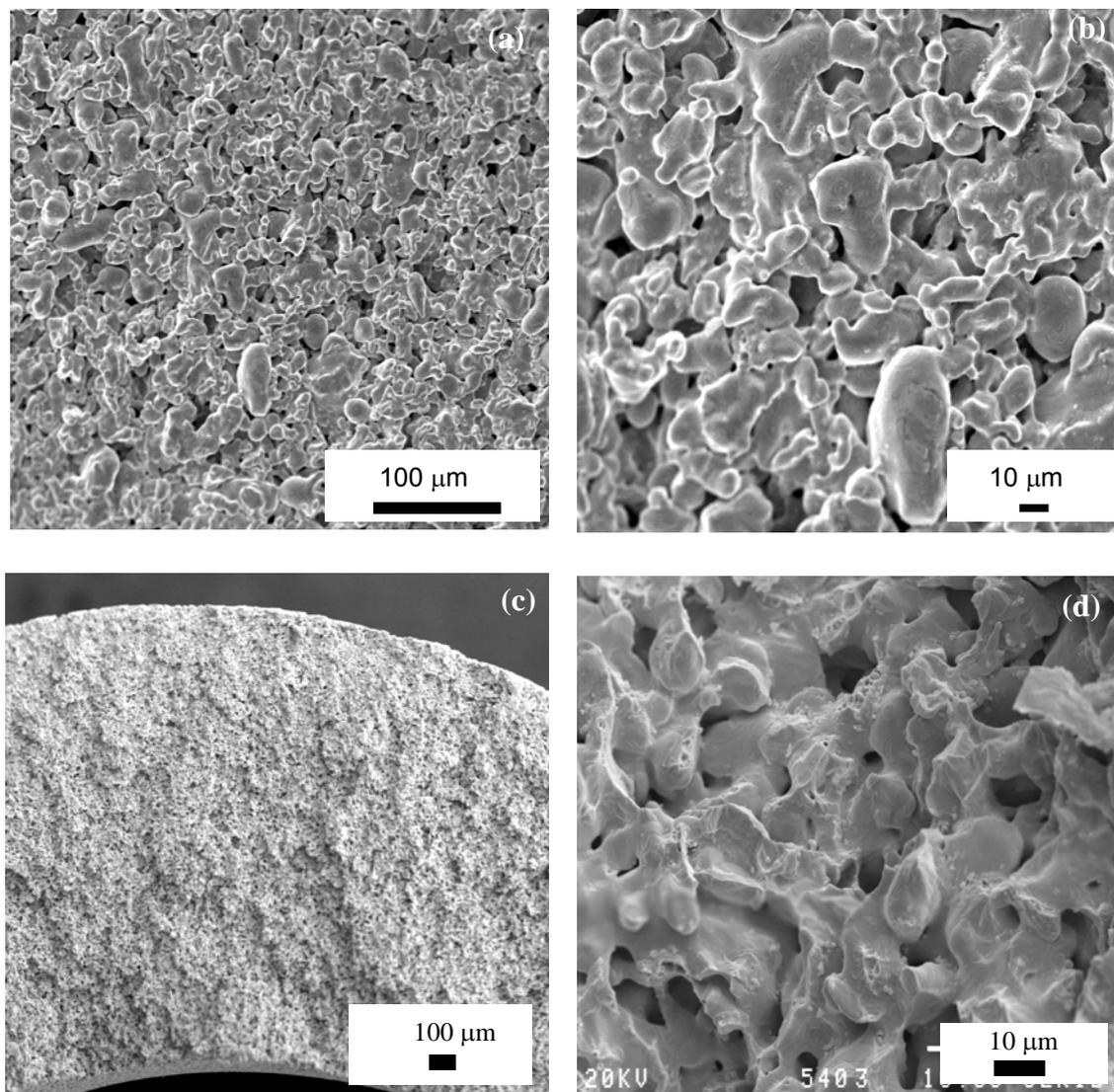
### 3.1. Caracterización de soportes de acero inoxidable 316 L

La rugosidad del soporte, tamaño de poro, reactividad y resistencia al transporte de materia son parámetros que afectan las características de permeación de las membranas compuestas, influenciando tanto en el proceso de cristalización de la película de zeolita como también en la formación de defectos en las etapas post-síntesis (calcinación). En esta sección se presenta la caracterización del soporte utilizado.

#### 3.1.1. Caracterización microestructural

En la Figura 3.1 (a y b) se presentan diferentes imágenes de SEM obtenidas de la superficie del soporte de acero inoxidable. Puede observarse que la superficie del soporte está formada por granos de diferentes tamaños con porosidad heterogénea y zonas con apertura de poro mayor. También se ve que los poros expuestos en la superficie del soporte presentan un diámetro mayor que el reportado por el fabricante (2  $\mu$ m), siendo el grado micrométrico 0,2

$\mu\text{m}$  (definido como el tamaño de una partícula esférica que es retenida por la porosidad interconectada del soporte). Esta heterogeneidad en cuanto a la estructura y tamaño de poros expuestos en la superficie se debe al proceso utilizado para la fabricación de los soportes.



**Figura 3.1.** Imágenes de SEM de la superficie de soporte de acero inoxidable 316 L (a, b) y del perfil (c, d).

El perfil de la estructura porosa del soporte fue analizado también por SEM (Figura 3.1c y d), en donde puede observarse una estructura heterogénea en cuanto al tamaño de los poros. Se tomaron imágenes en diferentes puntos de la misma y pudo concluirse que la distribución

de poros es homogénea y no se observa ninguna zona con morfología diferente, que evidencie una estructura asimétrica, es decir capas de diferente porosidad en el soporte, como ocurre con los soportes cerámicos más utilizados para la síntesis de estos materiales. En la Figura 3.1d se presenta una imagen representativa de mayor magnificación de la estructura porosa del perfil del soporte.

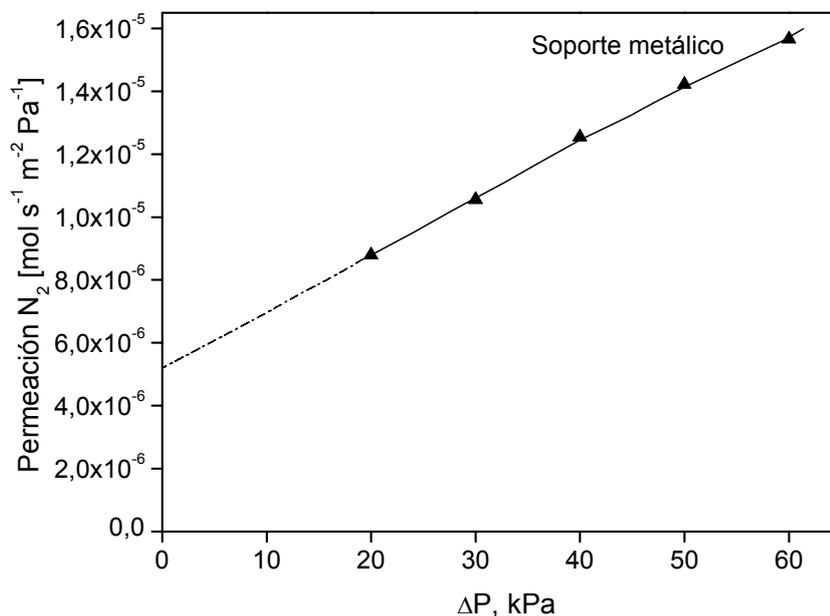
### 3.1.2. Permeación característica del soporte

Un parámetro macroscópico que caracteriza la calidad de los soportes utilizados es la permeación de N<sub>2</sub> (Figura 3.2). Puede observarse que la permeación de N<sub>2</sub> de los tubos de acero inoxidable esta en el orden de 10<sup>-5</sup> mol s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>Pa<sup>-1</sup>. Comparando estos valores con los reportados para soportes de alúmina presentados por Lai et al. [84] (10<sup>-6</sup> mol s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>Pa<sup>-1</sup>) se observa que el material empleado en esta tesis presenta menor resistencia al flujo que los soportes cerámicos, debido al mayor tamaño de poros del acero que los de alúmina. Este factor es importante a tener en cuenta en el momento de la selección del mismo ya que la resistencia al flujo del soporte puede afectar en las características permosselectivas de las membranas a sintetizar.

Como se verá más adelante en este capítulo (sección 3.4), la permeación de moléculas no adsorbidas como N<sub>2</sub> puede describirse como una contribución de flujo Knudsen y flujo viscoso, dependiendo del tamaño de poros. Para el caso de la permeación a través de los soportes puede hacerse la misma consideración. Podemos observar que el soporte utilizado en esta tesis presenta una gran contribución de poros de mayor tamaño (no micrométricos) considerando que la relación entre la permeación de nitrógeno con la diferencia de presión a través de la membrana presenta una pendiente considerable (Figura 3.2). Si la permeación estuviese gobernada por flujo Knudsen la relación sería casi constante, presentando el soporte poros de menor diámetro.

Dado el diámetro medio de los poros del soporte, 2 μm, en una primera instancia se realizaron diferentes tratamientos al soporte con al finalidad de disminuir el diámetro de la boca y así evitar el crecimiento de la película de zeolita dentro de la estructura porosa. Sin embargo, como se verá más adelante las membranas que mejores resultados dieron fueron las sintetizadas sobre el soporte poroso sin tratamiento para disminuir el diámetro de poro. Así mismo, el crecimiento de la película en el soporte estaría brindando a la membrana una mayor

estabilidad debido a la mejor adherencia de la película de zeolita con el soporte, punto que será considerado más adelante.

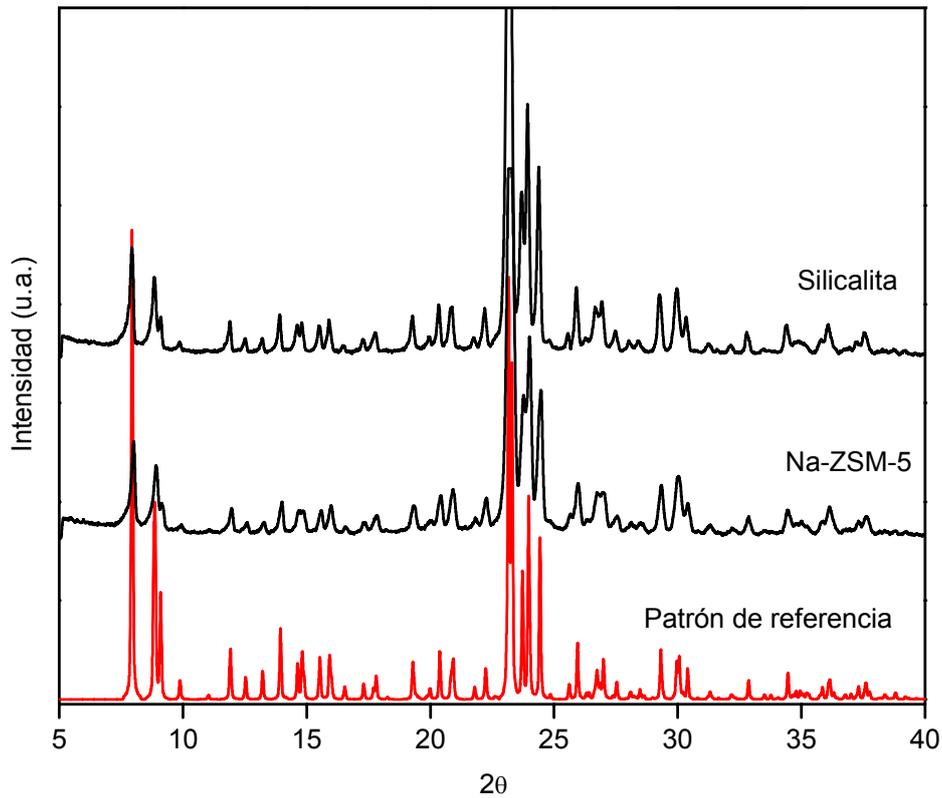


**Figura 3.2.** Permeación de  $N_2$  en función de la diferencia de presión a través de la membrana para el soporte de acero inoxidable. (Temperatura: 25 °C).

### 3.2. Caracterización de los polvos de zeolita obtenidos

#### 3.2.1. Difracción de rayos X

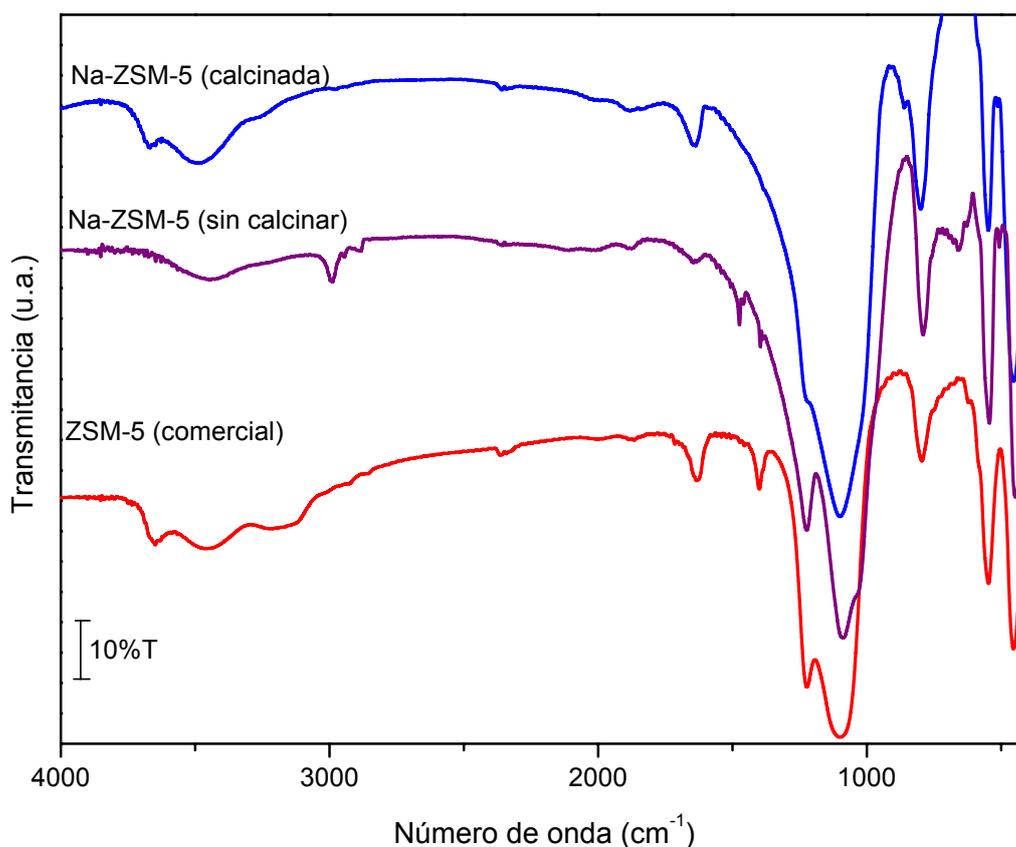
Los polvos residuales de cada una de las síntesis de las membranas compuestas presentaron una estructura tipo MFI como fue revelado por la presencia de todas las reflexiones características. Los polvos fueron comparados con los patrones obtenidos a partir del atlas de zeolitas [3]. En la Figura 3.3 se presentan los difractogramas de Na-ZSM-5 y silicalita y se los compara con el patrón de referencia. Puede observarse en la figura que tanto los polvos de Na-ZSM-5 como de silicalita presentan una estructura tipo MFI altamente cristalina, sin mostrar alguna diferencia significativa (reflexiones adicionales a las del patrón de la estructura MFI) que evidencie la formación de otra fase cristalina o material amorfo durante la síntesis de las membranas. Los difractogramas de Na-ZSM-5 y silicalita presentan las mismas reflexiones características lo cual es de esperarse dado que ambas presentan igual estructura (tipo MFI), diferenciándose solamente en el contenido de aluminio.



**Figura 3.3.** Difractogramas de polvos sintetizados de Na-ZSM-5 y silicalita y patrón de referencia [3].

### 3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.4 se presentan los espectros de FTIR de polvos de Na-ZSM-5 antes y después de calcar y se los compara con el espectro de una muestra de ZSM-5 comercial ( $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ). En el rango de bajas frecuencias (Fig. 3.4) el espectro presenta los picos característicos de ZSM-5 a  $550$ ,  $850$ ,  $1100$ ,  $1225 \text{ cm}^{-1}$ . Particularmente la banda a  $550 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a anillos de cinco miembros de estructura pentasil de la zeolita, la banda ubicada a aproximadamente  $1100 \text{ cm}^{-1}$  puede asignarse al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si [4,5]. Se observa que los espectros de los polvos sintetizados antes y después de la eliminación del agente estructurante son similares a los de la muestra comercial utilizada como referencia. La banda ubicada a  $1639 \text{ cm}^{-1}$  es asignada al agua de la estructura, mientras que las bandas ubicadas a  $1398$  y  $3181 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al grupo  $\text{NH}_4^+$  de las posiciones de intercambio (zeolita comercial). En el espectro de la zeolita sin calcar se evidencian las bandas correspondientes al template, como se verá en la siguiente sección.

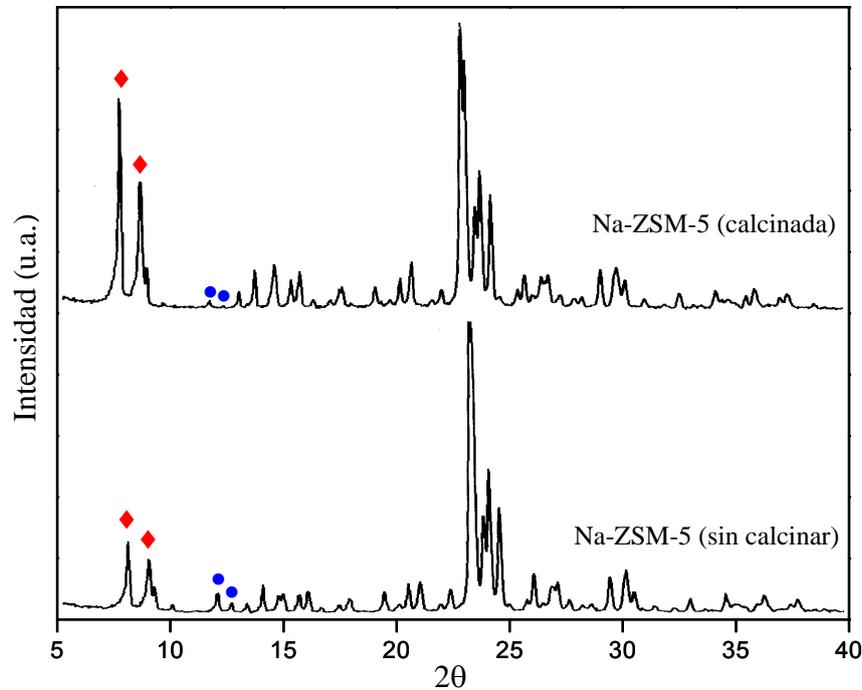


**Figura 3.4.** Espectros de FTIR de los polvos de Na-ZSM-5 sin calcinar, calcinados y un polvo de Na-ZSM-5 de referencia.

### 3.2.3. Eliminación del agente estructurante

Como se dijo anteriormente los polvos residuales de cada una de las síntesis de las membranas presentaron una estructura tipo MFI, las cuales no fueron modificadas por la eliminación del agente estructurante a 470 °C (Figura 3.5). Como puede observarse, con la eliminación del agente estructurante se produce un cambio en la intensidad de determinados picos, sin modificarse la posición de los mismos. La intensidad de las dos primeras reflexiones a  $2\theta = 7,9^\circ$  y  $8,8^\circ$  son menores debido a la presencia del agente estructurante en la estructura de la zeolita (Figura 3.5). Cuando la muestra fue calcinada a 470 °C, la intensidad relativa cambia, las dos primeras reflexiones son más intensas, mientras que la intensidad de los picos a aproximadamente  $2\theta = 11,9^\circ$  y  $12,5^\circ$  disminuyen ligeramente (Figura 3.5). Este

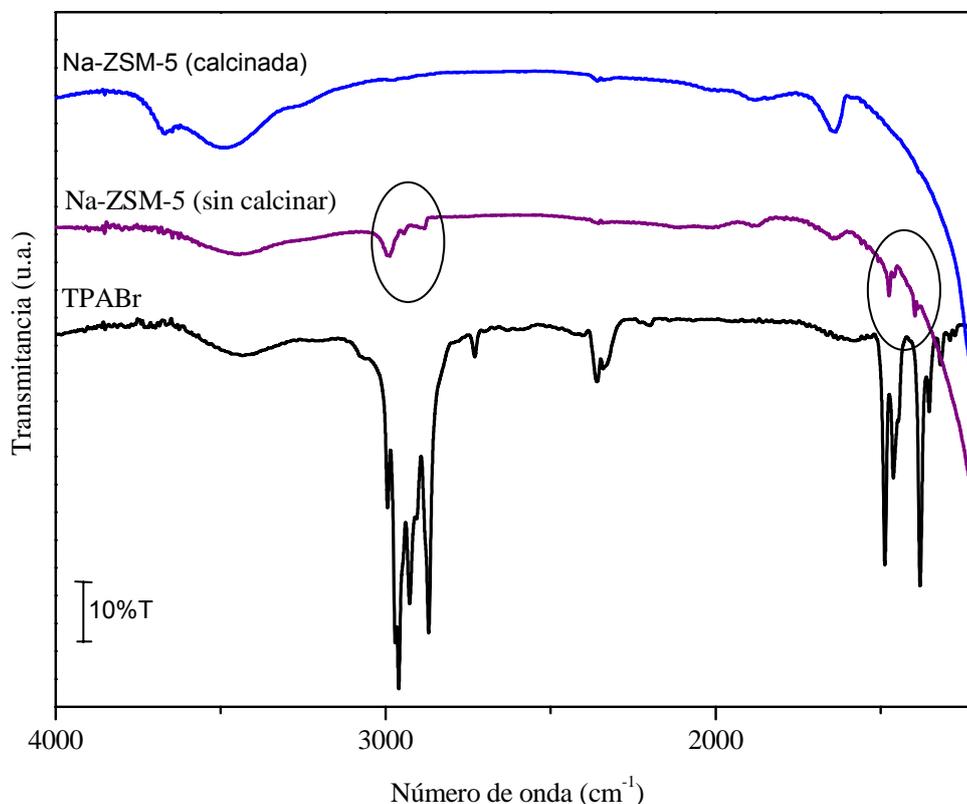
cambio en la intensidad puede explicarse como consecuencia de la eliminación del agente estructurante de la red zeolítica [3,6,7].



**Figura 3.5.** Patrones de difracción de rayos X de polvo de Na-ZSM-5: sin calcinar y calcinada.

La eliminación del agente estructurante fue evidenciada también con medidas de FTIR. En la Figura 3.6 se comparan los espectros de FTIR de polvos de Na-ZSM-5 antes y después de la eliminación del agente estructurante (TPABr) y el espectro correspondiente al TPABr. La presencia de las moléculas del estructurante en la red de la zeolita es fácilmente identificada por la presencia de determinadas bandas. El espectro de la zeolita conteniendo el agente estructurante presenta dos bandas características en la zona de  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , características del TPABr (Figura 3.6) [7]. De las medidas de FTIR realizadas puede decirse que la temperatura máxima de calcinación seleccionada para la eliminación del agente estructurante es efectiva ya que se observa la completa desaparición de las bandas características del template. Esto es coincidente con los resultados obtenidos por DRX (Figura 3.5). En el espectro de la muestra sin calcinar se puede observar la presencia de picos a aproximadamente  $2883$ ,  $2943$  y  $2981\text{ cm}^{-1}$ , los cuales pueden ser asignados a vibraciones C-H de los grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) y metilo ( $-\text{CH}_3$ ). Las bandas en la zona de baja

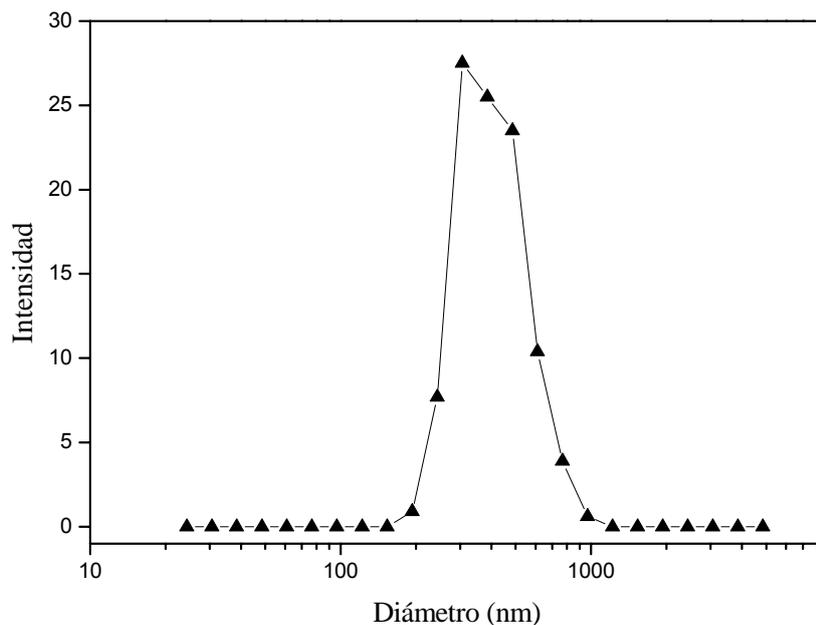
frecuencia pueden asignarse a vibraciones de metilos puente ( $1460-1470\text{ cm}^{-1}$ ). Estas bandas desaparecen en el espectro de la muestra calcinada, confirmando la eliminación del agente estructurante.



**Figura 3.6.** La calcinación efectuada elimina el agente estructurante: (a) TPABr, (b) polvo de zeolita sin calcinar y (c) polvo de zeolita calcinado.

### 3.3. Caracterización de las semillas de silicalita sintetizadas

**Determinación de tamaño de partícula.** Con el objetivo de obtener membranas con mejor integridad y aumentar la reproducibilidad en su síntesis se utilizó la técnica de crecimiento secundario, para lo cual es importante emplear partículas de dimensiones nanométricas para limitar el espesor de la película de zeolita a obtener. El tamaño de partícula de las semillas de silicalita a ser utilizadas con este fin fue determinado utilizando la técnica de análisis de tamaño de partícula por láser (LPSA). En la Figura 3.7 puede observarse la distribución de tamaño de cristales de las semillas de silicalita en donde se confirma la aparición de un máximo de intensidad a ca. 300 nm. Es decir, que las semillas de silicalita sintetizadas presentan un tamaño de partícula promedio de 300 nm.



**Figura 3.7.** Distribución de tamaño de partícula de las semillas de silicalita sintetizadas. Las partículas fueron obtenidas a una temperatura de 120 °C durante 8h.

### 3.4. Caracterización fisicoquímica de las membranas

De las membranas sintetizadas en las etapas preeliminares de esta tesis las que presentaron resultados más promisorios fueron las membranas de silicalita sintetizada sobre soportes metálico cubierto con alúmina (MM-8) y la membrana de Na-ZSM-5 sintetizada por crecimiento secundario con una relación Si/Al  $\sim$  100. Para el caso de las membranas sintetizadas por síntesis hidrotérmica directa fueron requeridas un mayor número de síntesis (4 ó 5) para poder obtener una película continua que luego fueron inestable en las condiciones de calcinación. Así mismo, las membranas MM-5, MM-6 y MM-7 no presentaron resultados promisorios de permeación de xilenos.

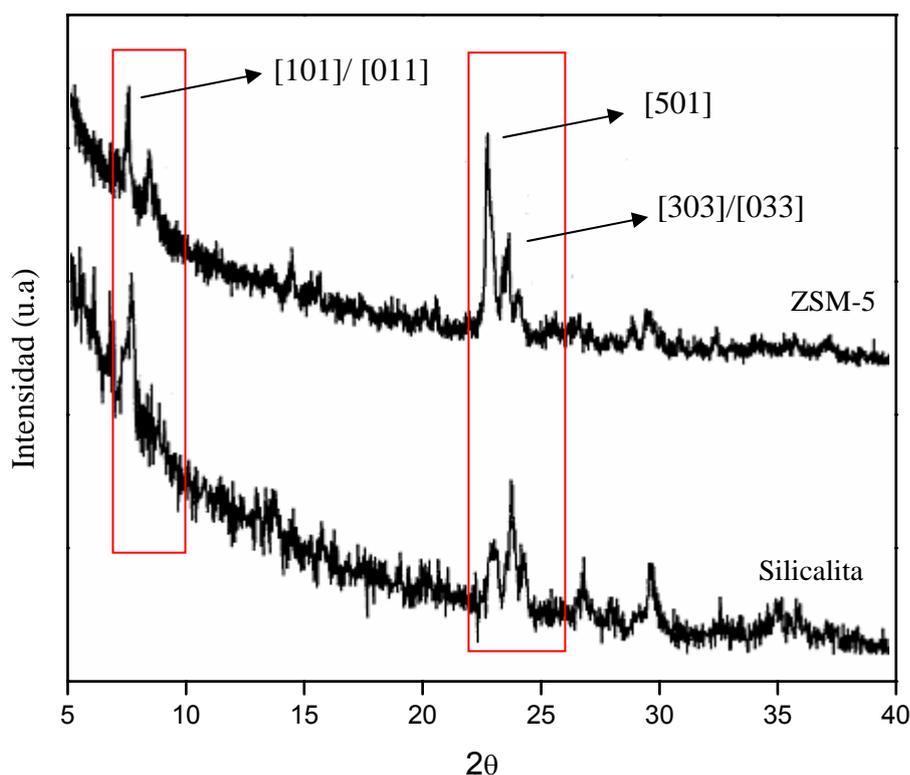
#### 3.4.1. Difracción de rayos X

Todas las membranas sintetizadas en esta tesis presentaron la estructura cristalina MFI como única fase en sus patrones de difracción, sin presentar reflexiones que evidencien la formación de otra fase cristalina. En todos los casos se obtuvieron los patrones de difracción de las membranas antes y después de la eliminación del agente estructurante de tal forma de

verificar que no se produjera ninguna alteración en la estructura cristalina de la zeolita depositada. En esta sección y las posteriores se presentan los resultados obtenidos para las membranas de Na-ZSM-5 con relación Si/Al  $\sim$  100 (MM-9). Considerando los resultados de permeación de xilenos, de las membranas de silicalita sintetizadas se presentan los resultados de la obtenida sobre el soporte previamente cubierto con una película de alúmina (MM-8) que fue de éstas, la que mejores resultados dio para poder compararla con la membrana de Na-ZSM-5.

Todos los difractogramas obtenidos presentan una deformación en la región de  $2\theta$  bajos (inferiores a  $2\theta = 12^\circ$ ), debido a la curvatura del soporte tubular utilizado, pero pueden observarse claramente las reflexiones principales de la zeolita en la zona de  $2\theta = 7 - 8^\circ$  y  $23 - 25^\circ$ . A tales efectos en todos los casos pudo identificarse fácilmente el grupo de reflexiones características que se encuentran en estas zonas, los dos picos a ángulos bajos y un grupo de tres picos característicos de esta estructura ubicados aproximadamente entre  $2\theta = 23-25^\circ$ . En la Figura 3.8 se presentan los difractogramas de las membranas de silicalita y Na-ZSM-5 sin calcinar. Puede observarse que éstas presentan una relación de intensidades de los picos diferente una de la otra, lo que da indicio de una distinta orientación de los cristales en las películas de zeolita formadas sobre la superficie del soporte [8]. Comparando estos difractogramas con la bibliografía se concluyó que la membrana de silicalita presenta una orientación preferencial de los cristales con el eje c perpendicular a la superficie del soporte mientras que la membrana de Na-ZSM-5 presenta un patrón de difracción típico de películas con cristales de MFI distribuidos al azar [9].

En el caso de la membrana de silicalita, el pico correspondiente a la reflexión en el plano [303], es el más intenso de todos los picos en la zona  $2\theta: 23-25^\circ$ , lo cual demuestra como fue reportado en la literatura que los planos [101]/[011] están paralelos a la superficie del sustrato [8,10,11], lo que implica que los cristales están con su dirección c a un ángulo aproximadamente de  $35^\circ$  respecto de la perpendicular al soporte. El pico [002] es relativamente más intenso que en la otra membrana insinuando que un cierto número de cristales se encuentran con el eje c perpendicular a la superficie del soporte. En otras palabras, todo esto implica que predominan los cristales con los planos [101]/[011] y [002] paralelos a la superficie de la membrana.



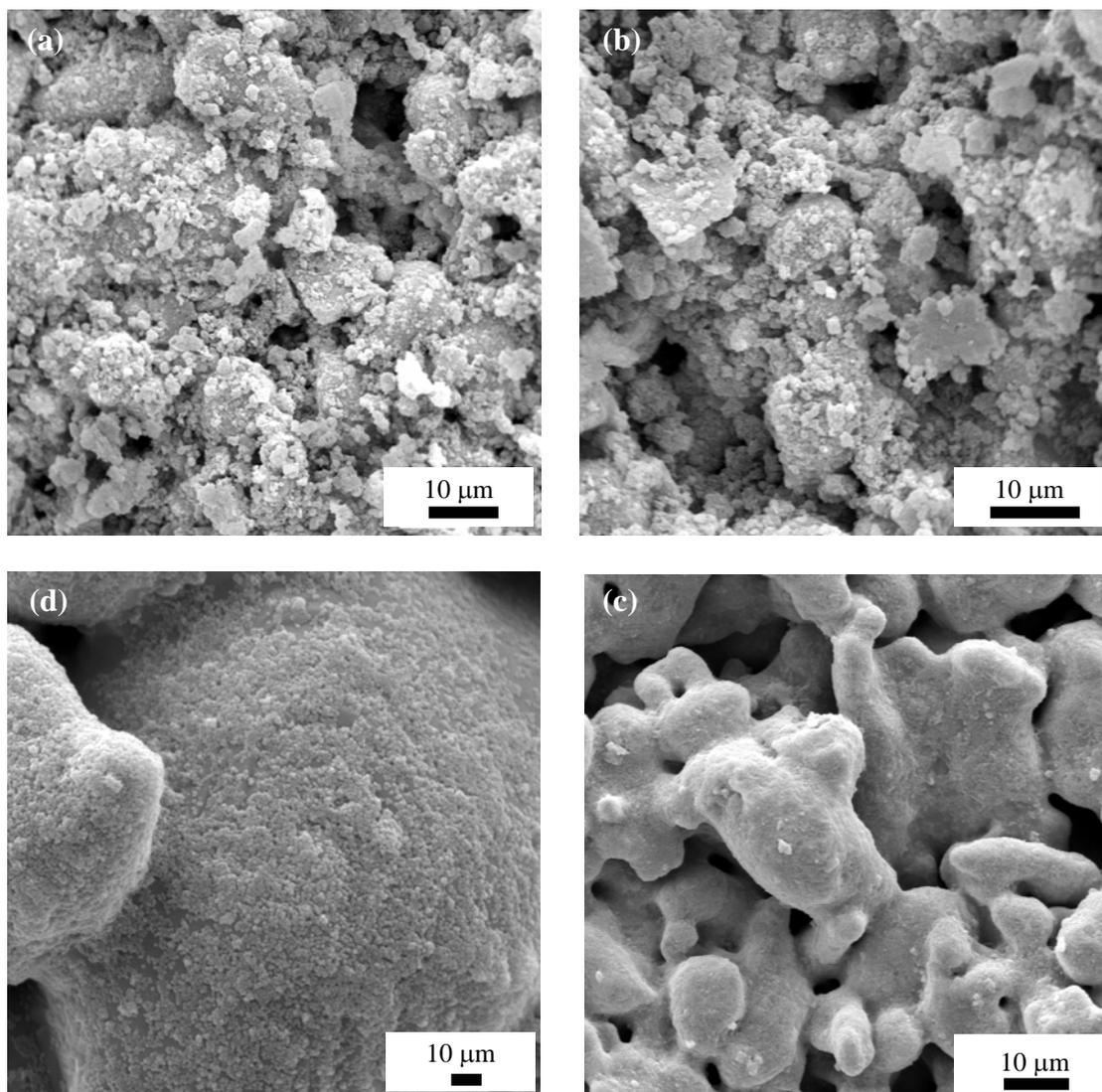
**Figura 3.8.** Difractogramas de las membranas: (a) Na-ZSM-5 (MM-9 Si/Al ~ 100) y (b) silicalita (MM-8).

### 3.4.2. Morfología y composición de las membranas, (SEM-EPMA)

Utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se procedió a analizar tanto la superficie de las membranas en cada una de las etapas de síntesis como también los perfiles de las mismas, permitiendo estimar el espesor de la película de zeolita depositada. En la Figura 3.9 se presentan las vistas frontales del soporte de acero inoxidable después del washcoating con alúmina para la membrana silicalita (a y b) y después de la deposición de nanocristales de silicalita en el caso de la membrana Na-ZSM-5 (c y d). La inmersión del soporte metálico en la suspensión de nanopartículas de silicalita, conduce a un cubrimiento homogéneo de la superficie del soporte por parte de las semillas (Figura 3.9d). Debido a que éstas actúan como núcleos a partir de los cuales crecen los cristales para luego formar la película de zeolita, es importante obtener un cubrimiento denso y homogéneo sobre la superficie del sustrato para permitir un elevado intercrecimiento de los cristales. Al mismo tiempo este cubrimiento debe ser del menor espesor posible para evitar la formación de películas de gran espesor.

En el caso de la membrana de silicalita, después del cubrimiento con alúmina del tubo poroso metálico se observa que el diámetro de poros disminuye considerablemente respecto

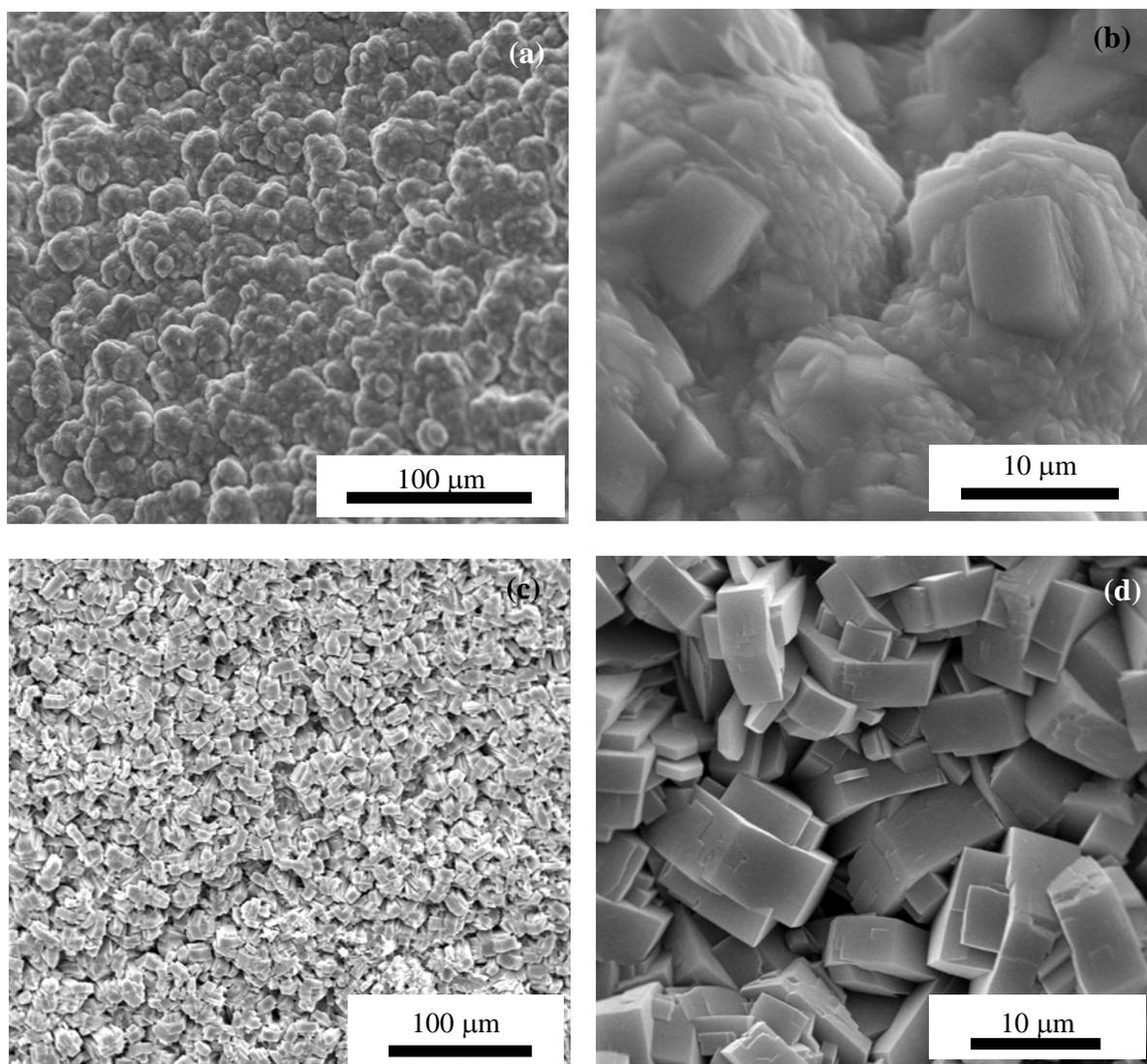
al soporte original (Figura 3.9 a y b), lo cual es consistente con la disminución observada en la permeación de nitrógeno después del cubrimiento del soporte con alúmina, en donde la permeación disminuye de  $16,2 \times 10^{-6}$  a  $4,5 \times 10^{-6}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>. Comprobándose así la formación de una película homogénea de alúmina con la consiguiente disminución del tamaño de poro respecto del soporte metálico original.



**Figura 3.9.** Imágenes de SEM de la superficie de: (a) y (b) soporte cubierto con alúmina, (c) y (d) soporte cubierto con semillas de silicalita.

Esta técnica permitió observar la película de zeolita depositada sobre la superficie del soporte, su morfología y su continuidad. Pudo así comprobarse la diferente morfología que

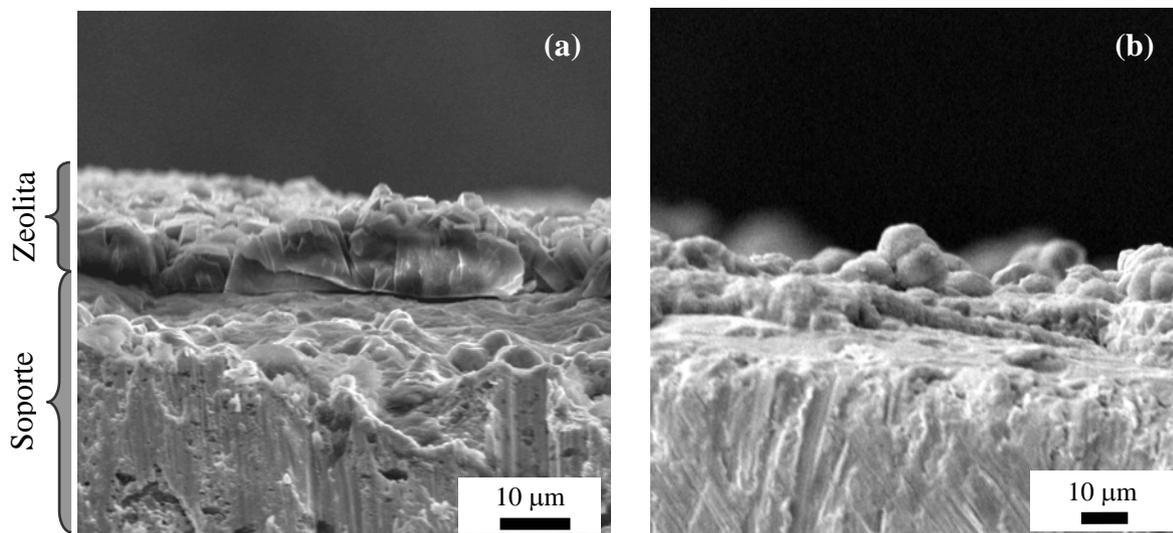
presentaron las membranas de silicalita y de Na-ZSM-5. En la Figura 3.10 puede verse la formación de películas homogéneas, con un alto grado de intercrecimiento siendo mayor para el caso de la membrana Na-ZSM-5. Se ve además, que las membranas no presentan grietas después de ser calcinadas a 470 °C durante 4 h. En el caso de la membrana de silicalita (Figura 3.10 c y d) se observa la formación de una película continua constituida por cristales de forma geométrica definida (prismas hexagonales) con alto intercrecimiento donde se evidencia también la formación de cristales gemelos (“twin”), en los cuales el segundo cristal crece con el plano ac perpendicular a la superficie del primer cristal (cristal madre).



**Figura 3.10.** Imágenes de SEM de la superficie de las membranas calcinadas: (a y b) Na-ZSM-5 (Si/Al ~ 100), (c y d) silicalita.

En las micrografías se evidencia la diferente orientación de los cristales en las membranas, siendo aleatoria en el caso de la membrana de Na-ZSM-5 y una gran contribución de cristales c-orientados (es decir, el eje c perpendicular a la superficie del soporte) para la membrana de silicalita. Esto está en concordancia con lo observado por difracción de rayos X en donde se verificó una diferente relación de intensidades de las reflexiones principales de esta zeolita. En la Figura 3.11 se presentan los perfiles de las membranas obtenidos por SEM. Puede observarse que la membrana Na-ZSM-5 presenta un espesor de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  mientras que la membrana silicalita es un poco mayor de 25  $\mu\text{m}$ . En el caso de esta última se observa una orientación columnar de los cristales de la zeolita sobre la superficie del soporte que concuerda con lo visto desde la superficie, lo cual nos está indicando una gran contribución de los cristales a estar con el eje c perpendicular a la superficie del soporte.

El espesor determinado en ambos casos es aproximado ya que debido a la porosidad del soporte la película crecería en los poros del soporte en forma asimétrica. Es decir, como se nota desde las micrografías el espesor no es homogéneo en todo el contorno de las membranas. En la Tabla 3.2 se presentan las ganancias en peso de ambas membranas las cuales son consistentes con los espesores determinados a partir de los perfiles de SEM.



**Figura 3.11.** Perfiles de SEM de las membranas: (a) silicalita y (b) Na-ZSM-5.

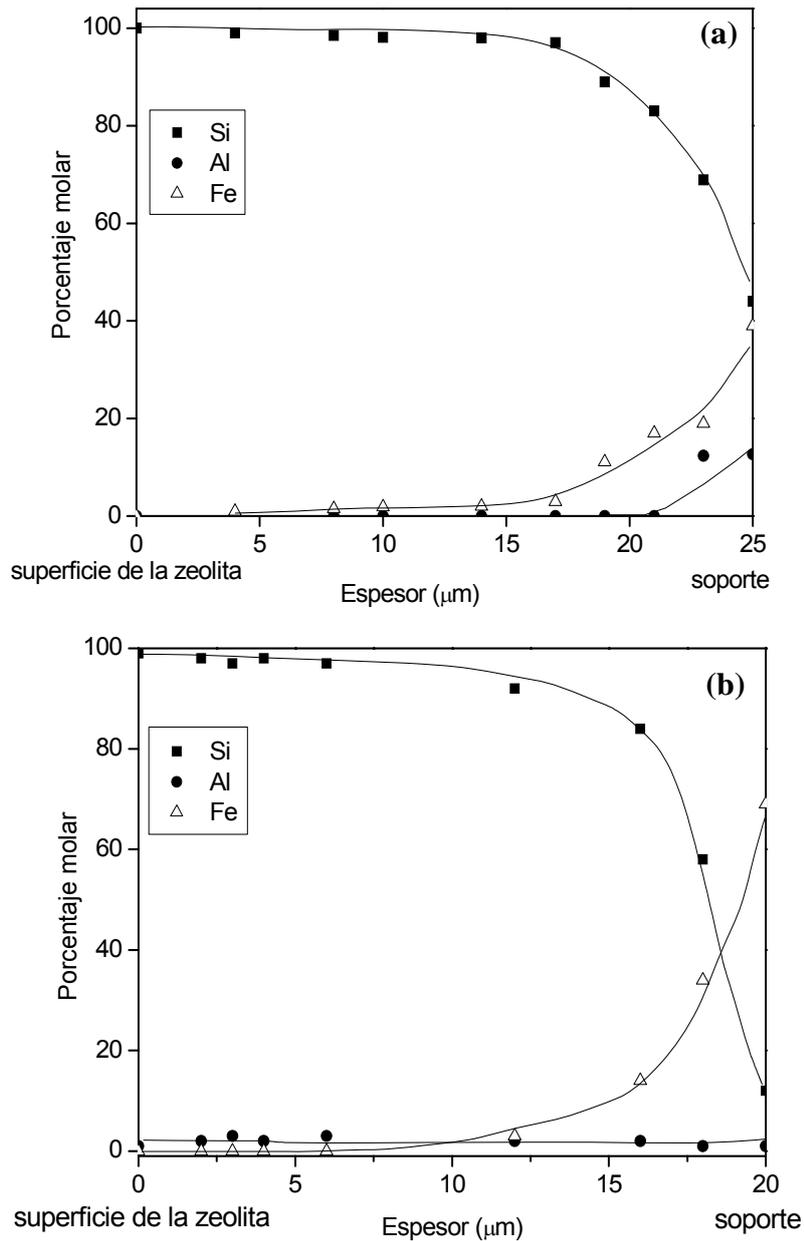
**Tabla 3.2.** Ganancia en peso y espesor de las membranas de silicalita y de Na-ZSM-5.

Membrana	Ganancia en peso (mg g <sup>-1</sup> )	Espesor (μm) <sup>a</sup>
ZSM-5	12,04	20
Silicalita	15,50	25

<sup>a</sup> Medido a partir de las micrografías

En el caso de la membrana silicalita, en la cual se agregó sobre la superficie del soporte una pequeña capa de  $\gamma$ -alúmina con el objetivo de disminuir el diámetro de poro, podría esperarse una incorporación de aluminio en la película de zeolita, de tal forma que se sintetizara Na-ZSM-5. Con el fin de determinar en que medida se incorporó aluminio en la película de zeolita se realizaron medidas de EPMA (Figura 3.12) que permitieron determinar el perfil de aluminio y silicio en la dirección perpendicular a la superficie de la película de zeolita depositada.

La incorporación de aluminio en la película es despreciable como se ve en la Figura 3.12, por lo cual puede afirmarse que la zeolita depositada en la superficie es silicalita con una relación Si/Al > 200. Nótese que el contenido de aluminio aumenta bruscamente en las proximidades del soporte metálico en donde se depositó  $\gamma$ -alúmina y no se detecta en la superficie de la membrana. A partir de medidas de EPMA (para las dos membranas), también se corrobora que se produce una migración de átomos de hierro (provenientes del soporte de acero inoxidable) en la película de zeolita, aumentando bruscamente en la interfase zeolita-soporte. Al mismo tiempo el contenido de silicio y aluminio disminuye a medida que nos aproximamos a la interfase (Figura 3.12 a y b). Estas medidas fueron realizadas en muestras previamente inmersas en resinas para luego ser cortadas y así poder determinar el espesor de zeolita (sobre la superficie del soporte sin considerar el crecimiento en la estructura porosa del mismo) y evitar el desprendimiento de la zeolita. Con este método no puede estimarse el crecimiento dentro de los poros del sustrato ya que los mismos se encuentran cubiertos por resina.

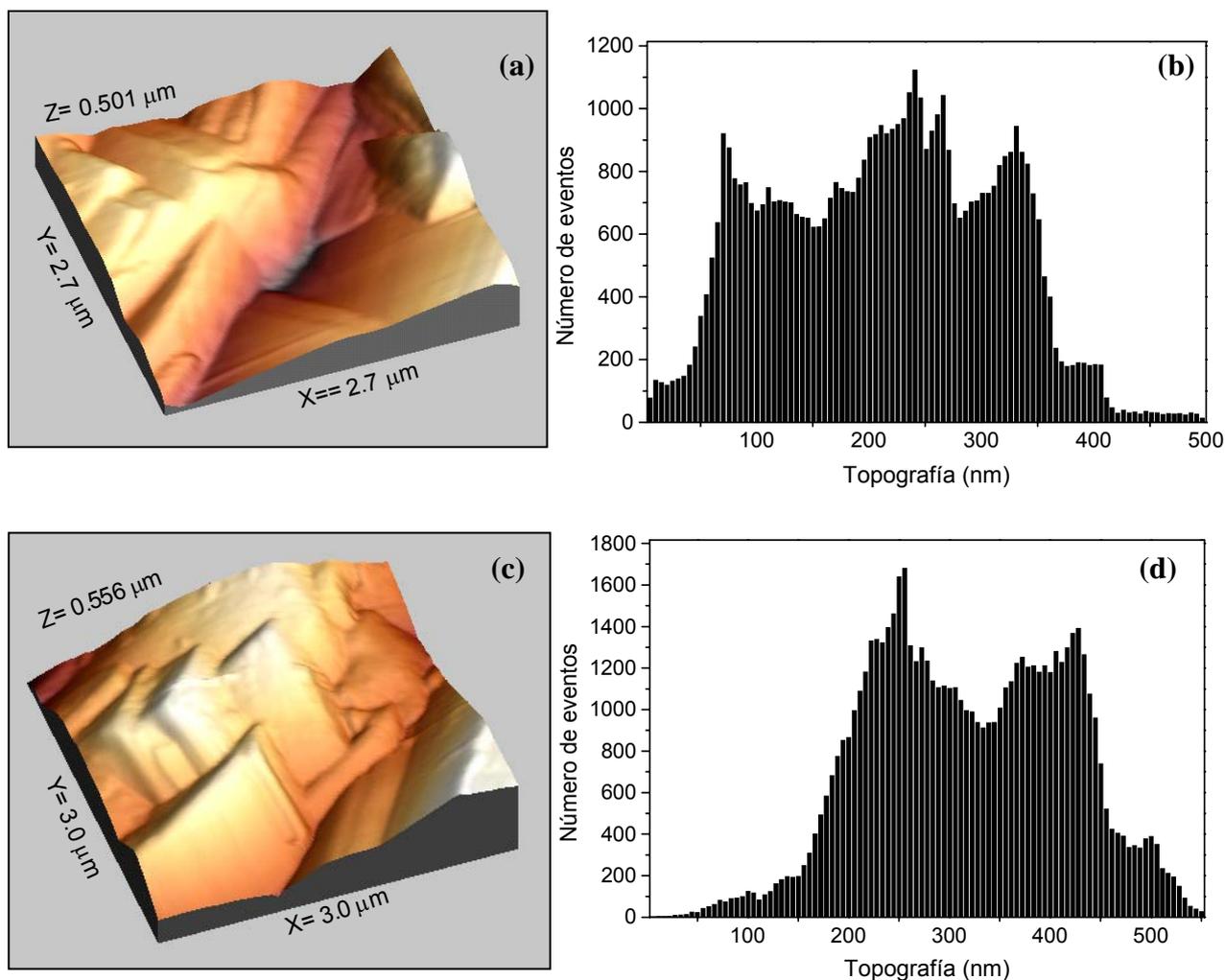


**Figura 3.12.** Perfil de concentraciones (EPMA) de las membranas calcinadas a 470 °C, (a) silicalita, (b) Na- ZSM-5.

### 3.4.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Esta técnica permitió realizar una caracterización topográfica de las membranas sintetizadas. En la Figura 3.13 se presentan dos vistas topográficas y los correspondientes análisis de rugosidad de dos zonas diferentes de la membrana Na-ZSM-5 después de ser calcinada. De los análisis efectuados (Figuras 3.13 b y d) se concluyó que la rugosidad de la muestra es similar en las dos zonas presentando un máximo número de eventos a aproximadamente 250 nm, es decir que la muestra presenta en la superficie una rugosidad

considerable, lo cual es consistente con las imágenes de SEM, posiblemente debido a la rugosidad del soporte. La topografía de la membrana también es similar en las dos zonas analizadas, en donde puede observarse que los cristales no presentan una orientación determinada, si no que es azarosa consistente con las micrografías de SEM presentadas anteriormente y con las medidas de DRX.



**Figura 3.13.** Vistas topográficas y los correspondientes histogramas de dos zonas de la superficie de la membrana Na-ZSM-5.

### 3.5. Mecanismo de permeación a través de las membranas

Como un criterio para evaluar la calidad y estabilidad de las membranas sintetizadas se realizaron experiencias de permeación de nitrógeno a temperatura ambiente. Antes de la eliminación del agente estructurante las membranas fueron impermeables a  $N_2$  a una diferencia de presión a través de la membrana de 80 kPa y temperatura ambiente, ya que los poros de la estructura zeolítica se encuentran ocupados por las moléculas del agente

estructurante. La permeación aumenta sustancialmente luego de la eliminación del template hasta un rango de  $10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ , valores que están en concordancia con los reportados para membranas tipo MFI de buena calidad [8]. En la Tabla 3.3 se presentan los datos de permeación de  $\text{N}_2$  para las dos membranas obtenidos antes y después de las medidas de permeación de xilenos a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . La permeación de nitrógeno para la membrana de silicalita después de las medidas de permeación de xilenos a  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  aumenta en un 15 % respecto de las medidas antes de las experiencias con xilenos. Esto nos da indicio de que la membrana no fue estable térmicamente. Para el caso de la membrana de Na-ZSM-5 la permeación de nitrógeno no cambia sustancialmente después de las experiencias con xilenos.

**Tabla 3.3.** Permeación de  $\text{N}_2$  para las membranas soportadas<sup>a</sup>.

Membrana	Permeación de $\text{N}_2 \times 10^8 \text{ [mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}]$	
	Antes <sup>b</sup>	Después <sup>c</sup>
Silicalita	$9,05 \pm 0.36$	$10,40 \pm 0.41$
Na-ZSM-5	$7,80 \pm 0.31$	$7,75 \pm 0.31$

<sup>a</sup> Temperatura =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta P = 80 \text{ kPa}$

<sup>b</sup> Antes de las medidas de permeación de xilenos.

<sup>c</sup> Después de las medidas de permeación de xilenos a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

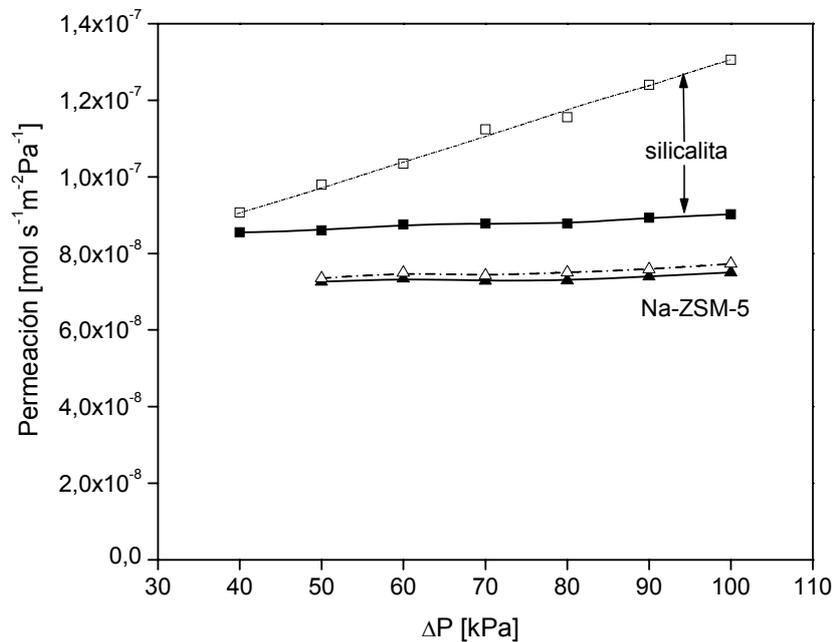
Para confirmar la calidad de las membranas puede realizarse una estimación de la contribución Knudsen al flujo total a través de las membranas [12]. Xiao and Wei [13] predijeron que las moléculas de diámetro cinético menor a  $0,40 \text{ nm}$ , como  $\text{N}_2$  ( $0,36 \text{ nm}$ ), Ar ( $0,34 \text{ nm}$ ),  $\text{H}_2$  ( $0,26 \text{ nm}$ ), etc. interactúan débilmente con las paredes de los poros y su difusión a través de canales zeolíticos está caracterizada por flujo Knudsen. Para moléculas que adsorben débilmente o no adsorben en materiales como la zeolita (como por ejemplo  $\text{N}_2$ ) la permeación ( $\Pi$ ) a través de las membranas puede expresarse como sigue [14]:

$$\Pi = \alpha + \beta P_m \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a la contribución Knudsen y la contribución del flujo viscoso al flujo total, respectivamente,  $P_m$  es la presión media a través de la membrana.

De esta manera si se representa la permeación [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ] en función de la diferencia de presión resulta en una línea recta cuya pendiente ( $\beta$ ) representa la contribución

del flujo viscoso ó Poiseuille, y la ordenada al origen ( $\alpha$ ) la contribución Knudsen al flujo total. Ya que el flujo esta relacionado a la presencia o no de defectos intercrystalinos, un bajo valor de la contribución del flujo viscoso (un alto porcentaje Knudsen), se considera como un indicativo de la calidad de la membrana. En la Figura 3.14 se presentan los resultados de permeación de nitrógeno en función de la diferencia de presión a través de la membrana antes y después de las medidas con xilenos. De la gráfica puede observarse que las dos membranas frescas prácticamente presentan constancia de la permeación con la diferencia de presión aplicada. El cálculo exacto muestra una contribución Knudsen del 96,6 % para la membrana de silicalita y del 98,7 % para la membrana de Na-ZSM-5.



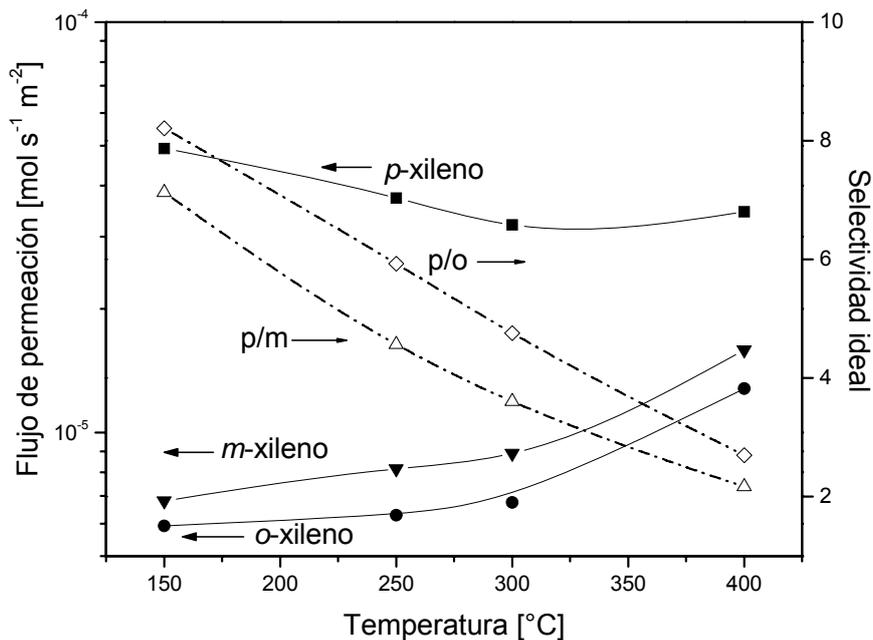
**Figura 3.14.** Confirmación de que la membrana de silicalita desarrolla fisuras después de usada. Símbolos llenos antes de las experiencias con xilenos, abiertos después de estar en contacto con éstos a 400 °C.

Puede observarse también en la gráfica que en el caso de la membrana de silicalita la permeación de nitrógeno después de las experiencias de permeación de xilenos aumenta considerablemente. El incremento es más significativo con el aumento de la diferencia de presión a través de la membrana. En este caso la pendiente de la recta es mayor indicando una mayor contribución del flujo viscoso al flujo total a través de la película de zeolita (~ 30 %), lo cual es consistente con los resultados mostrados en la Tabla 3.3.

### 3.5.1 Permeación de xilenos

#### 3.5.1.1. Efecto de la temperatura

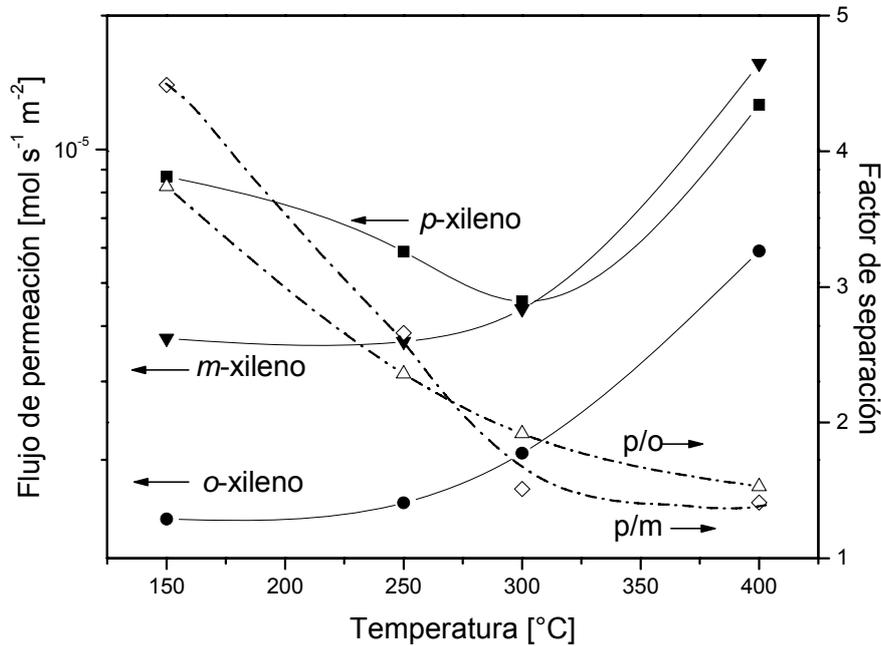
La dependencia del flujo de permeación de diferentes hidrocarburos con la temperatura da indicio del mecanismo de transporte a través de las membranas de zeolitas [8,15]. Esto es importante para modelar la permeación selectiva de los isómeros de xilenos. Los flujos de permeación de *p*-xileno, *m*-xileno y *o*-xileno puros y la selectividad ideal (p/o y p/m) en función de la temperatura para la membrana de silicalita se muestran en la Figura 3.15. Este sistema presenta una máxima selectividad ideal p/m de 7,15 y p/o de 8,51 a 150 °C. El flujo de permeación de *p*-xileno disminuye con la temperatura presentando entre 300 y 400 °C un leve aumento, mientras que el flujo de permeación de *m*-xileno y *o*-xileno aumenta en todo el rango de temperatura estudiado, siendo mayor el incremento entre 300 y 400 °C. La tendencia de los flujos de permeación con la temperatura de los isómeros en el caso de mezcla es similar al de isómeros puros, pero el aumento con la temperatura a partir de 300 °C es más pronunciado en mezcla (Figura 3.16).



**Figura 3.15.** Flujo de permeación de isómeros puros a través de la membrana de silicalita. Presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno.

Es importante resaltar que las medidas de permeación de mezcla ternaria fueron realizadas, a cada temperatura, después de las medidas con isómeros puros, por lo que la membrana estuvo expuesta a altas temperaturas durante más tiempo al momento de registrarse los valores de la Figura 3.16. Estos resultados y los obtenidos con isómeros puros

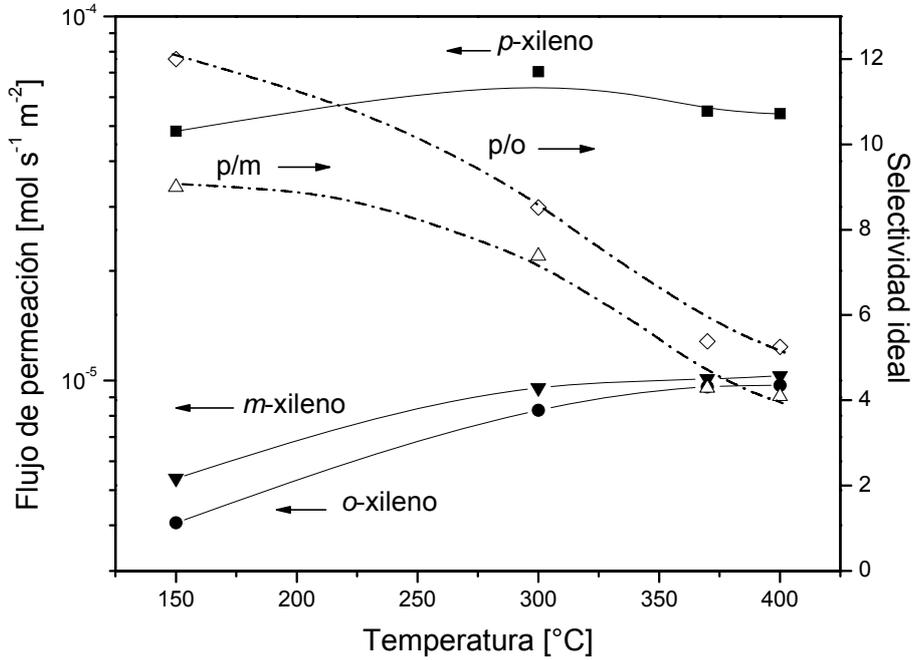
son consistentes con la formación de fisuras a temperaturas mayores a 300 °C. Esto coincide con lo mostrado por las medidas de permeación de N<sub>2</sub> (Tabla 3.3 y Figura 3.14).



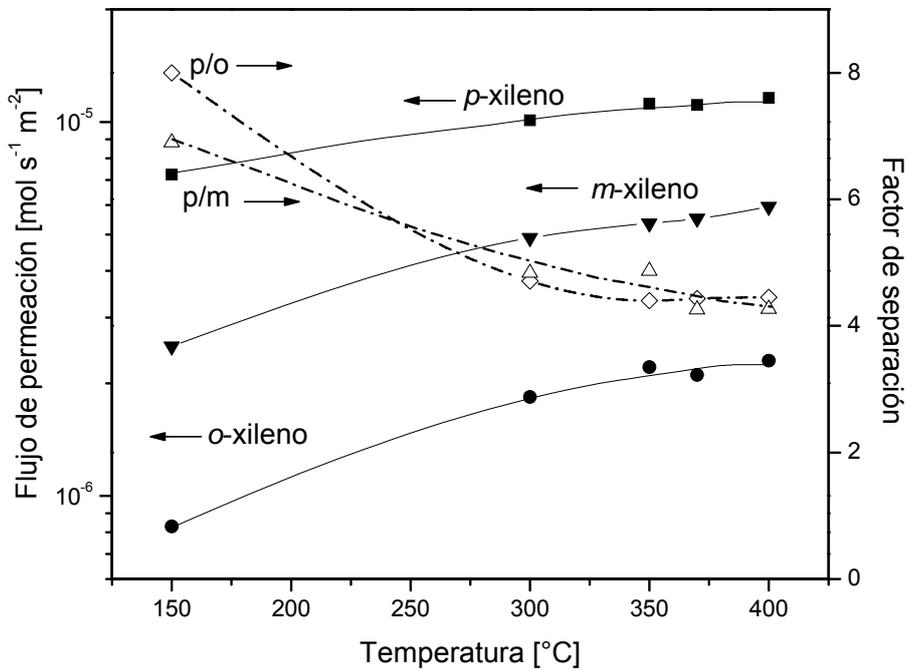
**Figura 3.16.** Flujo de permeación de xileno en mezcla ternaria para la membrana de silicalita. Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno.

Para el caso de la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100), los flujos de permeación de *p*-xileno y los factores de separación son mayores que en el caso de la membrana de silicalita. En la Figura 3.17 se presentan los flujos de permeación de isómeros puros y la selectividad ideal en función de la temperatura. Notar el comportamiento diferente de *p*-xileno, el cual presenta ahora un máximo con la temperatura a aproximadamente 300 °C. La presencia de este máximo con la temperatura ocurre cuando el mecanismo de transporte a través de la membrana está gobernado por el efecto conjunto de adsorción-difusión. Los flujos de *m*- y *o*-xileno son menores que en el caso de *p*-xileno pero aumentan con el aumento de la temperatura, considerando que al aumentar la temperatura tanto la red zeolítica como las moléculas de los hidrocarburos se vuelven más flexibles lo cual hace que éstos presenten mayor difusión, así mismo la difusión aumenta con la temperatura y si se considera, como esta reportado en la literatura que estos isómeros adsorben en menor medida que *p*-xileno en la estructura MFI el efecto de la adsorción (el máximo con la temperatura), no se observa en

estos casos por lo que la contribución de la difusión es más significativa y el flujo aumenta con la temperatura.



**Figura 3.17.** Flujo de permeación de isómeros puros para la membrana de Na-ZSM-5. Presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno.



**Figura 3.18.** Flujo de permeación de isómeros de xileno en mezcla ternaria para la membrana de Na-ZSM-5. Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno.

En el caso de mezcla ternaria para esta membrana, los flujos de permeación de los tres isómeros aumentan con la temperatura (Figura 3.18). Es importante notar el cambio en la tendencia de *p*-xileno en la presencia de los otros isómeros. Esta membrana presenta un máximo factor de separación *p/o* de 8 a 150 °C, cuando la temperatura aumenta la selectividad disminuye pero sigue siendo selectiva a *p*-xileno aún a altas temperatura (*p/o* 4,4 a 400 °C). Comparando las dos membranas puede observarse que la permeación de *p*-xileno es mayor para la membrana de Na-ZSM-5, y la de los otros dos isómeros es similar en las dos membranas. Para el caso de la membrana de Na-ZSM-5, el factor de separación *p/o* es cerca de un 38 % menor que la selectividad ideal, mientras que para la membrana de silicalita este factor disminuye en un 60 %, a 300 °C.

### 3.5.1.2. Efecto de la diferencia de presión a través de la membrana

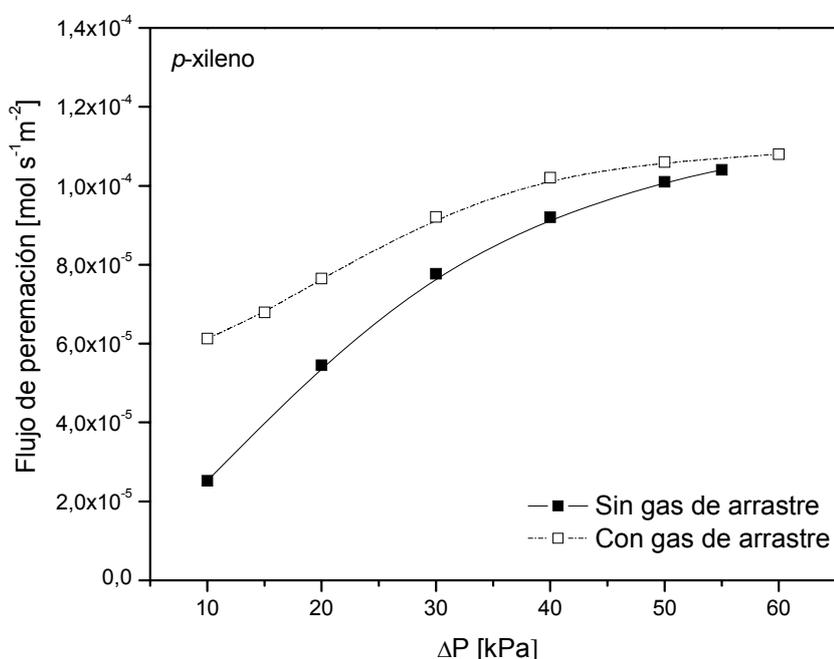
Con el objetivo de verificar el mecanismo de permeación se realizaron experiencias de permeación de isómeros puros en función de la diferencia de presión a través de la membrana ( $\Delta P$  entre 10 y 55 kPa) sin gas de arrastre y con un flujo de gas de arrastre de 9 ml min<sup>-1</sup> para asegurar que la presión parcial del lado permeado sea nula. Para estas experiencias se utilizó una membrana tipo Na-ZSM-5 (MM-9(1)) sintetizada en iguales condiciones que la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100). En la Tabla 3.4 se presentan en forma comparativa las características de permeación de xilenos de las dos membranas de Na-ZSM-5 utilizando gas de arrastre (9 ml min<sup>-1</sup>), sin diferencia de presión, a una temperatura de 370 °C. Las experiencias fueron realizadas con una alimentación de isómeros puros igual a la utilizada en las experiencias realizadas en función de la temperatura (presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno).

**Tabla 3.4.** Características de permeación de las membranas Na-ZSM-5<sup>a</sup>.

Membrana	Flujo de permeación x 10 <sup>5</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]			Factor de separación	
	<i>p</i> -xileno	<i>m</i> -xileno	<i>o</i> -xileno	<i>p/m</i>	<i>p/o</i>
MM-9	5,49 ±0.22	1,38 ±0.055	1,02 ±0.041	4,29	5,38
MM-9(1)	4,94 ±0.20	0,98 ±0.039	0,94 ±0.037	4,98	5,23

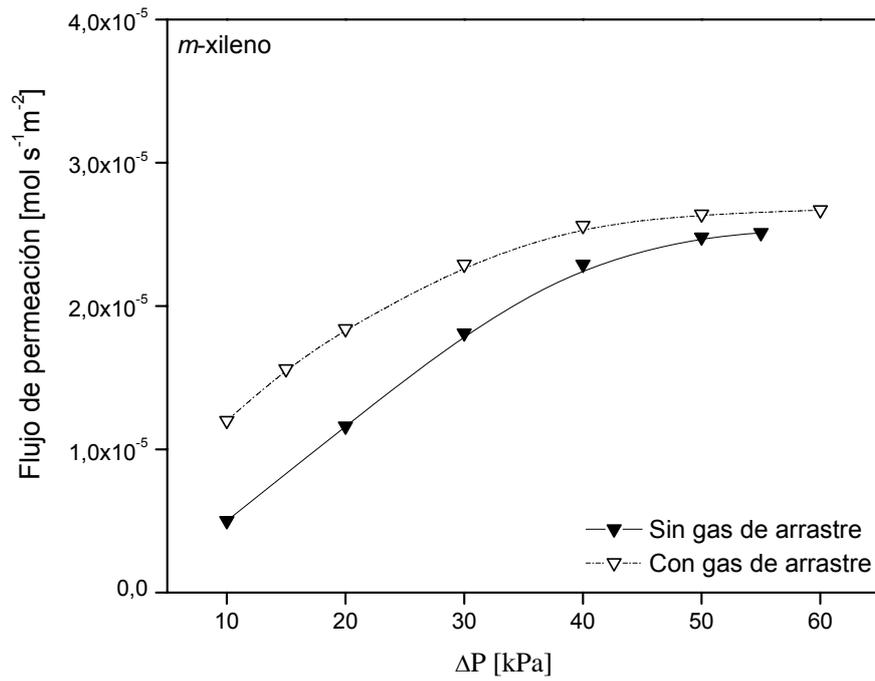
<sup>a</sup> Temperatura =370 °C, flujo de gas de arrastre: =9 ml min<sup>-1</sup>.

La Figura 3.19 muestra el flujo de permeación de *p*-xileno en función de la diferencia de presión a través de la membrana (MM-9(1)), con y sin gas de arrastre. Como puede observarse el flujo de permeación aumenta con el aumento de  $\Delta P$  hasta aproximadamente 40 kPa, a partir de este valor el aumento en el flujo de permeación comienza a ser menos significativo llegando a un valor prácticamente constante ( $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ). Cuando se realizan las experiencias en presencia de gas de arrastre se observa que el flujo de permeación aumenta con respecto a las experiencias que se realizaron sin gas de arrastre del lado de permeado. Este aumento es significativo a diferencias de presión bajas (10 - 40 kPa), a presiones superiores se observa que el flujo de permeación llega prácticamente al mismo valor que en ausencia de gas de arrastre.

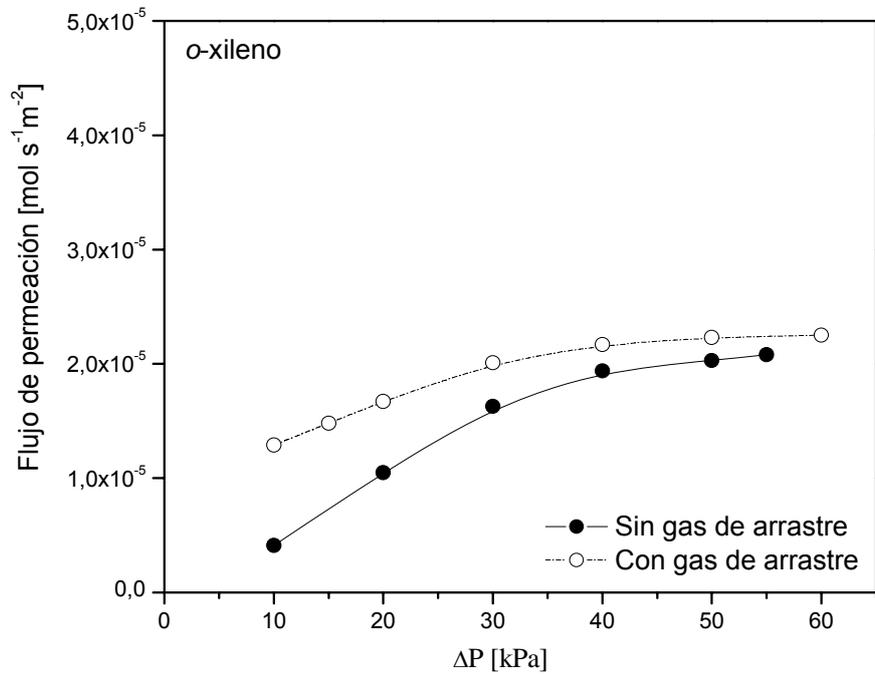


**Figura 3.19.** Flujo de permeación de *p*-xileno en función del  $\Delta P$ . Temperatura 370 °C, flujo de gas de arrastre 9 ml min<sup>-1</sup>.

Cuando analizamos los resultados obtenidos en las mismas experiencias realizadas con los isómeros *m*- y *o*-xileno (Figuras 3.20 y 3.21 respectivamente), vemos que la tendencia con la diferencia de presión es la misma que en el caso de *p*-xileno, llegando al valor máximo aproximadamente a los 40 kPa.



**Figura 3.20.** Flujo de permeación de *m*-xileno en función del  $\Delta P$ . Temperatura 370 °C, flujo de gas de arrastre 9 ml min<sup>-1</sup>.



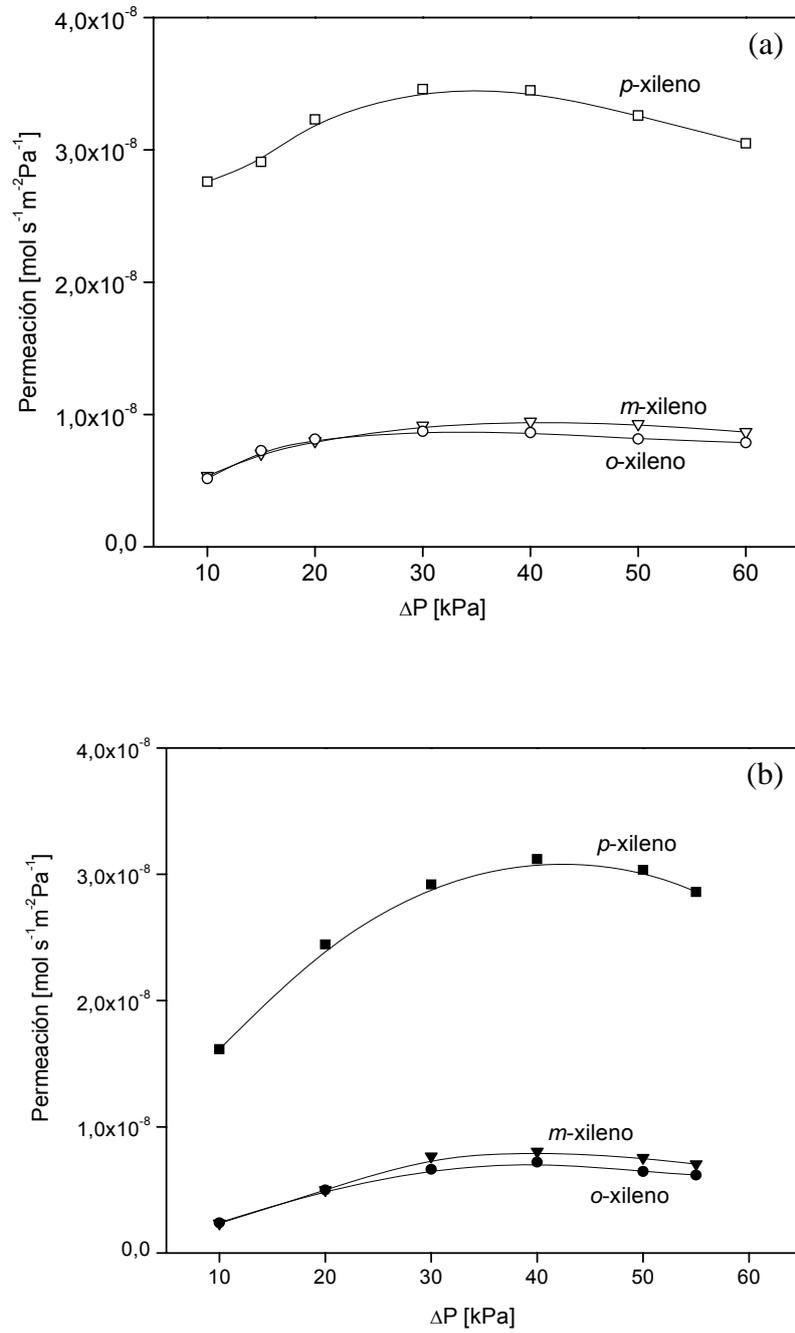
**Figura 3.21.** Flujo de permeación de *o*-xileno en función del  $\Delta P$ . Temperatura 370 °C, flujo de gas de arrastre 9 ml min<sup>-1</sup>.

Cuando se grafica la permeación ( $\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ) en función de la diferencia de presión (Figura 3.22 a y b), se observa que a mayores  $\Delta P$  ( $\sim 30$  kPa) al aumentar la presión la permeación disminuye como fue reportado por otros autores en sistemas similares [16]. Como es conocido de la literatura [17] y ya se discutió en el capítulo 1, la permeación en membranas zeolíticas y otros materiales microporosos esta gobernada por el efecto conjunto adsorción-difusión como esta descrito por la ecuación de Maxwell-Stefan para permeación de isómeros puros y mezcla [18,19]. El flujo de un componente a través de una membrana puede expresarse como (ecuación 13, capítulo 1):

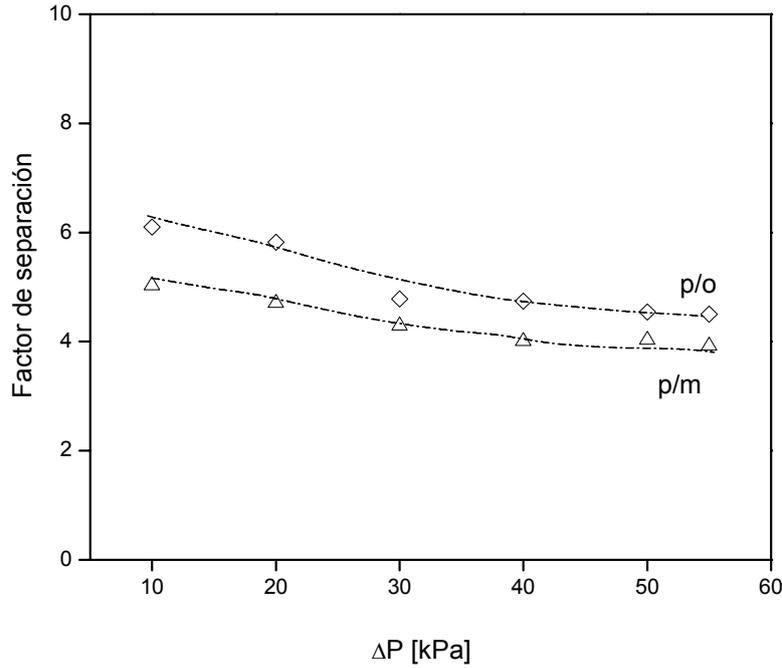
$$J_i = -c_i^{\text{sat}} \rho \varepsilon \frac{D_i}{1 - \theta_i} \nabla \theta_i = c_i^{\text{sat}} \rho \varepsilon D_i \nabla \ln(1 - \theta_i) \quad (2)$$

Contrariamente al mecanismo de transporte de solubilidad-difusión a través de membranas poliméricas orgánicas, en las membranas porosas la adsorción está limitada por el volumen de poro disponible. Como consecuencia, la permeación ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ) no puede aumentar ilimitadamente con la presión, lo cual significa que en el régimen de saturación de la curva de adsorción la permeación cae con el aumento de la presión. Para especies que se adsorben es de esperarse una dependencia no lineal del flujo con la diferencia de presión como se observa en nuestro caso (Figuras 3.19, 3.20, 3.21), por consiguiente la permeación disminuye con el aumento en el  $\Delta P$  (Figura 3.22).

La Figura 3.23 muestra que a medida que aumenta la diferencia de presión disminuye el factor de separación ( $p/o$  y  $p/m$ ), lo cual puede deberse a la presencia de espacios intercrystalinos, los cuales tienen mayor contribución al aumentar el  $\Delta P$ . No obstante la membrana sigue siendo selectiva a *p*-xileno a una diferencia de presión a través de la membrana de 55 kPa.



**Figura 3.22.** Permeación de xilenos en función del  $\Delta P$ , (a) con gas de arrastre, (b) sin gas de arrastre. Temperatura 370 °C. Flujo de gas de arrastre 9 ml min<sup>-1</sup>.



**Figura 3.23.** Factor de separación (p/m y p/o) en función de la diferencia de presión a través de la membrana. Temperatura 370 °C, sin gas de arrastre.

En el momento de analizar el transporte a través de membranas de este tipo, es importante considerar la contribución al flujo total del transporte a través de los poros cristalinos y de los espacios intercristalinos. En la literatura se encuentran algunos trabajos que consideran el transporte a través de membranas policristalinas y analizan este punto [20-23]. Teniendo en cuenta esto, el flujo a través de una membrana zeolítica puede pensarse como una contribución de flujo intracristalino, y flujo a través de los espacios intercristalinos y/o fisuras (difusión Knudsen y flujo viscoso ó Poiseuille) de la siguiente forma [22]:

$$J_{\text{Total}} = J_z + \underbrace{\alpha \Delta P + \beta \Delta P (2P_a - \Delta P)}_{\text{Contribución de defectos intercristalinos}} \quad (3)$$

Donde  $J_z$  es el flujo a través de los poros zeolíticos (que para especies que se adsorben puede estimarse a partir de la ecuación de Maxwell-Stefan),  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros que dependen de la geometría de los poros, la masa de la especie que permea y la temperatura, (como se analizó en la introducción de la tesis),  $\Delta P$  ( $P_a - P_p$ ) es la diferencia de presión a través de la membrana,  $P_a$  y  $P_p$  son la presión de alimentación y permeado, respectivamente.

El flujo a través de los poros intercrystalinos o defectos esta gobernado por difusión Knudsen, por flujo viscoso ó por una combinación de los dos mecanismos, considerando el mayor diámetro de poro de éstos respecto del tamaño de la especie que permea. Para estos dos mecanismos de transporte, la dependencia del flujo de permeación con la presión esta dada por:

$$J_{Kn,i} = \alpha(P_a - P_p) \quad (5)$$

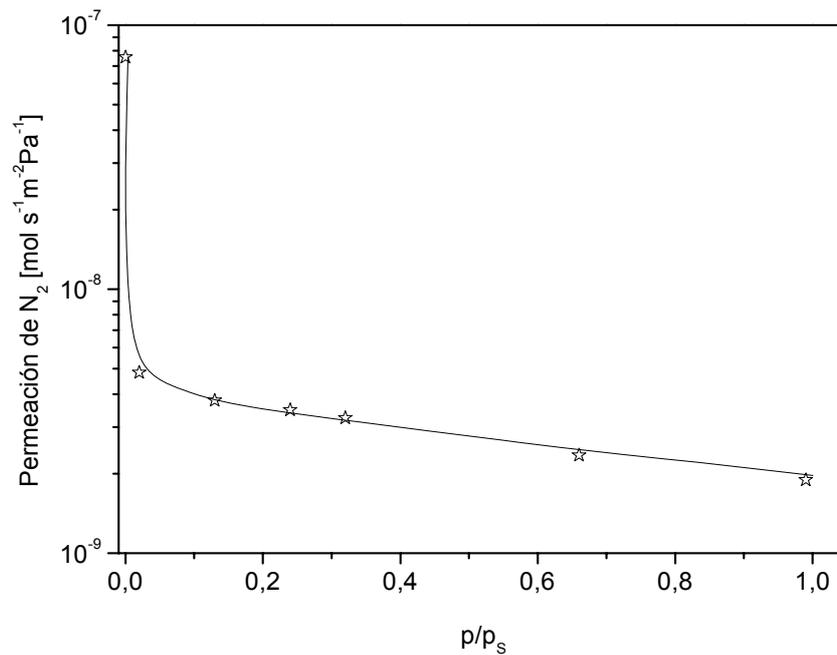
$$J_{v,i} = \beta(P_a^2 - P_p^2) = \beta(P_a - P_p)[2P_a - (P_a - P_p)] \quad (6)$$

La ecuación 6 esta escrita de forma tal de enfatizar la dependencia con la diferencia de presión a través de la membrana, en donde puede observarse que a medida que aumenta el  $\Delta P$  aumenta el flujo de permeación viscoso, si bien no es una relación tan directa; lo mismo ocurre en el caso del flujo por difusión Knudsen (ecuación 5). A una presión del lado de permeado constante ( $1,01325 \times 10^5$  Pa), con un aumento en el  $\Delta P$  aumenta el flujo de permeación por lo tanto aumentará la contribución del flujo viscoso. Si estos mecanismos fuesen los que gobiernan o los que mayor contribución tienen al flujo total al aumentar el  $\Delta P$  el flujo aumentaría sin llegar a un valor límite.

### 3.5.1.3 Contribución de defectos o espacios intercrystalinos al flujo total

En el momento de determinar el mecanismo de permeación a través de este tipo de membranas, como se mencionó anteriormente, es importante poder cuantificar el aporte al flujo total de los defectos o espacios intercrystalinos. Una estimación del tamaño de defectos y contribución al flujo total puede obtenerse por una técnica denominada perporosimetría, en donde una mezcla de un gas no condensable (por ejemplo:  $N_2$ ) y un vapor condensable (n-hexano, *p*-xileno, etc) se alimenta a través de una membrana y se mide el flujo de permeación del gas no condensable [24,25]. La técnica presenta como ventajas la cuantificación del flujo a través de defectos y de poros zeolíticos [27]. Ésta es una técnica sencilla que da una idea importante de la presencia o no de defectos. En esta tesis se utilizó como gas condensable *p*-xileno y como no condensable  $N_2$ . En la Figura 3.24 se presenta la permeación de  $N_2$  en función de  $p/p_s$  para la membrana de Na-ZSM-5, a temperatura ambiente y una diferencia de presión a través de la membrana de 50 kPa. Lo que se hace es en una primer instancia calentar

la membrana lentamente (velocidad de calentamiento 0,3°C/min) hasta 250 °C para eliminar cualquier especie adsorbida, y luego se enfría nuevamente a temperatura ambiente en flujo de inerte (N<sub>2</sub>). En este punto se mide la permeación de N<sub>2</sub> puro a una diferencia de presión de 50 kPa, y luego se va aumentando la presión de vapor de *p*-xileno (utilizando una corriente saturada en el hidrocarburo que se diluye con otra corriente de N<sub>2</sub>) y se mide la permeación de N<sub>2</sub> a través de la membrana, en presencia de una especie adsorbida.



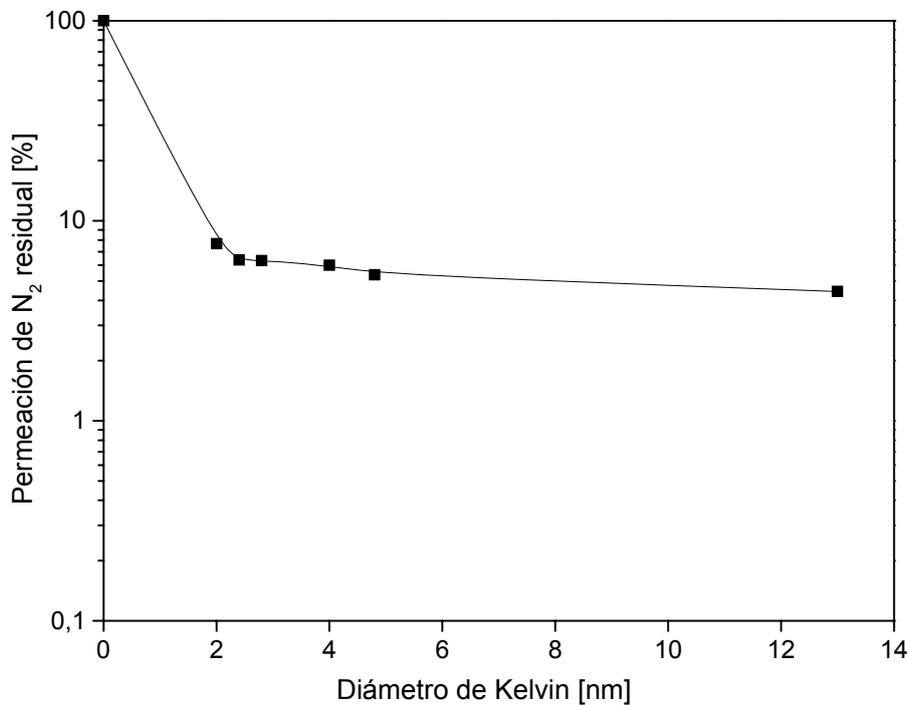
**Figura 3.24.** Permeación de N<sub>2</sub> en función de  $p/p_s$  para la membrana de ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100). Diferencia de presión a través de la membrana 50 kPa.

Como puede observarse en la Figura 3.24, para N<sub>2</sub> puro se obtiene una permeación de  $7,55 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ , este valor corresponde al flujo a través de los poros zeolíticos y el flujo a través de los defectos ( $r_k \approx 2 \text{ nm}$ ). En la región de microporos  $p/p_s = 0,1$  ( $r_k = 2 \text{ nm}$ ), los poros pequeños son bloqueados y se obtiene una permeación de  $5,73 \times 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ . Lo cual indica que cerca del 92,5 % del flujo total ocurre a través de los poros zeolíticos, mientras que el 7,5 % restante se puede atribuir a poros no zeolíticos o defectos intercrystalinos.

Considerando que la condensación capilar a una determinada presión de vapor puede relacionarse con el radio de poro a través de la ecuación de Kelvin, se puede obtener la relación entre el radio de poro y la permeación residual relativa [26].

$$r_K = \frac{-2\gamma V}{RT \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)} \quad (7)$$

Para *p*-xileno  $\gamma = 2,837 \times 10^{-2}$  N/m;  $\rho = 1/V = 861$  Kg/m<sup>3</sup>.



**Figura 3.25.** Permeación de N<sub>2</sub> residual en función del diámetro de Kelvin.

A  $p/p_s > 0,2$  es decir diámetro de Kelvin cercano a 2,4 nm (Figura 3.25), la permeación residual es reducida a un 6 % aproximadamente, Por lo que puede decirse que cerca de un 6 % de la permeación total ocurre a través de defectos o espacios intercristalinos.

### 3.5.2. Transporte de xilenos a través de membranas tipo MFI

De lo expuesto hasta el momento puede concluirse que las moléculas de xileno migran a través de las membranas MFI siguiendo mayoritariamente la ruta de los poros zeolíticos (~ 93%) y el resto por los espacios intercristalinos. El régimen de transporte no está solamente controlado por la diferencia en tamaño de los isómeros, sino también por diferente grado de adsorción-difusión en la zeolita. En los poros zeolíticos, es de esperarse que los isómeros *m*- y *o*-xileno, de mayor diámetro cinético ( $d_c = 0,68$  nm), difundan más lentamente que las moléculas de *p*-xileno ( $d_c = 0,58$  nm). Esta diferencia en las difusividades de los isómeros es atenuada por la expansión de la red zeolítica causada por la adsorción de *p*-xileno en la estructura MFI [28,29].

Para la membrana de silicalita lo primero a tener en cuenta es que se observó un aumento brusco al pasar de 300 a 400 °C, siendo este efecto más pronunciado en el caso de mezcla (Figura 3.16), que en el de isómeros puros, lo cual puede ser debido a que la membrana estuvo más tiempo a 400 °C ya que las medidas de permeación de mezcla fueron realizadas posteriormente a las de isómeros puros. El origen de este aumento puede ser debido a la formación de fisuras en la película de silicalita lo cual fue confirmado por los datos de permeación de N<sub>2</sub> (Tabla 3.3 y Fig. 3.8) y por las medidas de SEM. Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que el transporte a través de esta membrana entre 150 y 300 °C esta dominado por los poros zeolíticos considerando:

- i. El mayor flujo de *p*-xileno comparado con los de los otros isómeros.
- ii. El flujo de *p*-xileno disminuye con el aumento de la temperatura, por la mayor adsorción de éste que los otros isómeros en la estructura de la silicalita.
- iii. El aumento con la temperatura de *m*- y *o*-xileno es consistente con su menor adsorción en la estructura de la zeolita.

En el caso de la membrana de Na-ZSM-5 es importante notar que no se observó ninguna discontinuidad a 400 °C, que sugiera la aparición de fisuras. Esto fue verificado por la constancia en la permeación de N<sub>2</sub> antes y después de las medidas efectuadas con xilenos (Tabla 3.3). El flujo de permeación de los tres isómeros en el caso de mezcla ternaria aumenta con la temperatura, mientras que para isómeros puros el de *p*-xileno presenta un máximo y el de *m*- y *o*-xileno aumenta. Este cambio en la tendencia de *p*-xileno puede deberse a la menor adsorción de *p*-xileno en la estructura Na-ZSM-5 comparada con la silicalita. Está reportado

en la literatura que con la incorporación de aluminio en la estructura MFI disminuye la capacidad de adsorción de isómeros C<sub>8</sub> [30,31].

Fue informado por otros autores que el flujo de *p*-xileno en función de la temperatura presenta un máximo a bajas temperaturas [32]. La presencia de éste máximo con la temperatura puede ser atribuida al efecto conjunto de la adsorción-difusión en el transporte del aromático a través de la zeolita. A bajas temperaturas, el cubrimiento superficial es relativamente alto. Al aumentar la temperatura, este cubrimiento disminuye pero es contrabalanceado por el aumento de la difusividad. A una temperatura determinada, el cubrimiento es muy bajo y el aumento en la difusión no alcanza para compensar, por lo que domina el efecto de la adsorción y la permeación disminuye con el aumento de la temperatura. Este mecanismo también puede evidenciarse considerando la tendencia de los isómeros puros con el aumento de la diferencia de presión a través de la membrana. Cuando se analiza la permeación ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ) en función del  $\Delta P$  (Figura 3.22), se observa que esta disminuye con el aumento de la diferencia de presión, lo cual se debe a que la adsorción en este tipo de membranas está limitada por el volumen de poro disponible. Como consecuencia, la permeación ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ) no puede aumentar ilimitadamente con el aumento de la presión, lo cual significa que en el régimen de saturación la permeación cae con el aumento de la presión, como fue observado por otros autores.

De lo expuesto anteriormente puede concluirse que el transporte a través de la membrana de Na-ZSM-5 (Si/Al  $\sim$  100) está dominado por los poros cristalinos con muy poca contribución de los defectos intercristalinos (6%), lo cual fue estimado a partir de las experiencias de permoporosimetría (utilizando como gas no condensable N<sub>2</sub> y como vapor condensable *p*-xileno). Si la transferencia a través de este tipo de canales fuese la dominante el flujo de permeación tendría una dependencia lineal con la diferencia de presión a través de la membrana (aumentaría ilimitadamente).

### 3.6. Bibliografía

- [1] Ana M. Tarditi, Gabriel Horowitz, Eduardo A. Lombardo, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 692.
- [2] Ana M. Tarditi, Silvia Irusta, Eduardo A. Lombardo, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 167.
- [3] Structure Commission of the International Zeolite Association: <http://www.iza.structure.org/database/>.
- [4] C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, F. Verspeurt, P.j. Grobet, P.A., Jacob, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4965.
- [5] Q. Li, M. L. Amweg, C. K. Yee, A. Navrotsky, A. N. Parikh, *Microp. Mesop. Mater.* 87 (2005) 45.
- [6] Meng-Dong Jia, Baoshu Chen, Richard D. Noble and John L. Falconer; *J. Membr. Sci.* 90 (1994) 1.
- [7] E. L. Wu, S. L. Lawton, D. H. Olson, A. C. Rohrman Jr. G. T. Kokotailo, , *J. Phys. Chem.* 83 (21) (1979) 2777.
- [8] M. P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, *Micropor. Mesopor. Mater.* 60 (2003) 99.
- [9] O. Öhrman, J. Hedlund, *Micropor. Mesopor. Mater.* 91 (2006) 312.
- [10] W-Y Dong, Y-C Long, *Micropor. Mesopor. Mater.* 76 (2004) 9.
- [11] Z. Wang, J. Hedlund, J. Sterte, *Micropor. Mesop. Mater.* 52 (2002) 191.
- [12] O. De la Iglesia, M. Pedernera, R. Mallada, Z. Lin, J. Rocha, J. Coronas, J. Santamaría, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 867.
- [13] J. Xiao, J. Wei, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1123.
- [14] L. Casado, R. Mallado, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, *J. Membr. Sci.* 216 (2003) 135.
- [15] C. Algieri, P. Bernal, G. Golemme, G. Barbieri, E. Drioli, *J. Membr. Sci.*, 222 (2003) 181.
- [16] S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Membr. Sci.*, 241 (2004) 121.
- [17] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 3.
- [18] F. Kapteijn, W. J. Bakker, G. Zheng, J. A. Moulijn, *Micropor. Mater.* 3 (1994) 227.
- [19] F. Kapteijn, W. J. Bakker, G. Zheng, G. J. Poppe, J. A. Moulijn, *Chem. Eng. J.* 57 (1995) 145.

- [20] G. Xomeritakis, A. Gouzinis, S. Nair, T. Okubo, M. He, R. M. Overney, M. Tsapatsis, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 54.
- [21] J. M. van der graaf, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35-36 (2000) 267.
- [22] X. Lin, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3716.
- [23] C. J. Gump, R. D. Noble, J. L. Falconer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2775.
- [24] T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshiokea, M. Asaedo, *J. Membr. Sci.* 186 (2001) 257.
- [25] J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, A. J. Bons, B. Carstensen, N. Corcoran, D. Cox, W. Deckman, W. Gijnsr, P. Moor, F. Lai, J. McHenry, W. Mortier, J. Reinoso, J. Peters, J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 52 (2002) 179.
- [26] J. Hedlund, F. Jareman, *Cur. Op. Coll. Interf. Sci.* 10 (2005) 226.
- [27] O. de la Iglesia, M. Pedernera, R. Mallada, Z. Lin, J. Rocha, J. Coronas, J. Santamaría, *J. Membr. Sci.*, 280 (2006) 867.
- [28] S. Mohanty, A. V. McCormick, *Chem. Eng. J.* 74 (1999) 1.
- [29] S. Mohanty, H. T. Davis, A. V. McCormick, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2779.
- [30] T. Masuda, Y. Fujikata, T. Nishida, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998) 157.
- [31] L. Song, L.V.C., Rees, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 301.
- [32] Dyk, L., Lorenzen, L., Miachon, S., Dalmon, J- A., *Catal. Tod.*, 104 (2005) 274.

# CAPÍTULO 4

---

Efecto del ión intercambiado

## Membranas de zeolita ZSM-5: Efecto del ion intercambiado

Como se mencionó anteriormente y se encuentra en la bibliografía, *p*-xileno se adsorbe selectivamente desde una mezcla de aromáticos de C<sub>8</sub> en zeolitas tipo MFI. En base a esto, se puede predecir que la selectividad de un sistema multicomponente depende de la interacción entre las especies que permean y las paredes de los poros zeolíticos, por lo que si la zeolita se intercambia con cationes que posean diferente interacción con la especie que permea, se podría modificar la selectividad de las membranas. Ambas, adsorción y difusión pueden ser modificadas por intercambio, alterando en diferente medida la separación de mezcla de diversos componentes. En el capítulo 3, se concluyó que las membranas de ZSM-5 presentaron una mayor selectividad y permeación de *p*-xileno que las membranas de silicalita, debido a la mayor interacción de éste con la red zeolítica, lo cual es consistente con lo que se presenta en la bibliografía. Muy pocos trabajos fueron realizados considerando el efecto del intercambio iónico en membranas zeolíticas [1-3], en especial no se encuentran trabajos que analicen este efecto en la separación selectiva de *p*-xileno.

Con el objetivo de mejorar la capacidad de separación de estas membranas, se decidió estudiar el efecto del ión intercambiado teniendo en consideración, como se mencionó en el capítulo anterior, que la separación de los isómeros esta afectada por la diferente adsorción-difusión de los mismos en la estructura zeolítica, como fue propuesto por otros autores para separación de isómeros de hexano con membranas tipo MFI [4], separación de isómeros de C<sub>4</sub> con membranas tipo ZSM-5 [5], etc. En nuestro caso, se sintetizaron membranas Na-ZSM-5 las cuales posteriormente fueron intercambiadas con Cs<sup>+</sup>, otro ion alcalino y con alcalinos térreos (Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2. Estos cationes fueron seleccionados teniendo en cuenta que en la bibliografía esta reportada la mayor selectividad en la adsorción hacia *p*-xileno utilizando zeolita BaX respecto de la NaX [6,7]. Los demás cationes fueron seleccionados con el fin de analizar también el efecto del radio iónico y la carga.

Para obtener las membranas adecuadas para estudiar el efecto del cation intercambiado, se procedió a realizar una primer síntesis con un relación Si/Al~100 y dos síntesis posteriores con relación Si/Al~14, a los efectos de aumentar el número de sitios de intercambio como consecuencia del mayor contenido de aluminio. La primera síntesis fue realizada con una relación Si/Al~100 para facilitar la formación de una película homogénea libre de defectos

sobre la superficie del soporte, teniendo en cuenta que cuando se realizan las síntesis directamente con relación Si/Al~14 se forman, pequeños aglomerados a partir de los cuales crece la película, siendo la formación de una membrana libre de defectos más difícil de lograr ya que el aumento del contenido de aluminio en el medio de síntesis disminuye la zeolitización [8,9].

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización y medidas de permeación de nitrógeno y de xilenos de las membranas intercambiadas. Éstas fueron caracterizadas con las mismas técnicas ya presentadas en el capítulo 3 (DRX, SEM, EPMA y permeación de nitrógeno). Se caracterizaron las membranas antes, después del intercambio y luego de las medidas de permeación de xilenos a elevada temperatura (400 °C). Para determinar el grado de intercambio iónico se tomaron como referencia los polvos de zeolita intercambiados en iguales condiciones que las membranas que fueron analizadas por absorción atómica. De las membranas sintetizadas, aquellas que presentaron las mejores características de separación fueron posteriormente incorporadas a un reactor de isomerización de xilenos con el objetivo de evaluar el efecto que produce, sobre el rendimiento de *p*-xileno, (estos resultados se muestran en el capítulo 6). En la Tabla 4.1 se presentan las características de las membranas ZSM-5 sintetizadas e intercambiadas. El área de permeación y la ganancia en peso, la cual se expresa en mg de zeolita/g de soporte, son similares en todos los casos. Puede observarse que todas las membranas presentan permeaciones de nitrógeno que se encuentran en el mismo rango.

**Tabla 4.1.** Características de las membranas conteniendo diversos cationes intercambiados.

Membrana	Área de permeación $\times 10^4$ [m <sup>2</sup> ]	Ganancia en Peso [mg/g] <sup>a</sup>	Permeación de N <sub>2</sub> $\times 10^8$ [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>
Na-ZSM-5 (MM-10)	8,90	9,97	5,96 ± 0,23
Ba-ZSM-5 (MM-11)	8,72	10,12	6,20 ± 0,24
Ba-ZSM-5 (MM-14)	8,39	10,16	5,46 ± 0,21
Sr-ZSM-5 (MM-12)	8,10	9,89	5,49 ± 0,22
Cs-ZSM-5 (MM-13)	7,94	9,55	5,78 ± 0,23

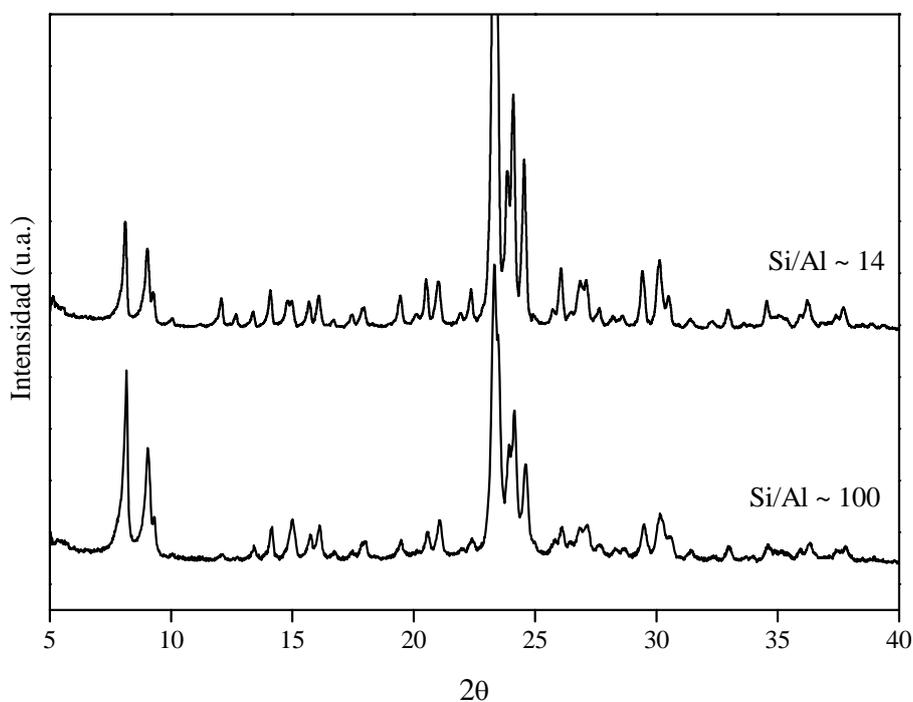
<sup>a</sup> mg de zeolita / g de soporte

<sup>b</sup> Antes de las medidas de permeación de xilenos, temperatura = 25 °C, ΔP = 80 kPa, con un intervalo de confianza del 95%.

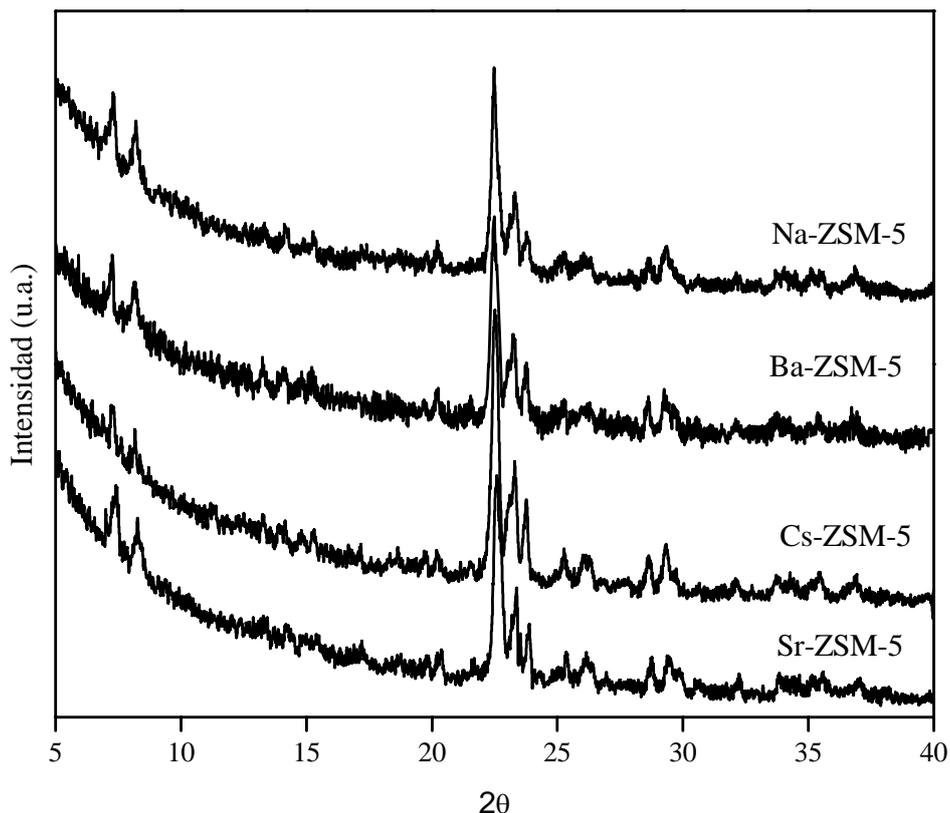
## 4.1. Caracterización fisicoquímica de las membranas

### 4.1.1. Difracción de rayos X

Todas las membranas de Na-ZSM-5 sintetizadas presentaron las reflexiones características de la estructura zeolítica MFI, las cuales no fueron afectadas por la calcinación (eliminación del agente estructurante). Se verificó que tanto después del intercambio iónico como de las medidas de permeación de xilenos los difractogramas no presentaron modificación alguna. En la Figura 4.1 se presentan los difractogramas de los polvos de ZSM-5 con relación Si/Al~100 y Si/Al~14, todos los polvos sintetizados presentaron la misma estructura. Por comparación con patrones de difracción de referencia [10] pueden observarse las reflexiones características de la estructura tipo MFI sin evidenciarse la formación de otra fase zeolítica o material amorfo. Los difractogramas de las membranas después del intercambio iónico muestran claramente la serie de picos entre  $2\theta=7$  y  $9^\circ$  y  $2\theta=23$  y  $25^\circ$  característicos de esta fase zeolítica (Figura 4.2). La deformación observada a ángulos bajos (inferiores a  $2\theta = 12^\circ$ ) en los difractogramas de las membranas se debe a la curvatura del soporte. Teniendo en cuenta la relación de intensidades de las reflexiones características de esta estructura se concluye que todas las membranas presentaron una orientación al azar de los cristales de zeolita sobre la superficie del soporte.



**Figura 4.1.** Difractogramas de los polvos de zeolita con diferente relación Si/Al.



**Figura 4.2.** Difractogramas de las membranas intercambiadas

#### 4.1.2. Análisis químico de las muestras de zeolita

La composición de los polvos de zeolita después de ser intercambiadas con los correspondientes cationes ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) y sin intercambio (Na-ZSM-5), fueron obtenidos mediante análisis químico por espectroscopia de absorción atómica. Estos datos fueron comparados con análisis de EPMA realizados a las películas de zeolita en el caso de la Ba-ZSM-5 y de la Cs-ZSM-5. Para la membrana Sr-ZSM-5 no se pudo cuantificar por EPMA el  $\text{Sr}^{2+}$  intercambiado debido a que este presenta una señal en la misma zona que el silicio. En la Tabla 4.2 se presenta la relación Si/Al obtenida por espectroscopia de absorción atómica de las membranas sintetizadas y el porcentaje de intercambio correspondiente. También se presentan los espesores estimados por SEM. Para determinar la relación Si/Al y la composición del catión se procedió a realizar el análisis de polvos de referencia obtenidos en iguales condiciones que las membranas intercambiadas, siendo la relación Si/Al determinada (por absorción atómica) en todos los casos entre 11 y 14 como se observa en la Tabla 4.2. La relación  $M^{n+}/\text{Al}$  porcentual fue similar para las tres membranas intercambiadas (considerando que por cada dos aluminios existen dos cationes monovalentes y uno divalente). Para el caso

de la membrana intercambiada con estroncio para obtener el mismo porcentaje de intercambio se requirió realizar dos etapas de intercambio sucesivas.

**Tabla 4.2.** Composiciones de los polvos de síntesis y espesores de las películas de ZSM-5.

Membrana	Si/Al <sup>a</sup>	M <sup>n+</sup> /Al % <sup>a</sup>	M <sup>n+</sup> /Al % <sup>b</sup>	Espesor <sup>c</sup> (μm)
Na-ZSM-5	12,0	99	-----	20
Ba-ZSM-5	11,3	55,0	50	15
Sr-ZSM-5	14,0	40,3	----- <sup>d</sup>	18
Cs-ZSM-5	11,6	51,0	57	15

<sup>a</sup> Determinado por absorción atómica en polvos

<sup>b</sup> Determinado por EPMA en membrana

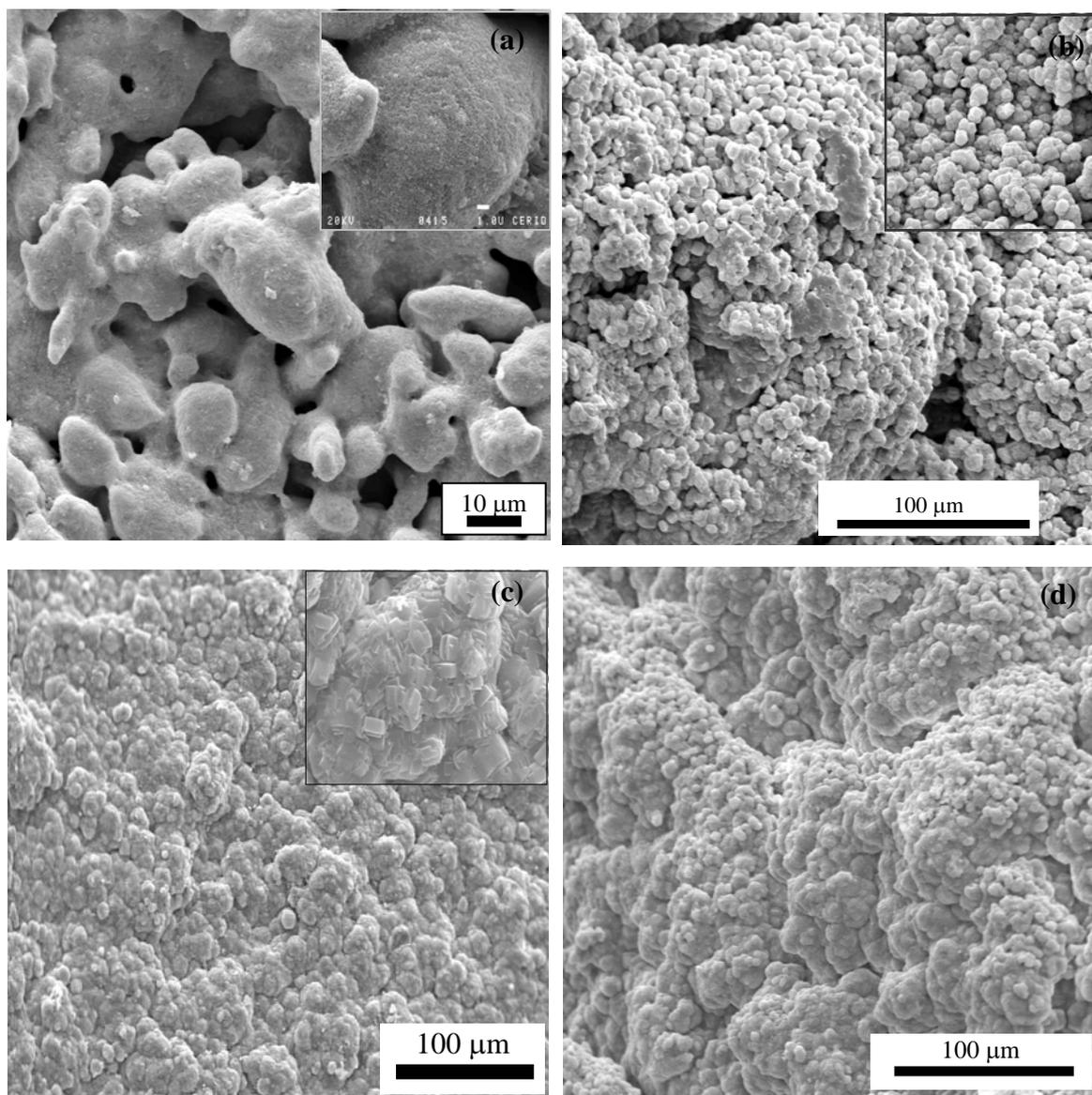
<sup>c</sup> Estimado por SEM

<sup>d</sup> La señal del Sr<sup>2+</sup> se superpone con la de Si

#### 4.1.3. Caracterización morfológica de las membranas (SEM-EPMA)

En la Figura 4.3 se presentan las vistas frontales del soporte cubierto con nanocristales de silicalita (a), la superficie de una de las membranas después de la primera síntesis con relación Si/Al~100 (b), una de las membranas antes (c) y después de ser calcinada (d). Durante la primer síntesis como puede observarse en la Figura 4.3b, se desarrollan cristales de forma redondeada de ZSM-5, los cuales comienzan a depositarse sobre la superficie del soporte para formar luego una película continua, la superficie de esta primer capa de zeolita es rugosa debido a la naturaleza y porosidad del soporte de acero inoxidable. Una vez realizada la tercera síntesis (Figura 4.3c) se observa la formación de una película de zeolita homogénea y continua, libre de defectos, en la cual los cristales se encuentran densamente empacados. Es importante resaltar que después de la calcinación a 470 °C en flujo de aire no se evidencia la formación de fisuras (Figura 4.3d). Todas las membranas presentaron la misma morfología por tal motivo en esta sección se presenta sólo una vista representativa de una de las mismas. La micrografía de la membrana, después de la tercera síntesis (Figura 4.3c), muestra la formación de una película libre de defectos con cristales orientados al azar consistente con los datos de DRX (Figura 4.2). Esta técnica también permitió estimar el espesor de la película de zeolita depositada, en cada una de las membranas, datos que se presentan en la Tabla 4.2. El

espesor de todas las membranas es de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ , la determinación del espesor utilizando esta técnica no es tan exacta debido a la rugosidad y porosidad del soporte, además es importante recordar que la película de zeolita crece en parte dentro de la estructura porosa del soporte. Esto también contribuye a que no haya una estricta coincidencia entre la ganancia en peso y el espesor determinado por SEM.



**Figura 4.3.** Vista superficial de: (a) soporte sembrado con nanopartículas de silicalita, (b) membrana Na-ZSM-5 (1<sup>a</sup> síntesis), (c) superficie de la membrana antes de calcinar, (d) superficie de la membrana calcinada.

## 4.2. Medidas de permeación

### 4.2.1. Permeación de N<sub>2</sub>

Al igual que en el caso de las membranas presentadas en el capítulo 3 (Na-ZSM-5, Si/Al ~ 100 y silicalita), las medidas de permeación de nitrógeno fueron utilizadas como un criterio para determinar la formación de una película de zeolita continua y libre de defectos sobre la superficie del soporte, lo cual fue posteriormente corroborado por SEM. En esta tesis se verificó que si la membrana, antes de la eliminación del agente estructurante, es impermeable a nitrógeno a una diferencia de presión de 80 kPa, la película es continua y libre de defectos.

Todas las membranas presentaron permeaciones de N<sub>2</sub> similares (Tabla 4.3), estos valores no aumentaron más allá del error experimental después del intercambio iónico ni de las medidas de permeación de xilenos. La permeación de nitrógeno para todas las membranas después de ser calcinadas (del orden de 10<sup>-8</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> Pa<sup>-1</sup>), está en concordancia con los reportados por otros autores [11], para este tipo de membranas. Esto indica que en ningún momento se produjeron grietas o fisuras, certificándose así la estabilidad en las condiciones ensayadas (temperatura máxima de 400 °C en flujo de xilenos).

**Tabla 4.3.** Permeación de N<sub>2</sub> a través de las membranas.

Membrana	Permeación de N <sub>2</sub> x 10 <sup>8</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	
	Antes <sup>b</sup>	Después <sup>c</sup>
Na-ZSM-5 (MM-10)	5,96 ± 0,23	6,06 ± 0,24
Ba-ZSM-5 (MM-11)	6,20 ± 0,24	6,31 ± 0,25
Ba-ZSM-5 (MM-14)	5,46 ± 0,21	5,51 ± 0,22
Sr-ZSM-5 (MM-12)	5,78 ± 0,23	5,91 ± 0,23
Cs-ZSM-5 (MM-13)	5,38 ± 0,22	5,47 ± 0,22

<sup>a</sup> Temperatura = 25 °C, ΔP 80 kPa, intervalo de confianza del 95 %.

<sup>b</sup> Antes de las medidas de permeación de xilenos.

<sup>c</sup> Después de las medidas de permeación de xilenos.

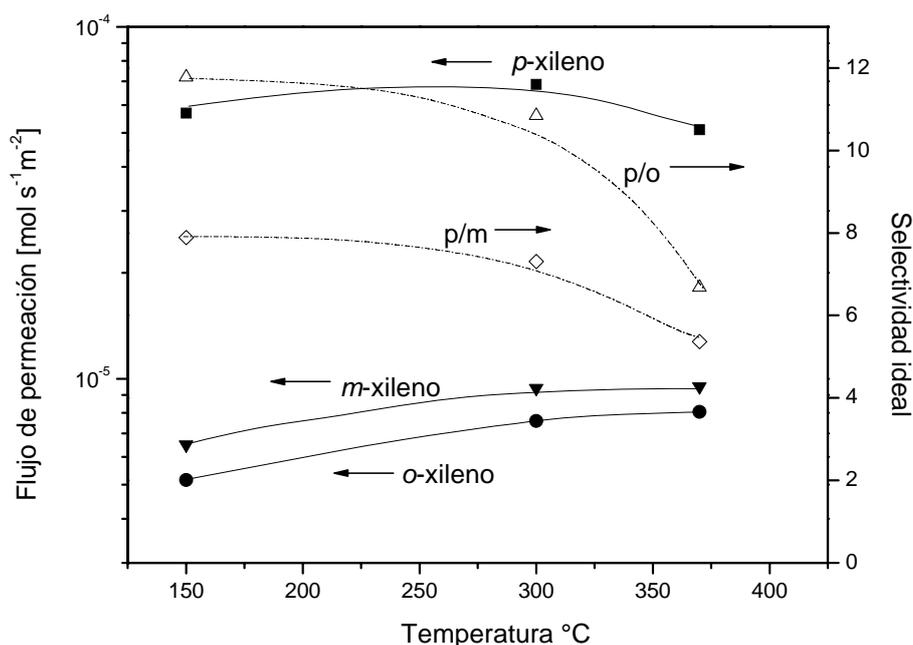
### 4.2.2. Permeación de xilenos

#### 4.2.2.1. Efecto de la temperatura

En la Figura 4.4 se presentan los valores de los flujos de permeación de compuestos puros para los tres isómeros y las selectividades ideales para el caso de la membrana Na-

ZSM-5 con relación Si/Al  $\sim$  14. Puede observarse que el flujo de permeación de *m*- y *o*-xileno aumenta con la temperatura mientras que el de *p*-xileno tiene un suave máximo. La membrana presenta un máximo valor de selectividad ideal p/o de 12 a 150 °C, la cual disminuye con la temperatura pero la membrana sigue siendo selectiva a *p*-xileno aún a 370 °C, temperatura a la cual operan algunos reactores industriales.

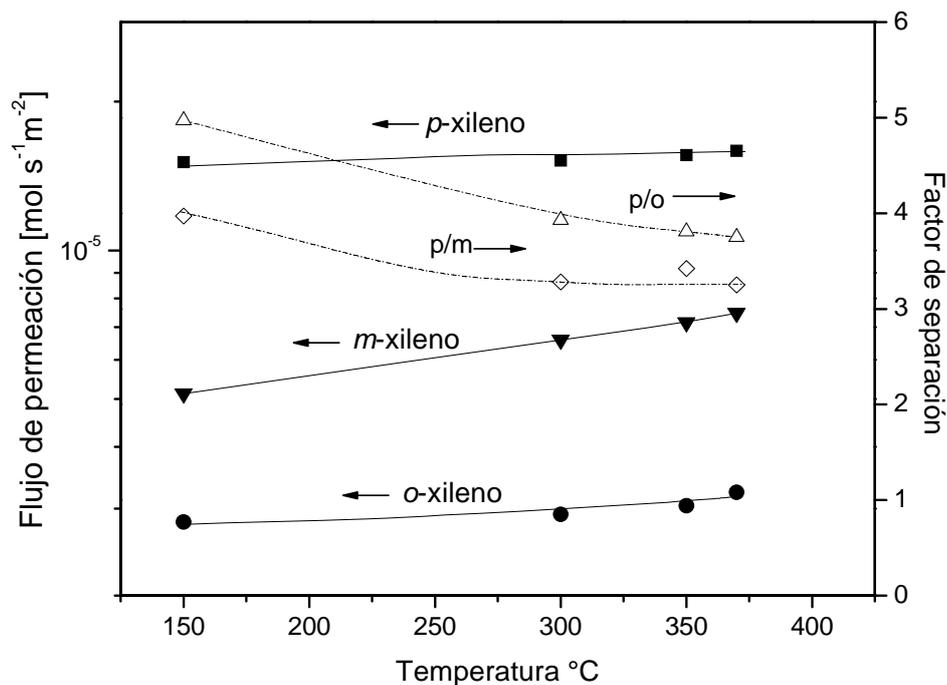
Si se comparan estos resultados con los obtenidos para la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al $\sim$ 100) se puede observar que la tendencia de los flujos de permeación es similar en las dos membranas, salvo que el máximo en el flujo de *p*-xileno observado en el caso de la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al  $\sim$  100) es más pronunciado que en esta membrana (Si/Al  $\sim$  14), lo cual puede atribuirse a la menor adsorción con el aumento en el contenido de aluminio como fue reportado en la literatura [12,13]. En este caso al aumentar la temperatura es más pronunciado el efecto de la difusión, que hace que el flujo aumente y que por encima de 300 °C no alcance a compensar la disminución causada por la menor adsorción y el flujo comience a disminuir suavemente.



**Figura 4.4.** Flujos de permeación de isómeros puros y selectividad ideal (p/o y p/m) para la membrana Na-ZSM-5 (Si/Al $\sim$ 14). (Presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno).

Cuando se analizan los flujos de permeación en mezcla ternaria (Figura 4.5) se ve que los flujos de permeación de *m*- y *o*-xileno aumentan con la temperatura mientras que el de *p*-xileno solo experimenta un leve incremento. La membrana es selectiva a *p*-xileno en todo el

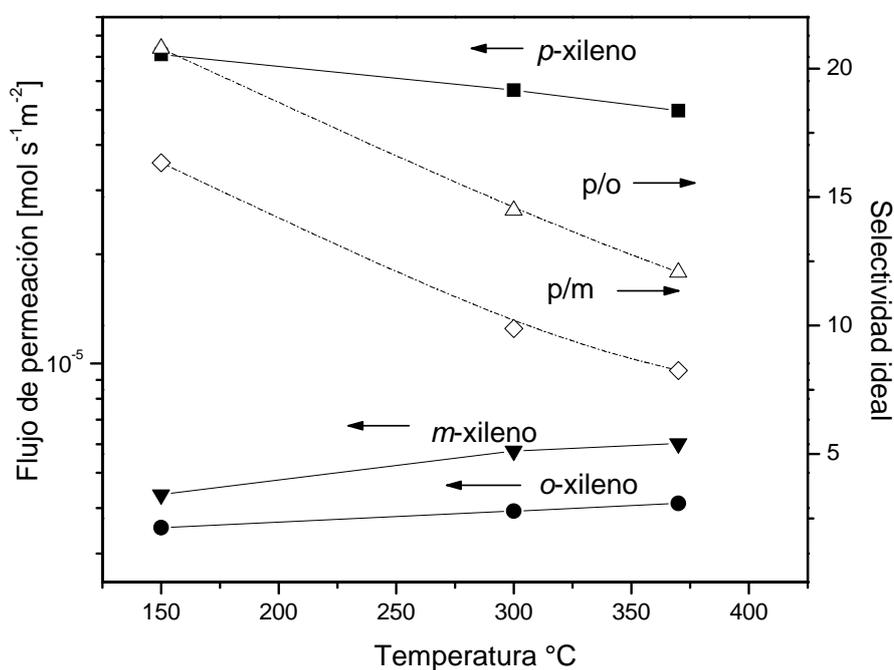
rango de temperatura estudiado, presentando un máximo factor de separación p/o de 4,9 a 150 °C. Al aumentar la temperatura no se observa ningún incremento brusco en los flujos de permeación que sugieran la aparición de grietas en la película de zeolita debido a la inestabilidad térmica como se observó en el caso de la membrana de silicalita (MM-8, Figura 3.15). Estos resultados son consistentes con la invariancia de la permeación de nitrógeno obtenida antes y después de las experiencias con xilenos (Tabla 4.3).



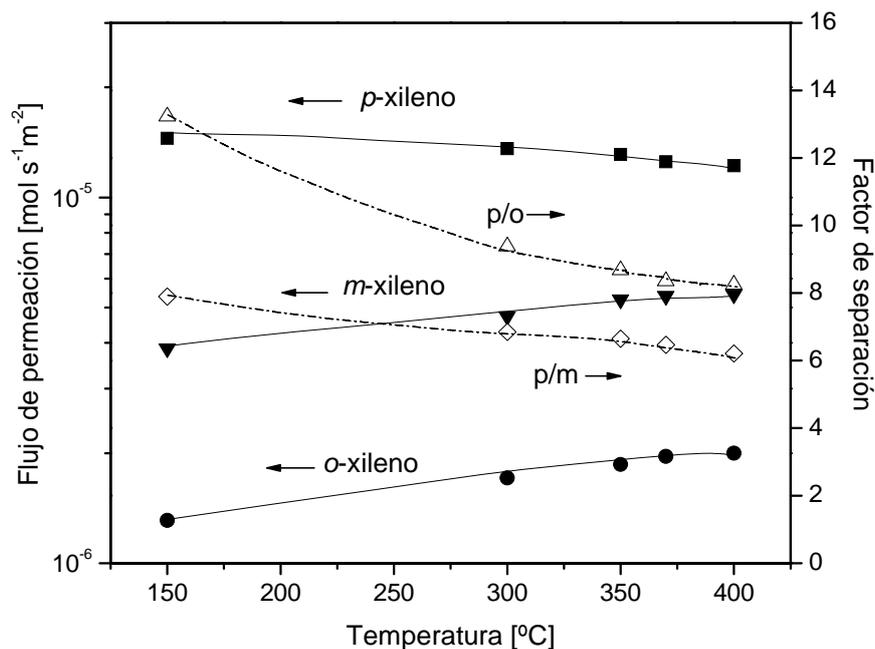
**Figura 4.5.** Flujos de permeación en mezcla y factor de separación (p/o y p/m) para la membrana Na-ZSM-5 (Si/Al ~ 14). (Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno).

Cuando la membrana es intercambiada con bario, los flujos de permeación de los tres isómeros son menores que en el caso de la membrana de Na-ZSM-5 (Si/Al ~ 14) (Figura 4.6), siendo menor la disminución en el flujo para el caso de *p*-xileno por lo que se observa una mayor selectividad ideal que para la membrana Na-ZSM-5. Esta membrana presenta una máxima selectividad ideal p/o de 20,4 y p/m de 16,3 a 150 °C. Al aumentar la temperatura el flujo de *p*-xileno disminuye mientras que el de los otros dos isómeros aumenta por lo que disminuye la selectividad ideal hasta un valor de p/o 12 y p/m de 9 a 400 °C. Las tendencias de los isómeros en mezcla ternaria salvo *p*-xileno (Figura 4.7), son similares a las presentadas por la membrana Na-ZSM-5, observándose un menor aumento de los flujos de *m*- y *o*-xileno

con la temperatura. En esta membrana a diferencias de las otras se observa una pequeña disminución en el flujo de permeación de *p*-xileno con la temperatura. Esto puede deberse a una mayor adsorción debido a la presencia de  $\text{Ba}^{2+}$  en la estructura como fue reportado para otras zeolitas intercambiadas con  $\text{Ba}^{2+}$  [6,7,14]. El comportamiento de los flujos de permeación de los tres isómeros con la temperatura es similar al presentado por la membrana de silicalita (MM-8, Figura 3.15) hasta aproximadamente 300 °C, en donde el flujo de permeación de *m*- y *o*-xileno aumenta y el de *p*-xileno disminuye. En el caso de la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9 Si/Al ~ 100), el comportamiento diferente respecto de la membrana de silicalita (Figura 3.17) se atribuyó a la disminución en la adsorción al aumentar el contenido de  $\text{Al}^{+3}$  en la estructura. En este caso (Ba-ZSM-5), el contenido de aluminio es mayor por lo que si este fuese el único factor la adsorción de *p*-xileno sería menor que en el caso de las membranas de ZSM-5 con relación Si/Al ~ 100. Por lo tanto, puede decirse, que el comportamiento observado en la membrana Ba-ZSM-5 (Figuras 4.6 y 4.7) puede deberse a una mayor adsorción debido a la presencia de iones  $\text{Ba}^{2+}$  en la estructura, que cuando la membrana presenta su forma sódica.

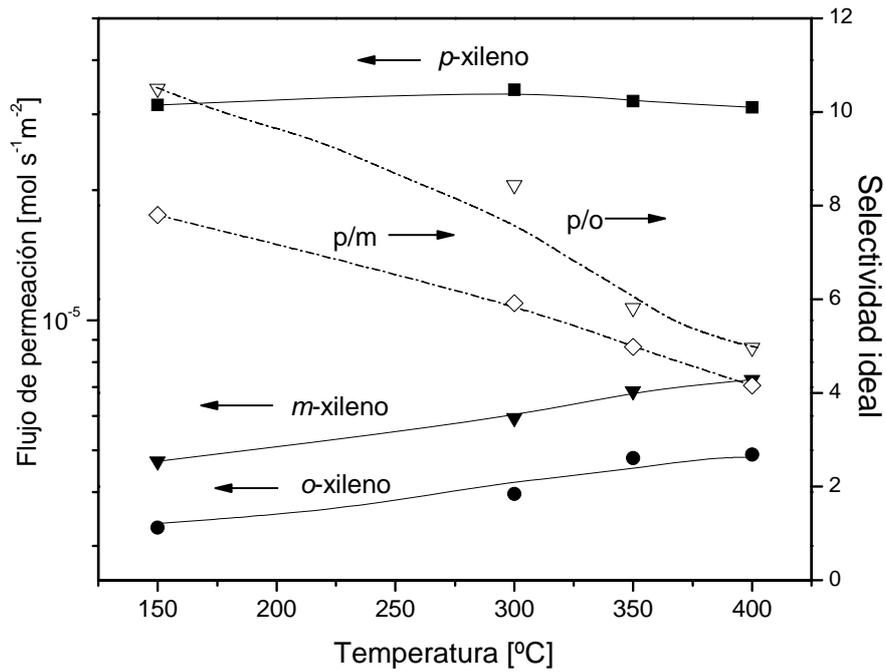


**Figura 4.6.** Flujos de permeación de isómeros puros y selectividad ideal (p/o y p/m) para la membrana Ba-ZSM-5. (Presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno).

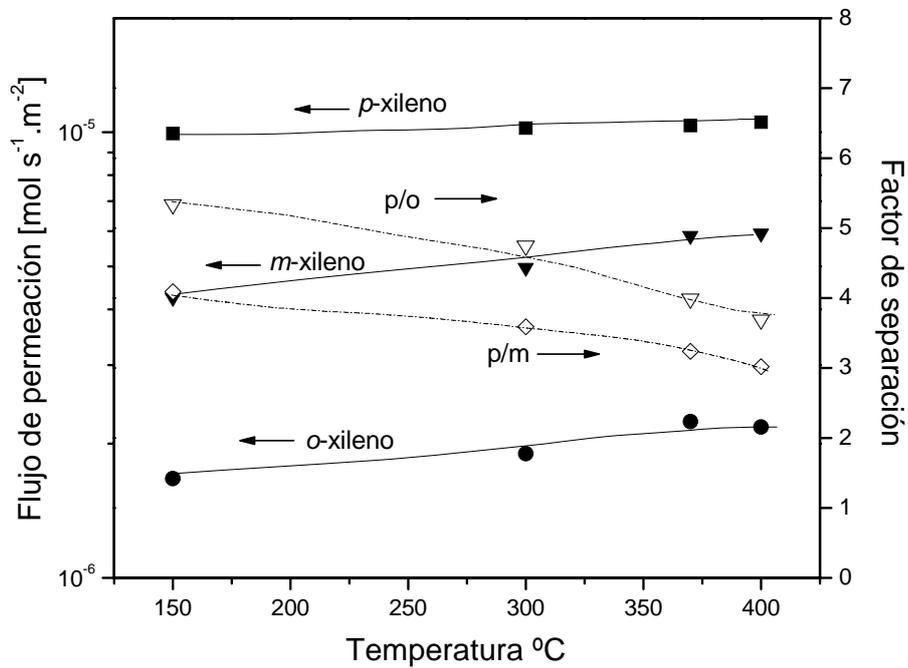


**Figura 4.7.** Flujos de permeación en mezcla ternaria y factor de separación (p/o y p/m) para la membrana Ba-ZSM-5. (Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno).

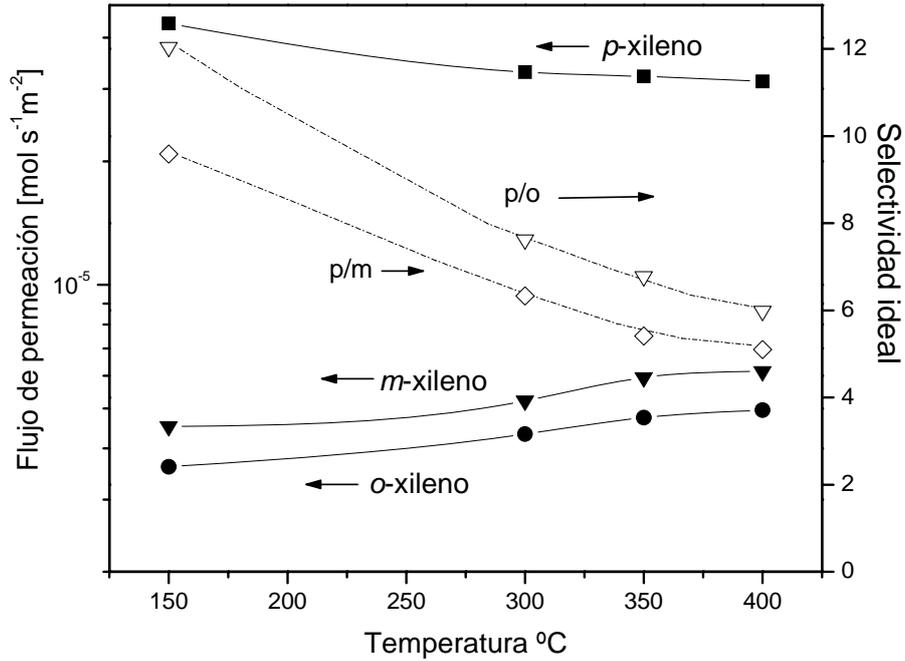
Cuando se realizó el intercambio con  $\text{Sr}^{2+}$  (Figuras 4.8 y 4.9) pudo observarse que el comportamiento de los flujos de permeación de xilenos con la temperatura, tanto en mezcla como de isómeros puros, fue similar a los presentados por la membrana de Na-ZSM-5. En este caso, se observó una disminución en los valores de los flujos de permeación de los tres isómeros, debido probablemente a un efecto de tamaño del ion intercambiado. El mismo comportamiento fue observado en el caso de la membrana Cs-ZSM-5 en donde el tamaño del ion es significativamente mayor que en los otros casos (Tabla 4.4). La disminución en los flujos de permeación de esta última, respecto de la membrana Na-ZSM-5 fue mayor que para el caso de la membrana Sr-ZSM-5 (Figuras 4.10 y 4.11).



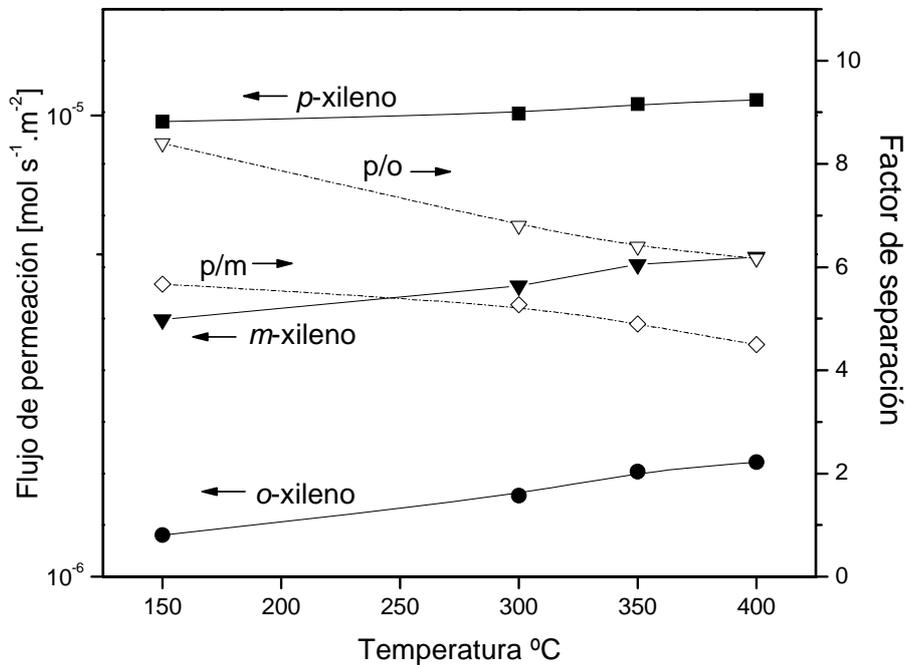
**Figura 4.8.** Flujos de permeación de isómeros puros y selectividad ideal (p/o y p/m) para la membrana Sr-ZSM-5. (Presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno).



**Figura 4.9.** Flujos de permeación en mezcla ternaria y factor de separación (p/o y p/m) para la membrana Sr-ZSM-5. (Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno).



**Figura 4.10.** Flujos de permeación de isómeros puros y selectividad ideal (p/o y p/m) para la membrana Cs-ZSM-5. (Presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno).



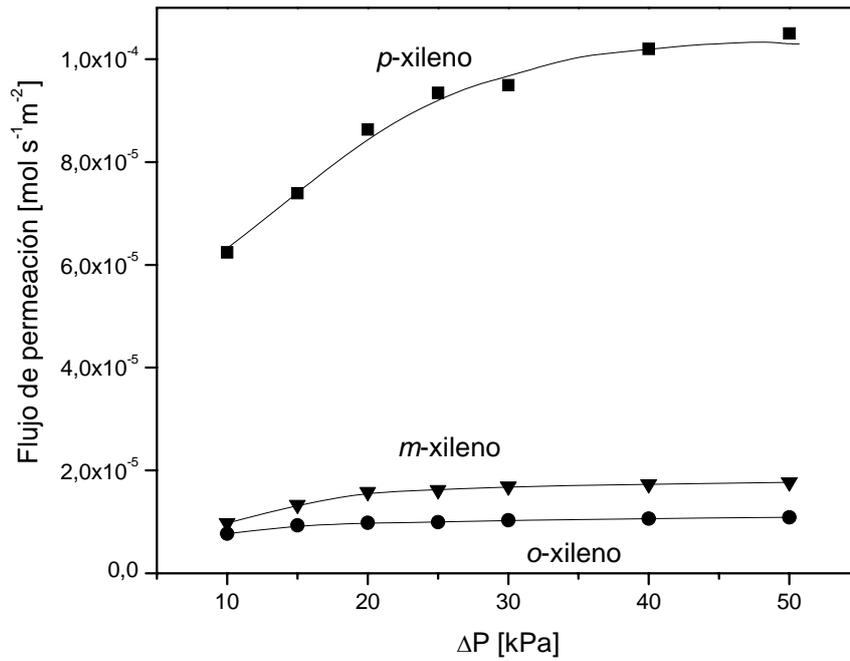
**Figura 4.11.** Flujos de permeación en mezcla ternaria y factor de separación (p/o y p/m) para la membrana Cs-ZSM-5. (Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno).

Comparando los resultados de permeación de xilenos mostrados anteriormente con la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100) presentada en el capítulo 3, puede observarse que en el caso de mezcla ternaria los isómeros a través de las membranas Na-ZSM-5, Sr-ZSM-5 y Cs-ZSM-5 tienen el mismo comportamiento con la temperatura, en donde se observa un aumento en el flujo de permeación de los tres isómeros siendo selectivas todas las membranas aún a 400 °C. La membrana de Ba-ZSM-5 es la que muestra un comportamiento diferente presentando mayor selectividad hacia el isómero deseado.

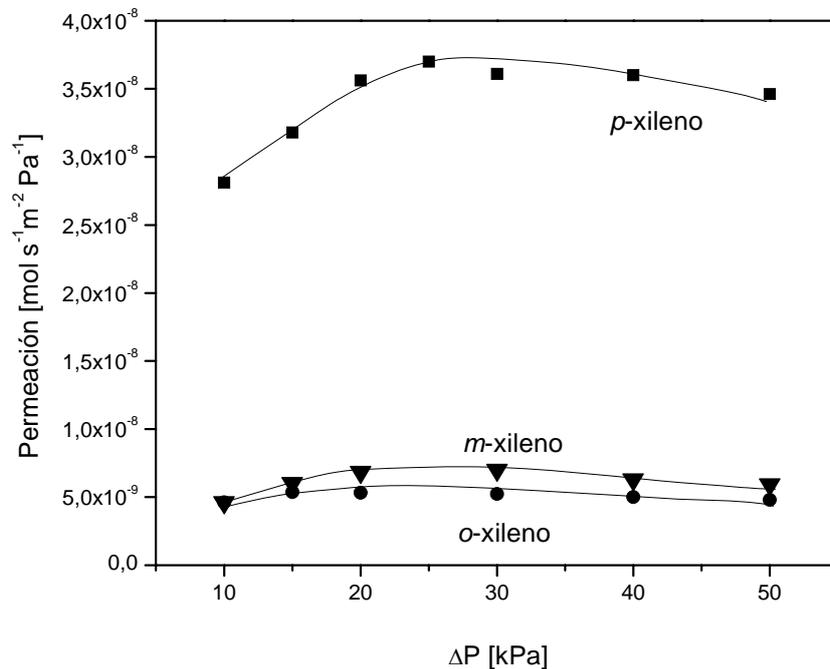
#### **4.2.2.2. Efecto de la diferencia de presión a través de la membrana**

Para el caso de la membrana de Ba-ZSM-5 (la que presentó un mejor comportamiento considerando tanto la permeación como la selectividad), se procedió a realizar un estudio del efecto de la diferencia de presión a través de la membrana y verificar así que el mecanismo está controlado por un efecto conjunto de adsorción-difusión de los diferentes compuestos en la red zeolítica. Para ello se realizaron experiencias de isómeros puros a diferentes presiones a través de la membrana ( $\Delta P$  entre 10 y 55 kPa), a una temperatura de 370 °C en iguales condiciones que para la membrana de Na-ZSM-5 (Si/Al ~ 100, MM-9) presentada en el capítulo 3. Las medidas fueron realizadas con una alimentación de isómeros puros igual a la utilizada en las experiencias realizadas en función de la temperatura.

En la Figura 4.12 se presentan los flujos de permeación en función de  $\Delta P$  para los isómeros puros (flujo de gas de arrastre = 9 ml min<sup>-1</sup>). Como puede observarse el flujo de permeación aumenta con el aumento de  $\Delta P$  hasta aproximadamente 30 kPa, a partir de este valor el aumento en el flujo de permeación comienza a ser menos significativo llegando a un valor prácticamente constante ( $\sim 1 \times 10^{-4}$  mol s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>) para *p*-xileno. Cuando se realizan las experiencias en presencia de gas de arrastre se observa que el flujo de permeación es mayor que el obtenido en las experiencias que se realizaron sin gas de arrastre del lado de permeado (no mostradas) para un rango de  $\Delta P$  entre 10 y 40 kPa, similar a lo observado para las membranas Na-ZSM-5 (MM-9, capítulo 3). A presiones superiores se observa que el flujo de permeación llega prácticamente al mismo valor que en ausencia de gas de arrastre. En el caso de los isómeros *m*- y *o*-xileno los flujos de permeación llegan a un valor constante a menores presiones. Lo anterior puede explicarse teniendo en cuenta que a presiones mayores que 40 kPa, con o sin gas de arrastre se estaría alcanzando el límite de permeación de la membrana.



**Figura 4.12.** Flujo de permeación de isómeros puros en función de la diferencia de presión para la membrana Ba-ZSM-5. Temperatura = 370 °C. (Presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno, 1,52 kPa *o*-xileno, temperatura 370 °C). Flujo de gas de arrastre 9 ml min<sup>-1</sup>.



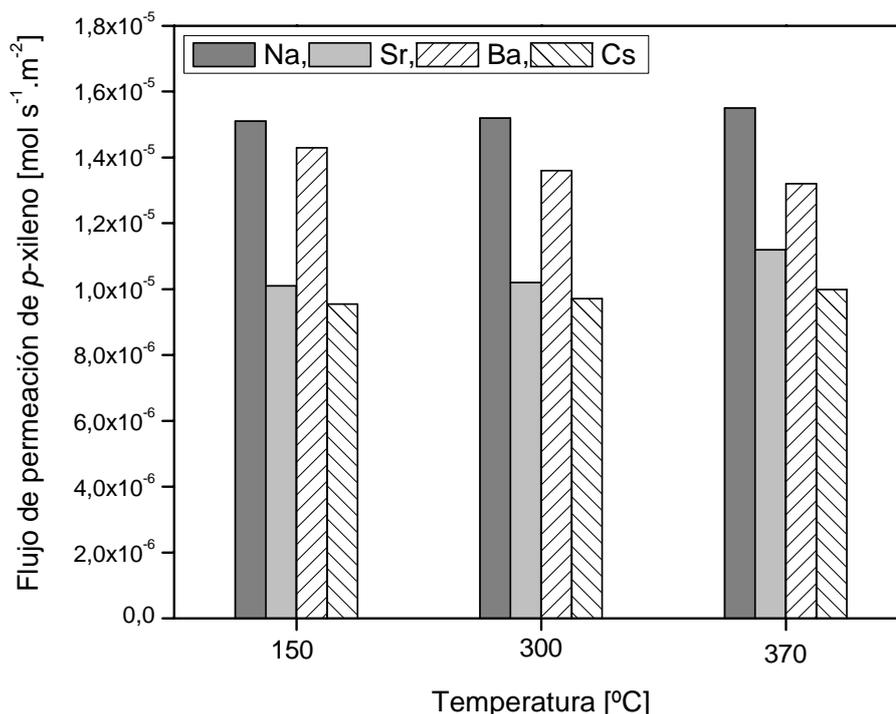
**Figura 4.13.** Permeación de xilenos en función del ΔP con gas de arrastre para la membrana Ba-ZSM-5. Temperatura 370 °C. Presión parcial de alimentación: 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno, 1,52 kPa *o*-xileno, temperatura 370 °C). Flujo de gas de arrastre 9 ml min<sup>-1</sup>.

Cuando se grafica la permeación ( $\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$ ) en función de la diferencia de presión (Figura 4.13) se observa que a mayores  $\Delta P$  ( $>30$  kPa) la permeación disminuye como fue reportado por otros autores en sistemas similares y como se vio para la membrana de Na-ZSM-5 con una relación Si/Al  $\sim 100$  (MM-9), debido al efecto conjunto de adsorción-difusión.

### 4.3. Efecto del catión intercambiado en las propiedades de transporte

Una vía para separar *p*-xileno de una mezcla de aromáticos  $\text{C}_8$  es la adsorción selectiva [15], la cual es fuertemente dependiente de la composición de la zeolita (relación Si/Al y naturaleza del contraion). Es conocido de la bibliografía, como se dijo anteriormente, que la zeolita BaX es selectiva a *p*-xileno, mientras que la NaX no presenta selectividad alguna, contribuyendo a la selectividad tanto la adsorción como la difusividad de la especie [6,7,16]. Esta zeolita presenta una estructura con canales formados por anillos de 12 miembros, de mayor tamaño que la zeolita tipo MFI (Tabla 1.2). La adsorción selectiva de una mezcla de isómeros depende no sólo de la estructura de la zeolita, si no también de la naturaleza del catión intercambiado.

Como se puede observar, de los resultados presentados en este capítulo, la membrana que fue intercambiada con bario presenta una tendencia diferente a la de las otras membranas, presentando mayor selectividad hacia *p*-xileno. En la Figura 4.14 se presentan los flujos de permeación de *p*-xileno en mezcla ternaria para las cuatro membranas intercambiadas en el rango de temperatura estudiado (150–400 °C). Puede observarse que el flujo de permeación de *p*-xileno decrece en el orden Na-ZSM-5 > Ba-ZSM-5 > Sr-ZSM-5 > Cs-ZSM-5. Considerando el radio iónico (Tabla 4.4) se ve que la disminución en el flujo de permeación de *p*-xileno no corresponde con el aumento en el radio iónico ( $\text{Na}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+$ ) siendo mayor para la membrana Ba-ZSM-5 que para la Sr-ZSM5 y la Cs-ZSM-5. Si se compara con la tendencia en cuanto a la relación carga/radio ( $\Psi_i = z^*e/r$ ) vemos que esta disminuye en el orden  $\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$ , observando que la tendencia en el flujo de permeación tampoco se corresponde con esta relación. Esto puede ser atribuido a una mayor adsorción de *p*-xileno en la zeolita intercambiada con bario, debido probablemente a diferente interacción dependiendo de la localización de los cationes en la red zeolítica. En la Tabla 4.4, se presentan las propiedades fisicoquímicas de los cationes intercambiados (radio iónico, electronegatividad, etc).

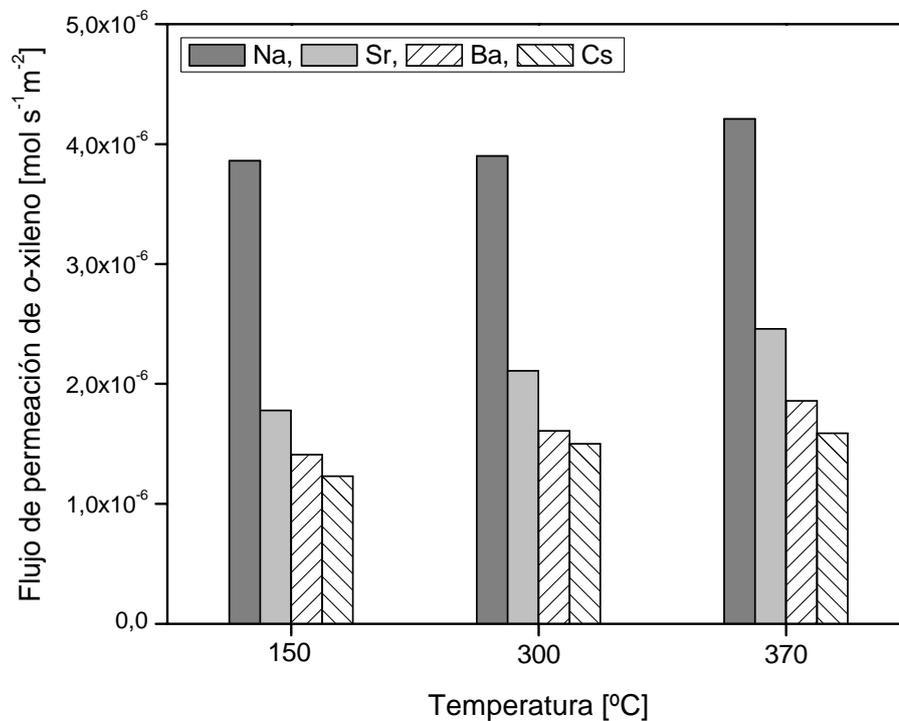


**Figura 4.14.** Comparación de los flujos de permeación de *p*-xileno a través de las membranas intercambiadas. (Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno).

Es importante notar la tendencia diferente en el flujo de *p*-xileno en la membrana Ba-ZSM-5 con la temperatura con respecto a las otras membranas. En ésta el flujo disminuye al aumentar la temperatura mientras que en las otras membranas se observa un leve aumento. Lo cual concuerda con el efecto de la mayor adsorción teniendo en cuenta que la adsorción disminuye al aumentar la temperatura. Entonces si a menores temperaturas ésta presenta una mayor adsorción que las otras membranas es lógico que disminuya, en donde el efecto de la difusión sería mas importante pero no alcanzaría a compensar la disminución debida a una menor adsorción. En cambio en las otras membranas en donde la adsorción es menor, el flujo aumenta levemente con la temperatura prevaleciendo el aumento de la difusión.

**Tabla 4.4.** Propiedades fisicoquímicas de los cationes intercambiados.

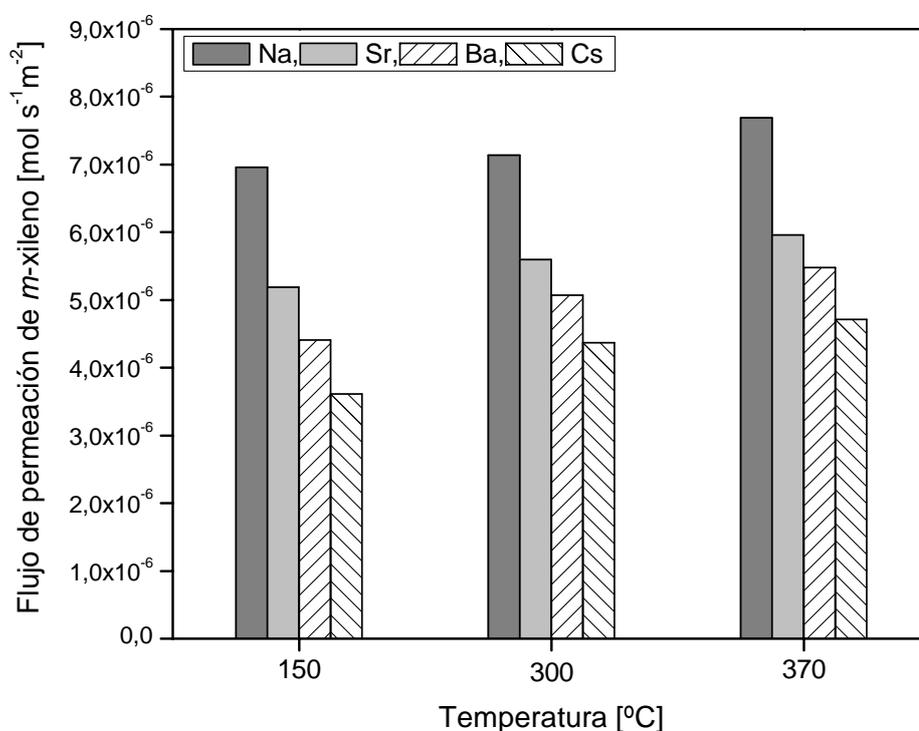
Cation	Radio iónico [Å]	(z*e)/radio [C/ Å]	Electronegatividad de Pauling
Na <sup>+</sup>	1,16	1,38 x10 <sup>-19</sup>	0,93
Cs <sup>+</sup>	1,84	8,71 x10 <sup>-20</sup>	0,79
Ba <sup>2+</sup>	1,43	2,15 x10 <sup>-19</sup>	0,89
Sr <sup>2+</sup>	1,27	2,52 x10 <sup>-19</sup>	0,95



**Figura 4.15.** Comparación de los flujos de permeación de *o*-xileno a través de las membranas intercambiadas. (Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno).

Si analizamos el efecto del intercambio iónico sobre los flujos de permeación de *o*- y *m*-xileno (Figura 4.15 y 4.16), observamos que aquí la tendencia decrece en el orden Na-ZSM-5 > Sr-ZSM-5 > Ba-ZSM-5 > Cs-ZSM-5. Considerando el radio iónico, puede

observarse que en el caso de los isómeros *m*- y *o*-xileno el flujo de permeación disminuye en el mismo sentido en que aumenta el radio iónico, por lo que podría decirse que existe un efecto estérico del ión intercambiado que hace que iones de mayor tamaño disminuyan la permeación de estos isómeros. Es importante recordar el diferente diámetro cinético de éstos (0,68 nm) respecto de *p*-xileno (0,58 nm), lo que es consistente con un efecto estérico en estos es más importante que en el caso del flujo de *p*-xileno. En la Tabla 4.5 se presentan los resultados (flujos de permeación, factores de separación p/o y p/m) obtenidos a diferentes temperaturas para las membranas sintetizadas.



**Figura 4.16.** Comparación de los flujos de permeación de *m*-xileno a través de las membranas intercambiadas. (Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno).

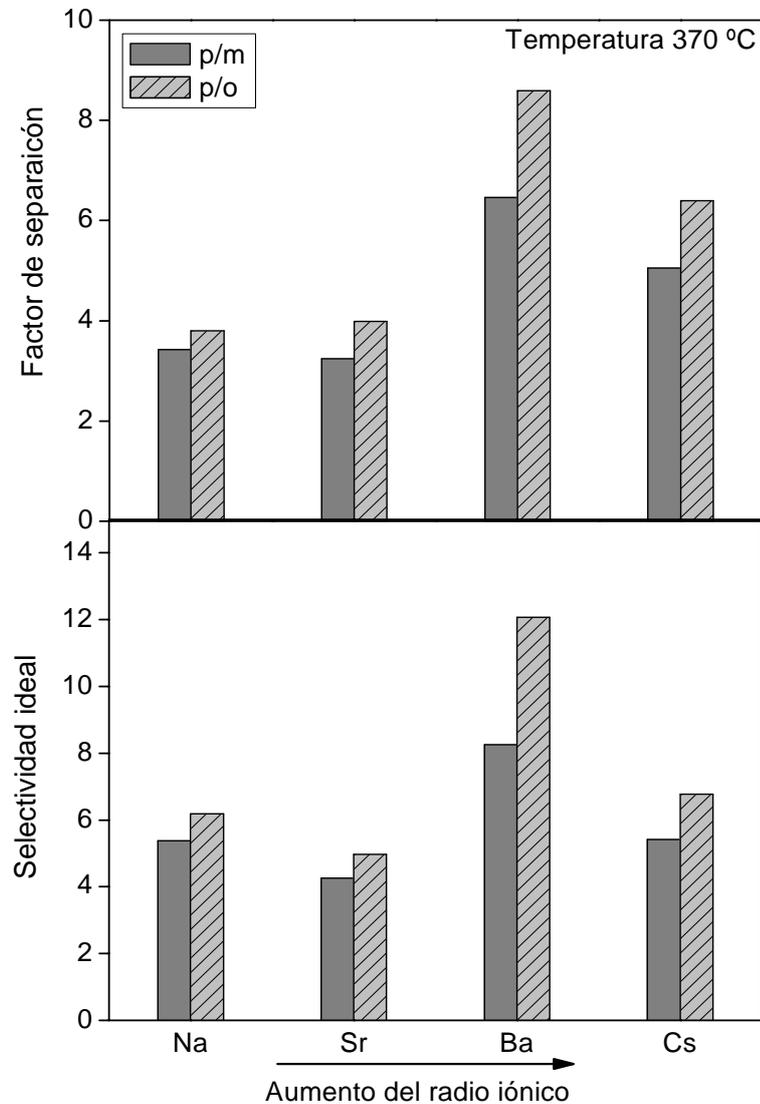
**Tabla 4.5.** Flujos de permeación y factores de separación en mezcla ternaria de las membranas sintetizadas. (Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno; flujo de gas de arrastre: 9 ml min<sup>-1</sup>).

T (°C)	Radio iónico (Å)	Flujo de permeación x 10 <sup>5</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]*			Factor de separación	
		<i>m</i> -xileno	<i>p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno	p/m	p/o
<b>NaZSM-5</b> 0,95						
150		0,69 ± 0,02	1,51 ± 0,04	0,38 ± 0,01	3,97	4,97
300		0,71 ± 0,03	1,52 ± 0,04	0,39 ± 0,01	3,28	3,93
350		0,77 ± 0,03	1,56 ± 0,04	0,42 ± 0,02	3,42	3,80
370		0,77 ± 0,03	1,59 ± 0,05	0,44 ± 0,02	3,25	3,75
<b>SrZSM-5</b> 1,13						
150		0,52 ± 0,02	0,99 ± 0,03	0,16 ± 0,005	4,09	5,34
300		0,56 ± 0,02	1,02 ± 0,03	0,19 ± 0,005	3,59	4,75
370		0,59 ± 0,02	1,00 ± 0,03	0,23 ± 0,01	3,24	3,99
400		0,62 ± 0,02	1,04 ± 0,03	0,25 ± 0,01	3,02	3,69
<b>BaZSM-5</b> 1,35						
150		0,44 ± 0,02	1,43 ± 0,05	0,13 ± 0,005	7,66	13,23
300		0,51 ± 0,02	1,36 ± 0,04	0,17 ± 0,005	6,85	9,38
350		0,53 ± 0,02	1,32 ± 0,04	0,18 ± 0,005	6,65	8,78
370		0,55 ± 0,02	1,28 ± 0,04	0,19 ± 0,005	6,47	8,35
400		0,53 ± 0,02	1,26 ± 0,04	0,20 ± 0,005	6,21	8,25
<b>CsZSM-5</b> 1,69						
150		0,36 ± 0,01	0,96 ± 0,03	0,12 ± 0,005	5,67	8,40
300		0,43 ± 0,02	0,97 ± 0,03	0,15 ± 0,005	5,27	6,80
370		0,47 ± 0,02	0,97 ± 0,03	0,16 ± 0,006	5,05	6,40
400		0,48 ± 0,02	0,98 ± 0,03	0,17 ± 0,006	4,58	6,17

\*Intervalo de confianza del 95 %

Cuando se analiza el efecto del catión intercambiado en la selectividad de las membranas podemos observar que la membrana Ba-ZSM-5 fue más selectiva que las otras en todo el rango de temperatura estudiado (150-400 °C). Como se dijo anteriormente *p*-xileno es adsorbido en mayor medida en zeolitas BaY que en NaY o KY, como se observa en nuestro sistema la membrana conteniendo Ba<sup>2+</sup> como catión intercambiado presenta mayor selectividad (p/o 8,25 a 400 °C) que las otras membranas. En la Figura 4.17 se presentan los factores de separación a 370 °C para las membranas intercambiadas. En todos los casos se

observó que el factor de separación p/m es menor que el p/o, probablemente debido a que la presión parcial de alimentación de *m*-xileno es mayor que la de los otros dos isómeros y como es conocido de la literatura el flujo es dependiente de la concentración en la alimentación.



**Figura 4.17.** Selectividad ideal y factores de separación (p/m y p/o) para las membranas intercambiadas. Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno (en mezcla ternaria) y 2,026 kPa *p*-xileno, 1,92 kPa *m*-xileno y 1,52 kPa *o*-xileno (para isómeros puros).

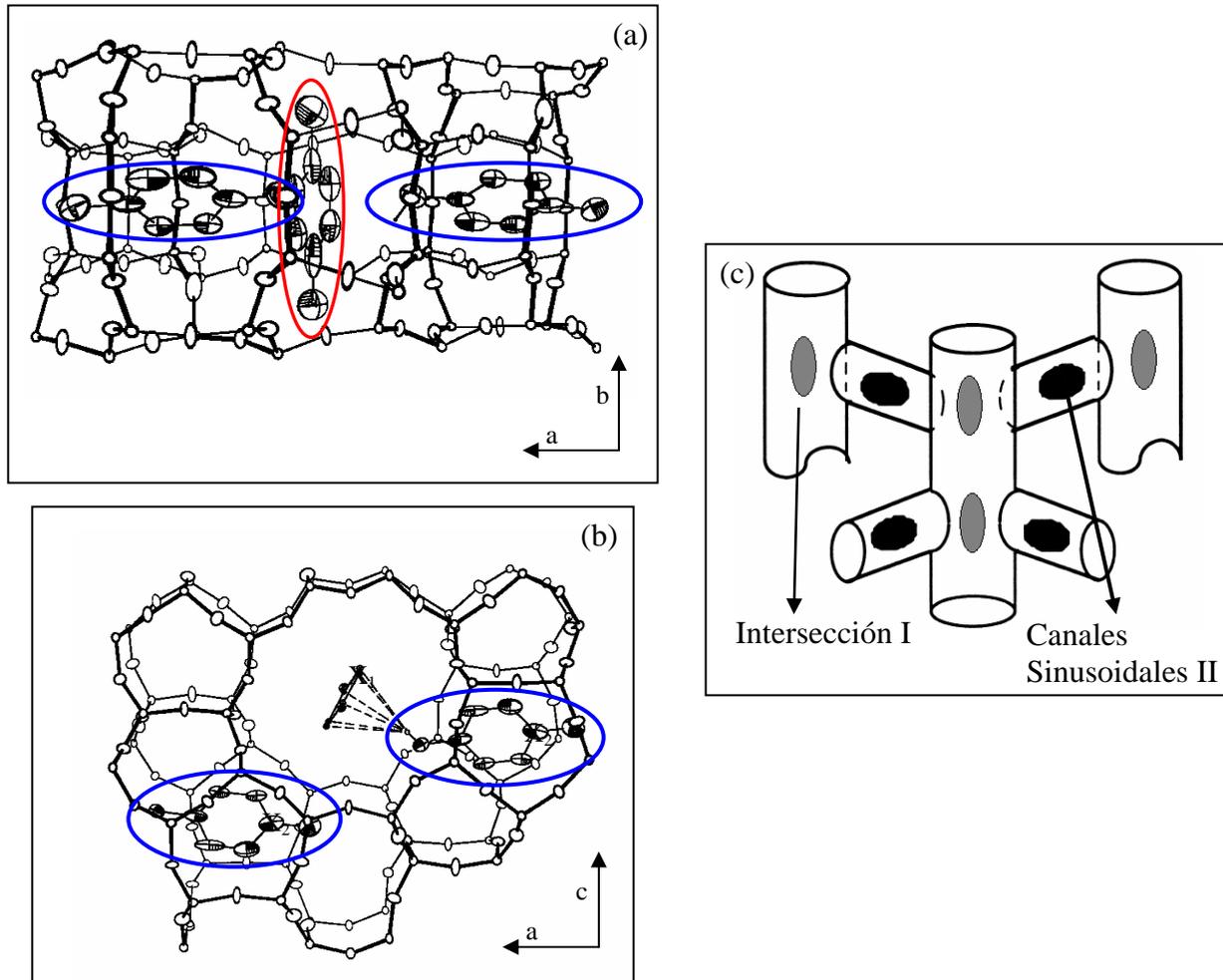
### **Localización de *p*-, *m*- y *o*-xileno en zeolita tipo MFI**

La localización de las moléculas adsorbidas en una estructura porosa como es el caso de las zeolitas es de fundamental importancia para entender las interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente que influyen notablemente en las propiedades de adsorción y de transporte de estos sistemas. En nuestro caso, es importante conocer tanto los sitios preferenciales en los cuales se adsorben las moléculas de xileno, como también los sitios de intercambio de los cationes.

La adsorción de *p*-xileno en zeolita MFI ha sido estudiada por diferentes autores. Koningsveld et al. [17] investigaron la localización de moléculas de *p*-xileno en cristales de zeolita H-ZSM-5 mediante análisis de difracción de rayos X, observando que a bajos cubrimientos de *p*-xileno, este isómero se adsorbe preferencialmente en la intersección de los canales rectos con los sinusoidales, en donde el eje de mayor longitud se encuentra localizado en forma perpendicular al plano cristalográfico principal (el de los canales rectos) y con su centro molecular sobre este eje. Existen dos tipos de sitios en los cuales se adsorbe *p*-xileno: el tipo I localizado en la intersección de los canales rectos con los sinusoidales, y el tipo II localizado dentro de los canales sinusoidales (Figura 4.18). Este sistema muestra interesantes resultados de adsorción incluyendo la transición de fase (ORTO-PARA) de la estructura zeolítica en presencia de este isómero. La transición de fase de la estructura zeolítica está reportado que ocurre a elevada temperatura y/o en presencia de moléculas adsorbidas como *p*-xileno y otros bencenos disustituídos, ocurriendo principalmente un cambio en las dimensiones de los sistemas de poros que hacen por ejemplo en nuestro sistema que en presencia de *p*-xileno al aumentar las dimensiones de los poros aumenta la difusión de sus isómeros. Así mismo, los sitios de adsorción en las dos fases son diferentes dependiendo también del cubrimiento de los hidrocarburos en la estructura, para la fase ORTO (a bajos cubrimientos), se ocupan preferencialmente las intersecciones, luego los canales rectos y los sinusoidales, para la fase PARA (a altos cubrimientos) se llenan las intersecciones y los canales sinusoidales pero no los canales rectos.

McCormick y colaboradores [18,19] han estudiado extensamente este sistema encontrando los mismos resultados que Koningsveld et al. A bajos cubrimientos *p*-xileno se adsorbe preferencialmente en la intersección de los canales rectos con los sinusoidales (sitio tipo I) (Figura 4.18), y a mayores cubrimientos se produce la adsorción en los canales sinusoidales (sitio II). A través de estudios teóricos de adsorción de componentes puros y

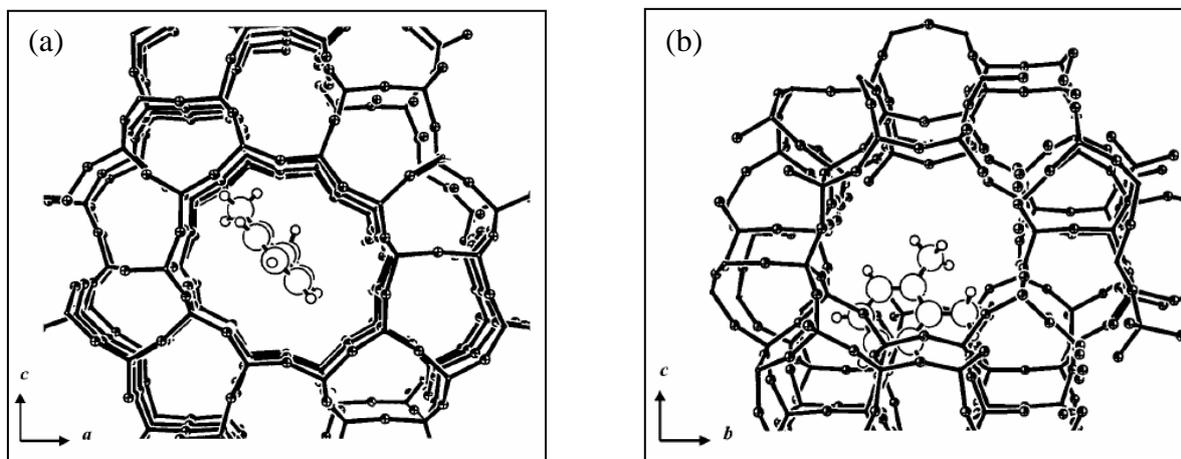
mezclas binarias de *p*/*m*-xileno determinaron que las dos fases de la zeolita (ORTO-PARA) adsorben selectivamente *p*-xileno, estos resultados fueron consistentes con resultados obtenidos experimentalmente por estos autores.



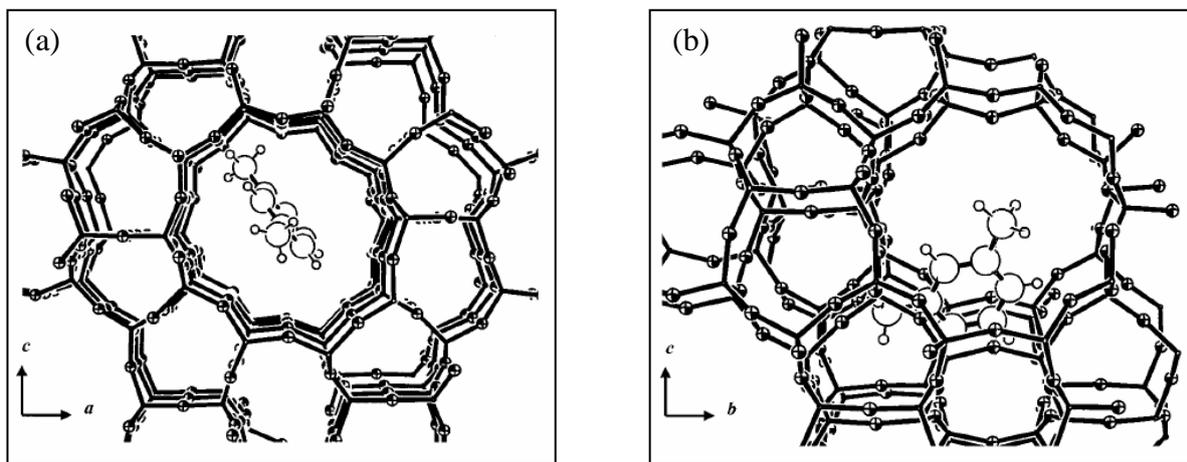
**Figura 4.18.** Localización de *p*-xileno en la estructura de la zeolita H-ZSM-5, (a) vista a través del plano [001], (b) vista a través de los canales rectos, (c) esquema general donde se localizan los sitios I y II [17,19].

Los isómeros orto y meta es conocido de la literatura que no se adsorben fuertemente en este tipo de zeolitas. Tsapatsis y colaboradores [20] reportaron la ubicación de *m*- y *o*-xileno en la estructura de silicalita mediante estudios de difracción de rayos X. De los resultados obtenidos concluyen que tanto *m*- como *o*-xileno se adsorben preferencialmente en los canales rectos (canales principales), sitios cercanos a la intersección de éstos con los canales

sinusoidales. En el caso de *o*-xileno, uno de los grupos metilo esta orientado aproximadamente a lo largo de los canales rectos, mientras que el otro esta localizado hacia el canal sinusoidal. A partir de los resultados este sitio se presenta como el único lugar de adsorción posible para *o*-xileno considerando su diámetro cinético (6,8 Å) la adsorción en canales sinusoidales es energéticamente desfavorable. El plano de la molécula de *o*-xileno se encuentra inclinado unos 45° (con respecto al eje m) que coincide con el eje mayor de los canales rectos de sección elíptica (Figura 4.19), siendo similar el caso de *m*-xileno (Figura 4.20).



**Figura 4.19.** Localización de *o*-xileno en silicalita: (a) vista desde los canales rectos y (b) vista desde los canales sinusoidales. Adaptado de referencia [20].



**Figura 4.20.** Localización de *m*-xileno en silicalita: (a) vista desde los canales rectos y (b) vista desde los canales sinusoidales. Adaptado de referencia [20].

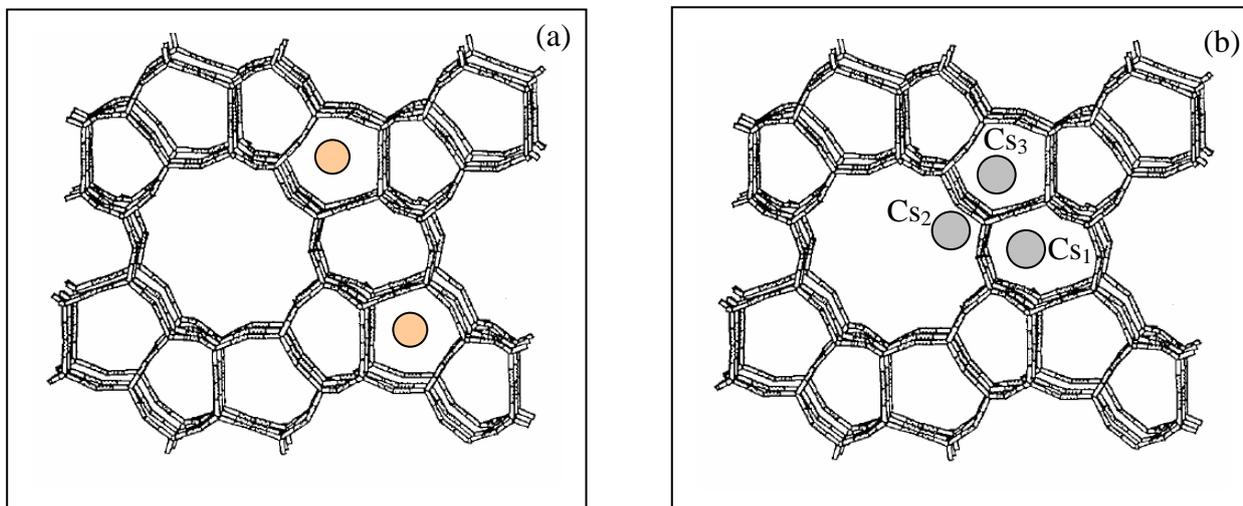
Como se evidencia para todas las membranas, los valores de selectividad ideal (p/o y p/m) son superiores que los factores de separación de mezcla ternaria a todas las temperaturas estudiadas (Figura 4.17). Si consideramos, de lo visto anteriormente que en presencia de *p*-xilenos se produce una distorsión de la red zeolítica con un aumento en las dimensiones de los poros, (pasando de 0,54 x 0,56 nm para los canales sinusoidales en la fase ORTO a 0,61 x 0,48 nm en la fase PARA y de 0,51 x 0,55 nm (ORTO) a 0,62 x 0,46 nm (PARA) para los canales rectos), es de esperarse que la difusión de los isómeros más voluminosos se incremente en presencia de *p*-xileno y elevadas temperaturas.

### ***Sitios de intercambio preferenciales***

Beerdsen et al. [21] utilizando métodos de simulación de configuración de tipo Monte Carlo (CBMC), estudiaron el efecto del cation intercambiado en la adsorción de alcanos en zeolita tipo MFI. En este trabajo se presentan los sitios preferenciales en los cuales se ubican los cationes alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ ) y alcalinos térreos ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ). Para compensar la carga negativa creada por la incorporación de aluminio en la estructura, ocho cationes de  $\text{Cs}^+$  monovalentes o cuatro cationes  $\text{Ba}^{2+}$  son necesarios por celda unitaria. Teniendo en cuenta las fuerzas de interacción coulombiana con la red zeolítica, las posiciones energéticamente más favorables de los cationes es cercana a los átomos de oxígeno unidos a los átomos de aluminio. Sin embargo, en este trabajo se postula que los cationes  $\text{Cs}^+$  se encuentran distribuidos en torno a los átomos de oxígeno, mientras que los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  se localizan en medio de los canales, entre átomos de aluminio opuestos debido a que sólo cuatro  $\text{Ba}^{2+}$  por celda unitaria son necesarios para compensar la carga negativa creada por ocho aluminios por celda unitaria.

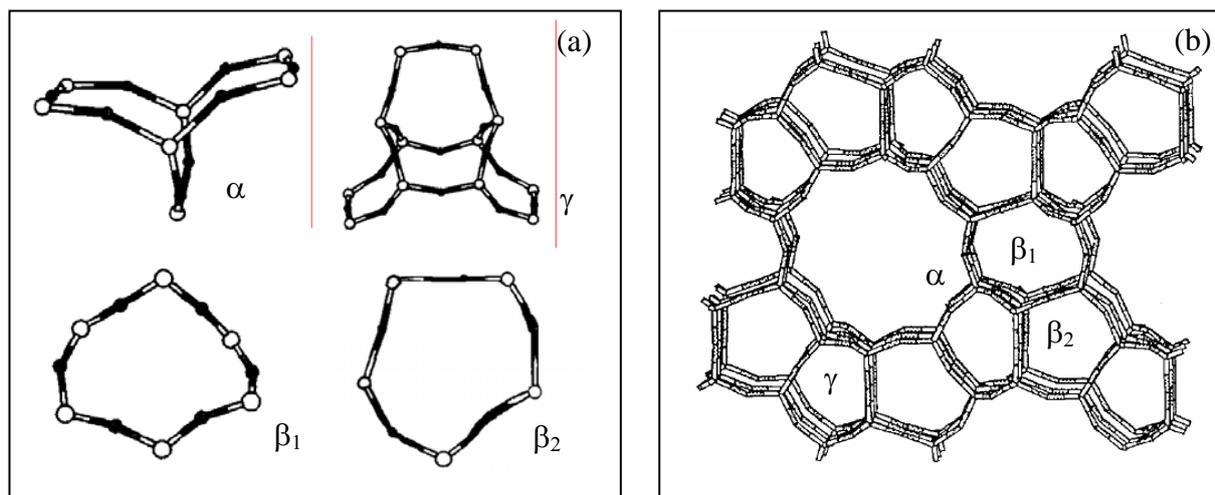
Esemann et al. [22] mediante estudios por EXAFS (espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos X) pudieron determinar la localización de cationes como  $\text{Cs}^+$  y  $\text{Ba}^{2+}$  en la zeolita tipo ZSM-5. De acuerdo a los análisis de EXAFS se observa que en la zeolita ZSM-5 intercambiada con bario los iones se encuentran coordinados a seis átomos de oxígeno a una distancia de 2,75 Å, como se muestra en la Figura 4.21a. Para encontrar la posición que corresponde con estos datos se realizó un estudio de la celda unitaria de la zeolita ZSM-5, a partir del cual se propusieron cuatro sitios para este cation con idéntico entorno. En estas posiciones los iones se encuentran dentro de una jaula que consiste de dos anillos de cinco miembros interconectados, rodeados por dos canales sinusoidales y dos rectos; es decir es un

sitio al cual se puede acceder por cuatro canales (Figura 4.21). Este sitio lo podríamos designar como  $\beta_2$  siguiendo la nomenclatura de Wichterlova y colaboradores [23].



**Figura 4.21.** Localización de los cationes intercambiados en la estructura de la red zeolítica. (a) posiciones de intercambio de los iones  $Ba^{2+}$ , (b) localización de los iones  $Cs^+$ .

De acuerdo a lo encontrado en la literatura [22] los iones  $Cs^+$  se localizan en el medio de los canales rectos y sinusoidales, siendo difícil su ubicación en las pequeñas cavidades. Estos iones pueden moverse de un sitio a otro con cierta facilidad dentro de la estructura zeolítica. Mentzen et al. [24] realizaron un estudio de la localización de iones  $Cs^+$  y *p*-xileno sobre la zeolita ZSM-5 y observaron que  $Cs^+$  puede encontrarse en tres posiciones diferentes:  $Cs_1$  en la posición  $\beta_1$ ,  $Cs_2$  en la posición  $\alpha$ ,  $Cs_3$  en la posición  $\beta_2$  (Figura 4.22), mientras que las moléculas de *p*-xileno se adsorben en las mismas posiciones que las descritas para la zeolita H-ZSM-5 y silicalita.



**Figura 4.22.** (a) Representación esquemática de la estructura local de los diferentes sitios ( $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\gamma$ ) en la zeolita ZSM-5,

Si observamos las Figuras 4.21a y 4.18 (sitios de intercambio de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\beta_2$ ) y las posiciones en las cuales se adsorbe *p*-xileno), vemos que el  $\text{Ba}^{2+}$  se ubica en el sitio de adsorción de *p*-xileno tipo II permitiendo una mayor adsorción de *p*-xileno considerando la mayor interacción, a través de la formación de complejos tipo  $\pi$  con el anillo aromático, reportada anteriormente con este catión [22]. Así mismo como se vio en el caso de *m*- y *o*-xileno estos se localizan en los canales rectos cercanos a las intersecciones de los dos tipos de canales. En este caso la presencia de  $\text{Ba}^{2+}$  en esta zona estaría ejerciendo un efecto estérico que restringe la difusión de estos isómeros (considerando su mayor tamaño). En el caso de los iones  $\text{Cs}^+$  se localizan en los canales rectos y los canales sinusoidales lo cual ejercería un impedimento estérico para la difusión de los tres isómeros de xileno, disminuyendo el volumen accesible de los canales. Las posiciones en las cuales se localizan los iones  $\text{Cs}^+$  son diferentes a las posiciones de intercambio de los iones  $\text{Ba}^{2+}$  por eso es importante considerar que la interacción (hidrocarburo-zeolita) variará dependiendo de la localización de los cationes en la red zeolítica.

#### ***Selectividad preferencial dependiendo de la interacción hidrocarburo-zeolita***

De lo expuesto puede concluirse que la membrana con mejor comportamiento teniendo en cuenta tanto la permeación de *p*-xileno como la selectividad hacia este isómero es la intercambiada con bario. Lo cual como se detallo anteriormente esta fuertemente influenciado

por la adsorción preferencial de los isómeros en la red zeolítica y por los sitios de intercambio ocupados por los diferentes cationes. Considerando que los cationes  $Ba^{2+}$  y  $Cs^+$  se localizan en distintos sitios en la estructura zeolítica, la interacción con los distintos isómeros de xilenos será diferente teniendo en cuenta el entorno dentro de la red, lo cual influirá en las características de adsorción de los hidrocarburos en la zeolita, traduciéndose en un comportamiento diferente de una y otra membrana. Por lo tanto no sólo es un efecto del tamaño del ión como se podría postular para el caso de los isómeros *m*- y *o*-xileno en donde la tendencia en las cuatro membranas sigue el orden correspondiente al aumento en el tamaño iónico, sino también en el caso de *p*-xileno a la diferente interacción con la red zeolítica (diferentes propiedades de adsorción).

Dado que las membranas que presentan mejor combinación de selectividades (p/o y p/m) y permeaciones son las de bario y sodio, éstas serán evaluadas en condiciones de reacción para poder estimar el aumento en la producción de *p*-xileno que se obtendría con la incorporación de una membrana de estas características a un reactor de isomerización convencional (capítulo 6).

#### 4.4. Bibliografía

- [1] K. Kusakabe, T. Kuroda, S. Morooka, *J. Membr. Sci.* 148 (1998) 13.
- [2] K. Kusakabe, T. Kuroda, K. Uchino, Y. Hasegawa, S. Morooka, *AIChE J.* 45 (1999) 1220.
- [3] K. Aoki, V. A. Tuan, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (2000) 485.
- [4] C. Gump, R. Noble, J. Falconer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2775.
- [5] C. Gump, R. Noble, J. Falconer, *J. Membr. Sci.* 173 (2000) 35.
- [6] Jovic, H., Bée, M., Méthivier, A., Combet, J., *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2001) 135.
- [7] H. Jovic, A. Méthivier, G. Ethlers, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 27.
- [8] M. A. Ulla, R. Mallada, J. Coronas, L. Gutierrez, E. Miró, J. Santamaría, *Appl. Catal.* 253 (2003) 256.
- [9] R. Lai, Y. Yan, G. R. Gavalas, *Micropor. Mesopor. Mater.* 37 (2000) 9.
- [10] Structure Commission of the International Zeolite Association:  
<http://www.iza.structure.org/database/>
- [11] C. Algieri, P. Bernal, G. Goléenne, G. Barbieri, E. Drioli, *J. Membr. Sci.* 222 (2003) 181.
- [12] T. Masuda, Y. Fujikata, T. Nishida, K. Hashimoto, *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998) 157.
- [13] L. Song, L.V.C., Rees, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 301.
- [14] R. R. Poissant, Y. Huang, R. A. Secco, *Micropor. Mesopor. Mater.* 74 (2004) 231.
- [15] R. W. Neuzil, US Patent 3558730, UOP, 1971.
- [16] V. Cottier, J-P. Bellat, M-H., Simonot-Grange, *J. Phys. Chem. B.*, 101 (1997) 4798.
- [17] H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. Van Berkum, J.C. Jansen, *Acta Crust.* B45 (1989) 423.
- [18] S. Mohanty, H.T. Davis, A. V. McCormick, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2779.
- [19] S. Mohanty, A.V. McCormick, *Chem. Eng. J.* 74 (1999) 1.
- [20] S. Nair, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8982.
- [21] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit, T. J. H. Vlugt, S. Calero, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12088.
- [22] H. Esemann, H. Förster, E. Geidel, K. Krause, *Micropor. Mater.* 6 (1996) 321.

- [23] J. Dedecek, D. Kaucky, B. Wichterlová, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 483.
- [24] B.F. Mentzen, P. Gélín, *Materials Research Bulletin* 33 (1998) 109.

# CAPÍTULO 5

---

Estabilidad térmica y reproducibilidad

## Estabilidad térmica y reproducibilidad de las membranas

Una cuestión clave, a tener en cuenta en el momento de seleccionar una membrana para ser utilizada en un reactor a temperatura elevada, es la estabilidad térmica y mecánica de las mismas. Por supuesto, sin descuidar el logro de altos flujos de permeación y elevada selectividad hacia el compuesto deseado. En la literatura abierta se encuentran muy pocos trabajos que presenten datos de estabilidad de las membranas de zeolita compuestas, y los que se encuentran son utilizando soportes cerámicos planos [1] ó tubulares [2] (como se detalló en la introducción de esta tesis).

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de las membranas se realizaron una serie de experiencias que fueron detalladas en el capítulo 2. En este capítulo se presentan los resultados de estabilidad de la membrana de Na-ZSM-5 presentada en el capítulo 3 (MM-9 Si/Al ~ 100) y se los compara con resultados obtenidos para la de silicalita (MM-8). Los resultados de estabilidad de la membrana de Na-ZSM-5 (Si/Al ~ 100) fueron presentados en un trabajo publicado en el Journal of Membrane Science [3]. Se amplía el panorama incluyendo datos de estabilidad de las membranas con intercambio iónico (discutido en el capítulo 4) y de las evaluadas en condiciones de reacción (capítulo 6).

Otro punto muy significativo que se plantea en el momento de la selección del método de síntesis a utilizar, es la reproducibilidad del mismo en lo que se refiere a la calidad de las membranas obtenidas (permeación y selectividad). En la literatura se encuentran varios trabajos que abordan este tema considerando los numerosos factores que afectan la formación de una película de zeolita por los métodos de síntesis convencionales (tiempo y temperatura de síntesis, agitación del gel precursor, composición química, etc) [4]. Sin embargo, a pesar del empeño puesto por diversos investigadores éste es un problema que aún no ha sido resuelto, obteniéndose resultados muy variados para membranas sintetizadas por diferentes grupos en iguales condiciones.

Es sabido que la técnica de síntesis conocida como crecimiento secundario permite obtener membranas con una película de zeolita de menor espesor y más homogénea sobre la superficie del soporte, ya que se separan las etapas de nucleación y crecimiento realizando la siembra del soporte con nanocristales de zeolita, permitiendo así la formación de una membrana con superficie homogénea y menor número de defectos [5,6]. Si bien varios trabajos utilizan este método, la optimización de la síntesis de membranas de zeolita es aún un

tema pendiente considerando los numerosos parámetros que intervienen. Con el objetivo de calificar la reproducibilidad de las membranas sintetizadas se presentan resultados de permeación de nitrógeno y de xilenos (en mezcla ternaria).

## 5.1. Estabilidad térmica de las membranas

### 5.1.1. Experiencias de permeación a temperatura elevada

Como se detalló en el Capítulo 3, la membrana de silicalita (MM-8) no fue estable térmicamente a temperaturas mayores de 300 °C en presencia de xilenos. Las medidas de permeación de N<sub>2</sub> y xilenos eran sintomáticas de la formación de fisuras en la capa zeolítica de la membrana compuesta. Por otro lado, la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100) mostró la misma permeación de N<sub>2</sub> antes y después de las medidas hechas con xilenos a 400 °C. Además la evolución de los caudales permeados de los isómeros con la temperatura no sufrió ningún cambio brusco entre 300 °C y 400 °C que sugiera la aparición de canales de transporte no zeolíticos. Para verificar la durabilidad de la membrana de Na-ZSM-5, se realizaron una serie de experiencias en las cuales ésta fue sometida a tres ciclos térmicos a una temperatura máxima de 400 °C, al alcanzar esta temperatura se midió permeación de xilenos en mezcla ternaria. Después de cada ciclo la membrana se enfrió a temperatura ambiente, se midió permeación de nitrógeno y nuevamente se calentó a 400 °C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 0,3 °C min<sup>-1</sup> en flujo de inerte (N<sub>2</sub>) del lado permeado y retenido. Es importante hacer notar que antes de todas las medidas de permeación de N<sub>2</sub> la membrana fue mantenida en estufa a una temperatura de 120 °C durante 4 h para eliminar toda agua que pudiera adsorberse.

**Tabla 5.1.** Test de durabilidad de la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100)

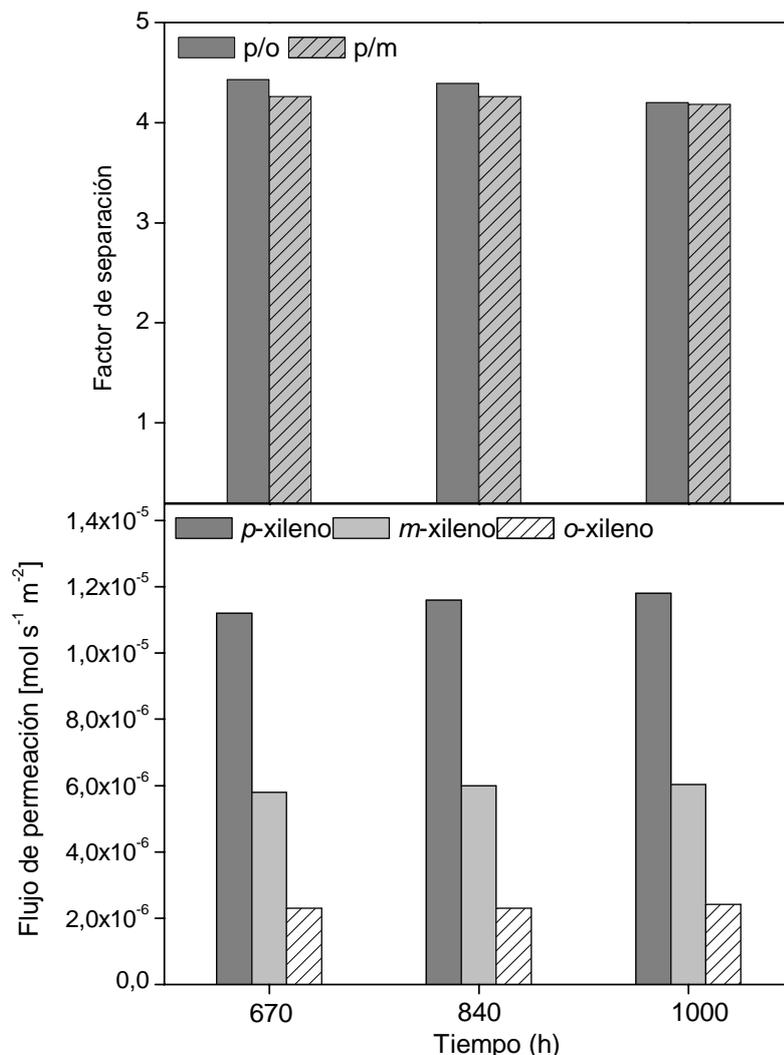
Ciclo	Permeación de N <sub>2</sub> x 10 <sup>8</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	Tiempo [h]
Antes <sup>b</sup>	7,81	0
1 <sup>c</sup>	7,49	670
2 <sup>c</sup>	7,75	840
3 <sup>c</sup>	7,63	1000

<sup>a</sup> Temperatura = 25 °C, ΔP = 80 kPa

<sup>b</sup> Antes de las medidas de permeación de xilenos

<sup>c</sup> Medidas después de cada ciclo térmico

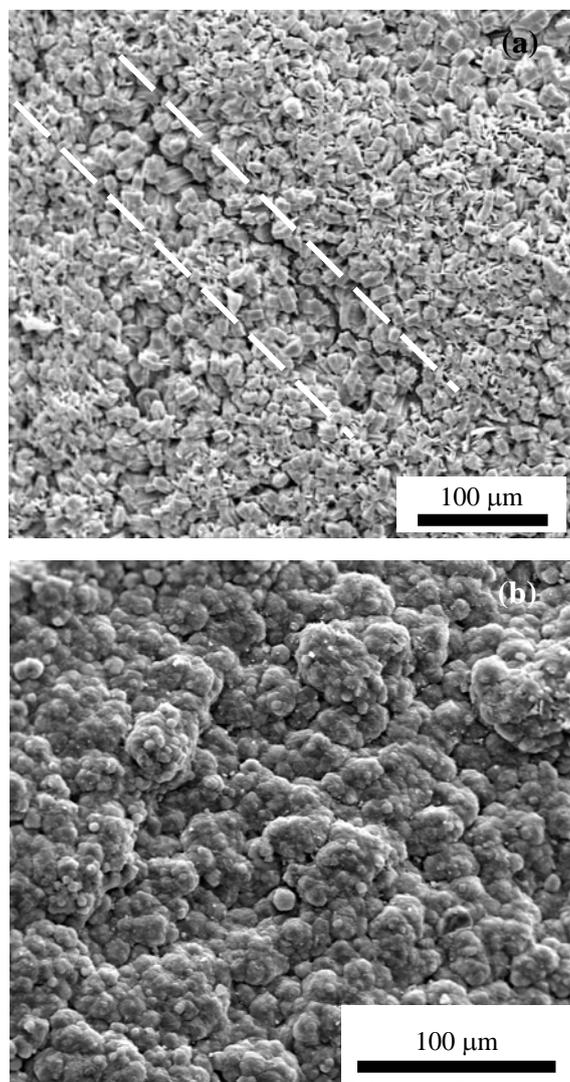
En la Tabla 5.1 se presentan los resultados de permeación de nitrógeno medidos a temperatura ambiente después de cada uno de los ciclos térmicos. Puede observarse que ésta no aumenta aún después del tercer ciclo térmico en flujo de xilenos. Estos datos confirman que la membrana fue estable térmicamente por aproximadamente 1000 h de trabajo, las fluctuaciones de los valores de permeación se encuentran dentro del error experimental.



**Figura 5.1.** Flujo de permeación de isómeros de xileno en mezcla ternaria y factores de separación (p/o y p/m) para la membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100) en los tres ciclos térmicos. Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno, 0,26 kPa *o*-xileno.

Los flujos de permeación de xilenos en mezcla ternaria y los factores de separación a 370 °C para el primer ciclo térmico y a 400 °C para el segundo y tercero se presentan en la Figura 5.1. Puede observarse que los flujos de permeación de los tres isómeros permanecen

prácticamente constantes a lo largo de toda la prueba. Lo cual permite concluir que la membrana es estable hasta 400 °C y en las condiciones de trabajo ensayadas. También se insinúa en la figura que los factores de separación ( $p/m$  y  $p/o$ ), no se modificaron significativamente durante las experiencias a elevada temperatura ni con el tiempo.



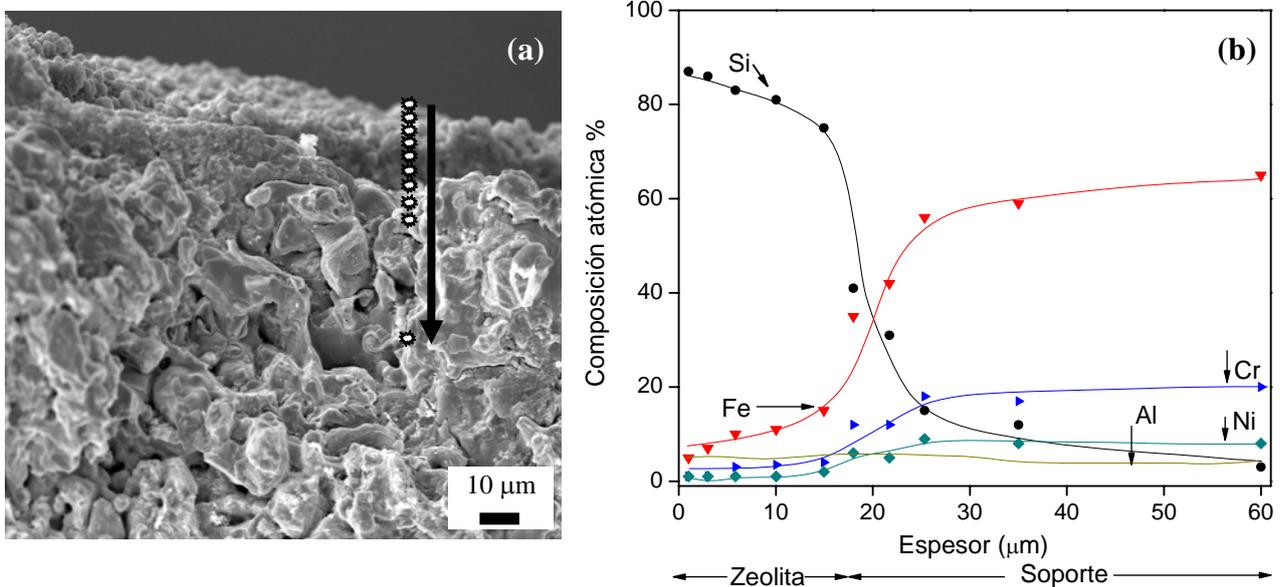
**Figura 5.2.** Vista frontal de SEM de la superficie de las membranas después de las medidas con xileno (a) silicalita (MM-8), (b) Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100).

En la Figura 5.2 se presentan las imágenes de SEM de la superficie de las membranas, obtenidas después de las medidas de permeación de xilenos para el caso de la de silicalita y después de las experiencias de estabilidad para la de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100). En la micrografía de la membrana de silicalita (MM-8) (Figura 5.2.a) se observa la aparición de

fisuras (zona entre líneas blancas) cuando la misma es expuesta a elevadas temperaturas (400 °C), datos que concuerdan con el aumento observado en la permeación de xilenos y de nitrógeno (reportados en el capítulo 3, Tabla 3.3, Figuras 3.16 y 3.17). En cambio, para la membrana de Na-ZSM-5 no se observó la formación de grietas después de 1000 horas de trabajo, datos que coinciden con las experiencias de permeación. Lassinanti et al. [7] observaron que la formación de fisuras en la película de zeolita no solamente se produce en la etapa de eliminación del agente estructurante (debido al estrés térmico), si no también durante las medidas de permeación a altas temperaturas (400 °C).

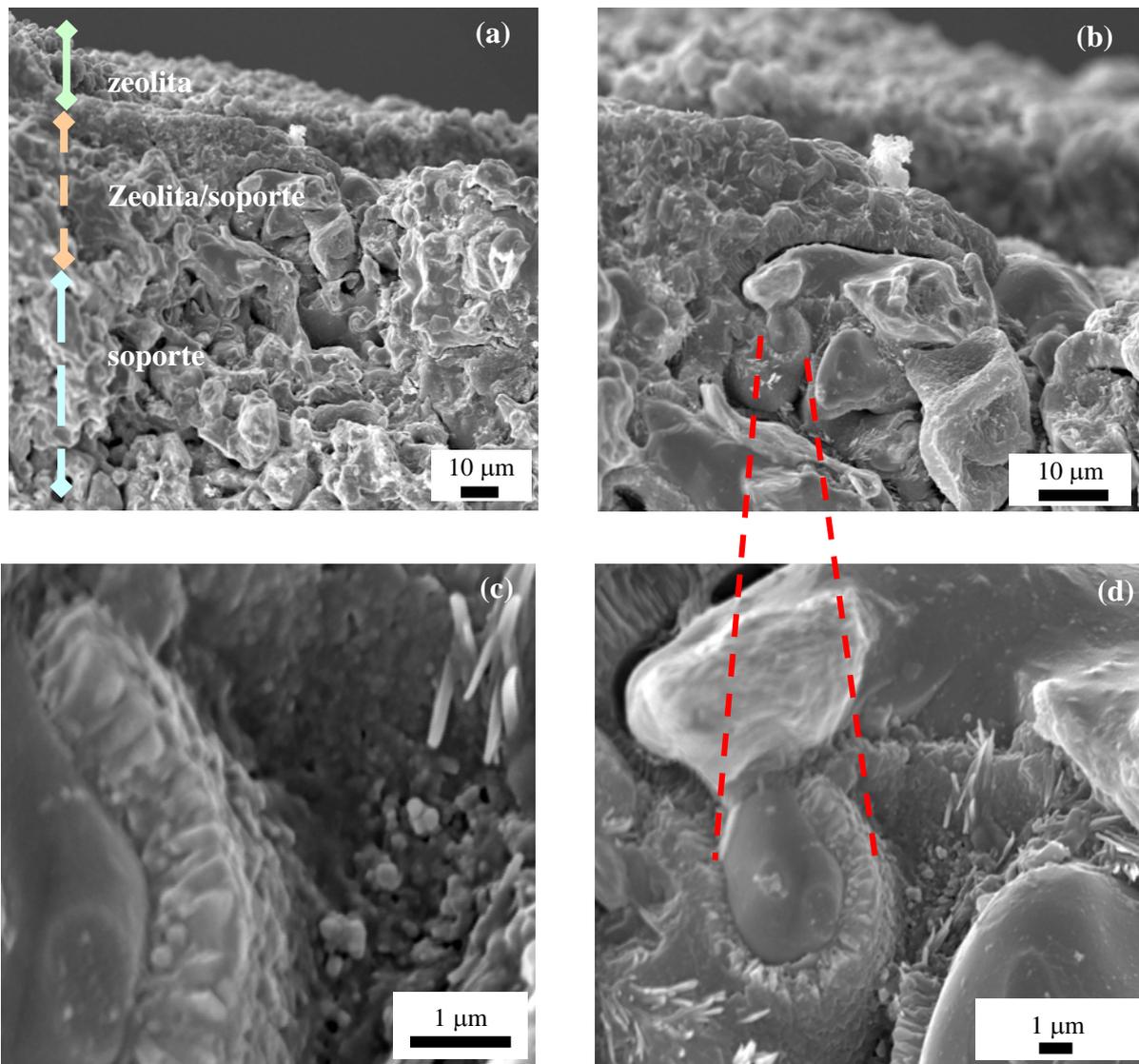
### 5.1.2. Crecimiento de la película de zeolita en la estructura porosa del soporte

El crecimiento de material zeolítico dentro de la estructura porosa del soporte puede por un lado presentarse como una barrera al transporte de materia, disminuyendo el flujo de permeación de la membrana [8], mientras que por el otro, puede mejorar la adherencia del soporte, traduciéndose en un aumento de la resistencia térmica y mecánica. En la Figura 5.3a se presenta el perfil obtenido por SEM de una membrana Na-ZSM-5 en donde se observa que existe crecimiento de zeolita en la estructura porosa del soporte, lo cual fue confirmado por medidas de EPMA (Figura 5.3 b).



**Figura 5.3.** Extensión de la película de zeolita en la estructura del soporte (a) Perfil obtenido por SEM de la membrana de una Na-ZSM-5, (b) composición porcentual obtenida por EPMA.

En la Figura 5.3a se señalan los puntos en los cuales se realizaron medidas por EPMA detectándose la presencia de Si, Al, Fe, Cr y Ni, estos tres últimos elementos provenientes del soporte de acero inoxidable. Puede observarse que a aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  el contenido de Si disminuye notablemente al mismo tiempo que se observa un aumento en la señal de Fe y Cr, zona de la interfase zeolita-soporte que es consistente con lo que se observa en la micrografía del perfil de la misma (Figura 5.3a). En la estructura porosa del soporte se concluye, a partir de las medidas de EPMA, que hasta aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  se detecta Si, por lo que puede evidenciarse la presencia de material zeolítico o algún residuo amorfo del gel de síntesis.



**Figura 5.4.** Perfiles de SEM para la membrana de Na-ZSM-5 con diferente magnificación.

En la Figura 5.4a se ve el perfil de SEM de una membrana Na-ZSM-5 mostrando en detalle la estructura porosa del soporte y la película de zeolita (profundidad determinada por EPMA, Figura 5.3b). En las Figuras 5.4.b, c y d se muestran con mayor magnificación el crecimiento dentro de los poros, donde se evidencia que la película de zeolita se encuentra cubriendo el soporte siguiendo la estructura de los poros del mismo. Esto podría estar proporcionando a la membrana mayor resistencia debido a una mejor adherencia de la película de zeolita al soporte como fue discutido anteriormente.

### 5.1.3. Adherencia de la película de zeolita a la superficie del soporte metálico

Como el crecimiento de la película de zeolita dentro de la estructura porosa del soporte brinda a la membrana una mayor adherencia, se procedió a realizar un test de estabilidad diferente para evaluar la resistencia mecánica de la película. Para ello se procedió a erosionar la película de zeolita (en una membrana de Na-ZSM-5) de la superficie externa del soporte mediante el lijado suave de la superficie con papel de lija número 800 y 1000. La idea fue determinar en qué medida esa película de zeolita, que crece dentro de la estructura del soporte, influye en el flujo de permeación total y qué ocurre al retirar la zeolita que se deposita sobre la superficie del tubo de acero inoxidable poroso. Este procedimiento se realizó gradualmente y se efectuaron medidas de permeación de nitrógeno y el peso luego de cada lijado a los efectos de evaluar el desprendimiento de la película de zeolita en contacto íntimo con el soporte.

**Tabla 5.2.** Permeación de nitrógeno y pérdida de peso en la membrana de Na-ZSM-5 lijada.

Membrana	Permeación de N <sub>2</sub> x 10 <sup>8</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	Aumento de permeación [%]	Pérdida de peso <sup>a</sup> [mg/g]	Pérdida de peso <sup>b</sup> %
Na-ZSM-5 <sup>c</sup>	5,96	-----	----	----
1 <sup>o</sup> <sup>d</sup>	7,41	24,3	0,76	9,63
2 <sup>o</sup> <sup>d</sup>	8,11	36,1	2,59	32,82
3 <sup>o</sup> <sup>d</sup>	8,75	46,8	5,05	64,00

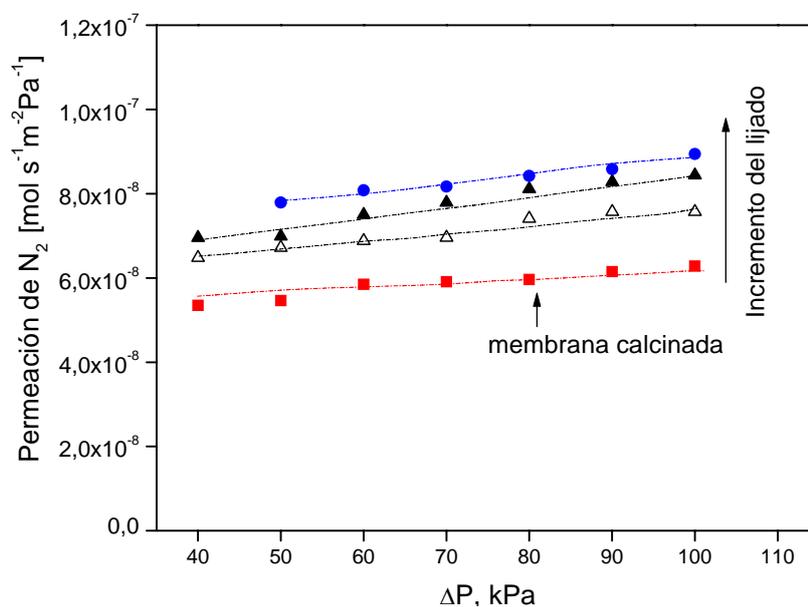
<sup>a</sup> Ganancia en peso de la membrana calcinada 7,89 mg/g.

<sup>b</sup> Calculada con respecto a la ganancia en masa total.

<sup>c</sup> Membrana calcinada sin lijar,

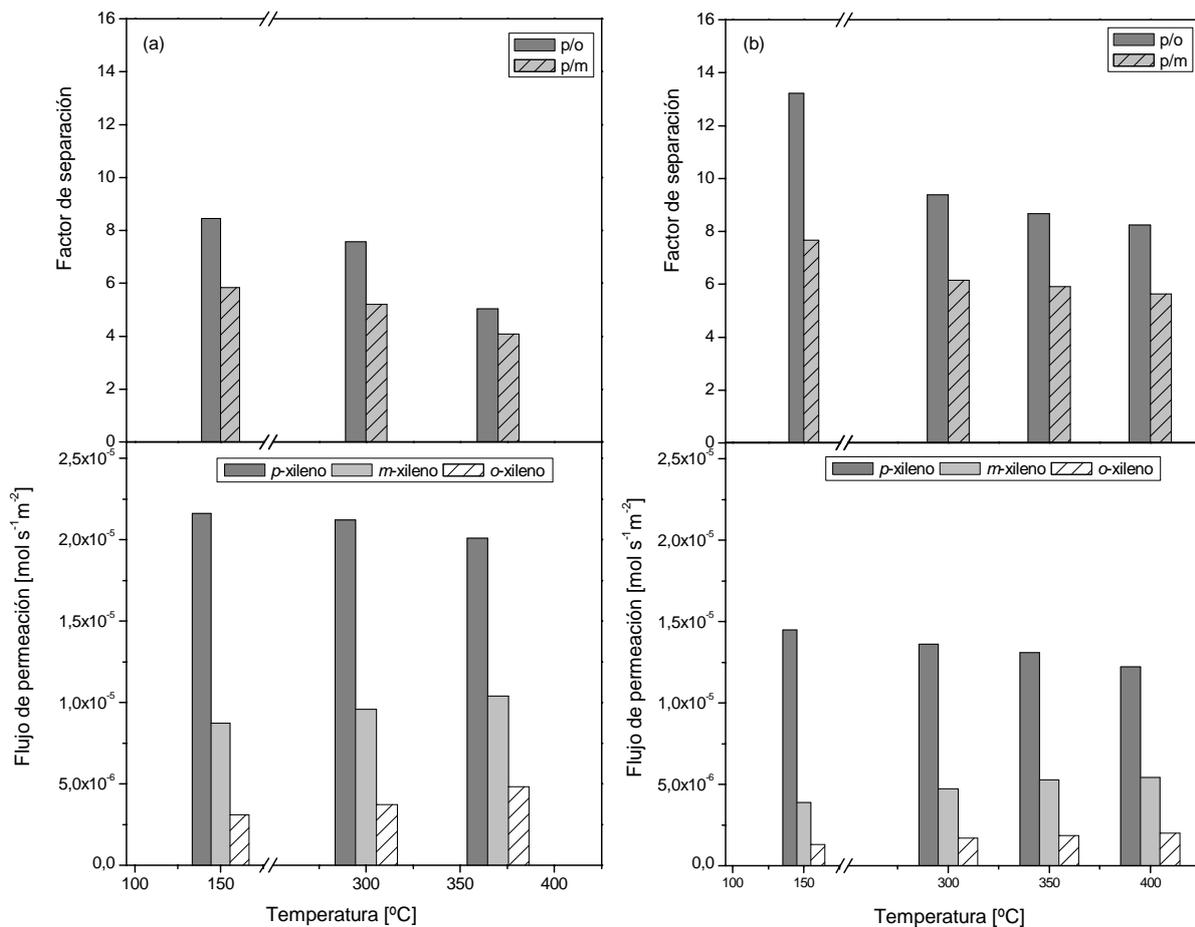
<sup>d</sup> Membrana después de cada ciclo de lijado y secado

En la Tabla 5.2 se presentan los datos de permeación de N<sub>2</sub> obtenidos para esta membrana antes y después de lijar la superficie externa. Puede observarse que el aumento en la permeación de N<sub>2</sub> es del 46 %, siendo la permeación de la membrana lijada, hasta que se observa totalmente la superficie del soporte, de  $8,75 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$  a una diferencia de presión a través de la membrana de 80 kPa y temperatura ambiente. Esto nos está indicando que el crecimiento de la película de zeolita en la estructura porosa, (lo cual fue demostrado por SEM-EPMA, Figura 5.4), influye notablemente en la permeación de nitrógeno, y que esta película tiene gran resistencia mecánica ya que al ser sometida a ciclos de estrés (lijado) la membrana resistió mecánicamente (considerando el desprendimiento de la película de zeolita). Es importante resaltar que entre un ciclo de lijado y otro la membrana fue lavada intensamente con agua destilada para eliminación total de cualquier impureza y tratada con agua destilada durante 5 min. en ultrasonido, luego se secó en estufa durante 12 h a 100 °C, para poder así asegurarnos de que no halla ninguna especie adsorbida en la zeolita. En la Figura 5.5 se presentan las permeaciones de nitrógeno para cada etapa de lijado, en función de la diferencia de presión. Puede observarse que a medida que se incrementa la erosión de la superficie se produce un leve aumento de la contribución de flujo viscoso (aumento en la pendiente, relacionado con la contribución de poros no zeolíticos al flujo total).



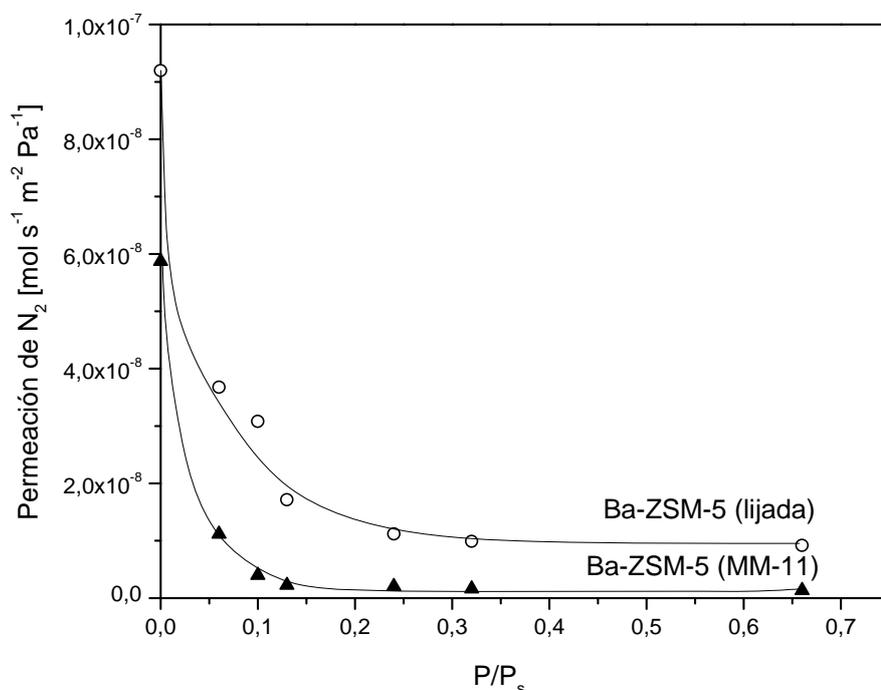
**Figura 5.5.** Permeación de nitrógeno en función de la diferencia de presión a través de la membrana a medida que se elimina la película de zeolita sobre la superficie del soporte. (Membrana de Na-ZSM-5, temperatura 25 °C).

Si bien puede observarse (de las experiencias mostradas anteriormente) que la película de zeolita fue desprendiéndose gradualmente de la superficie del soporte, si esta fuese la que controlara totalmente el flujo de permeación (es decir sin considerar, la zeolita que crece en la estructura porosa), al ir desprendiendo la zeolita de la superficie es de esperarse que el incremento en la permeación de nitrógeno fuese mayor considerando que se estaría eliminado la película controlante. En la Tabla 5.2 se presenta también la pérdida en peso después de cada una de las etapas de lijado, en donde puede observarse que con una pérdida de peso del 64 % respecto de la ganancia total en peso ( $7,89 \text{ mg g}^{-1}$ ), la permeación de  $\text{N}_2$  aumentó en un 46,8 %. La membrana una vez lijada fue intercambiada con bario en iguales condiciones que las descriptas para la membrana MM-11 (que fue de todas las membranas intercambiadas la que mejores resultados presentó), para observar el comportamiento de la misma en la permeación de xilenos.



**Figura 5.6.** Flujos de permeación y factores de separación a diferentes temperaturas: (a) membrana lijada e intercambiada con bario, (b) membrana Ba-ZSM-5 (MM-11).

En la Figura 5.6 se presentan los flujos de permeación de xilenos en mezcla ternaria y los factores de separación ( $p/o$  y  $p/m$ ) a diferentes temperaturas, en donde se ve que el flujo de permeación de los isómeros es mayor si se la compara con las membranas intercambiadas con bario. Así mismo, se observa que la selectividad hacia  $p$ -xileno es menor que en el caso de la membrana MM-11, pero sigue siendo selectiva a este isómero aún a 370 °C. Esta disminución se debe a la formación de defectos en la película que hacen a la membrana menos selectiva, datos que son consistentes con las medidas de perporosimetría en donde se observa que la permeación de nitrógeno residual es de un 12 %. En la Figura 5.7 se comparan las medidas de perporosimetría para la membrana intercambiada con bario y para la lijada que fue posteriormente intercambiada. Puede observarse que la permeación de nitrógeno residual para el caso de la última es mayor (4,2 %).



**Figura 5.7.** Permeación de  $N_2$  en función de  $p/p_s$  para las membranas de Ba-ZSM-5 (MM-11) y la Ba-ZSM-5 (previamente lijada). Diferencia de presión a través de la membrana 50 kPa.

En resumen, la membrana de Na-ZSM-5 (Si/Al  $\sim 100$ ) fue estable térmicamente después de 1000 h de trabajo, siendo expuesta a flujo de xilenos hasta 400 °C. Esta estabilidad térmica puede deberse a la rugosidad y porosidad del soporte que permite que la membrana este más adherida a la superficie del mismo. La película de zeolita está creciendo en la estructura

porosa, lo cual minimiza los efectos debidos a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el acero inoxidable ( $10-19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) y la contracción de la zeolita ( $-10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ). De los perfiles de Si, Al, Fe, obtenidos por EPMA para esta membrana (Figura 3.8, b) pudo observarse una migración de hierro desde el soporte de acero inoxidable hacia la película de zeolita lo cual podría brindar a la película mayor estabilidad debido a una interacción reactiva entre el hierro y la zeolita, como ocurre en otros sistemas que pueden compararse con este como  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{FeCrAl}$  alloy [9,10]. Estos dos efectos estarían actuando en forma conjunta haciendo que la película de zeolita presente una mayor adherencia, y el efecto del estrés térmico (causante de la aparición de grietas en la película durante los procesos de calcinación) se vea disminuido, lo cual se traduce en una mayor estabilidad frente a cambios de temperatura hasta  $400^{\circ}\text{C}$ .

### 5.1.3. Estabilidad de las membranas intercambiadas

En el caso de las membranas intercambiadas con diferentes cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ ) se realizaron experiencias de permeación de nitrógeno antes y después de las medidas de permeación de xilenos (Tabla 5.3). Puede observarse que las mismas no presentan un aumento brusco, ni significativo en las permeaciones de nitrógeno que evidencien la formación de fisuras o deterioro de la película de zeolita durante las experiencias con xilenos a elevada temperatura ( $400^{\circ}\text{C}$ ).

De las medidas de permeación con xilenos en función de la temperatura (entre  $150-400^{\circ}\text{C}$ ), no se observó un aumento significativo en la permeación de ninguno de los tres isómeros ni en mezcla ternaria ni en isómeros puros que den indicio de la formación de fisuras en la película de zeolita. Puede observarse que las membranas fueron estables después de las experiencias de permeación de xilenos a elevada temperatura (máximo  $400^{\circ}\text{C}$ ), estando el aumento en la permeación dentro del error experimental (5 %). Para el caso de la membrana intercambiada con bario, se sintetizaron e intercambiaron dos membranas en iguales condiciones a los efectos de determinar si los resultados obtenidos con intercambio eran reproducibles o no. Pudo observarse que las dos membranas presentaron igual tendencia en cuanto a las experiencias de permeación de xilenos y factores de separación similares (superiores a las membranas intercambiadas con otros cationes, como se vio en el capítulo 4).

**Tabla 5.3.** Permeación de N<sub>2</sub> a través de las membranas de ZSM-5 intercambiadas

Membrana	Permeación de N <sub>2</sub> x 10 <sup>8</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	
	Antes <sup>b</sup>	Después <sup>c</sup>
Na-ZSM-5 (MM-10)	5,96	6,06
Na-ZSM-5 (MM-15)	5,41	5,45
Ba-ZSM-5 (MM-11)	6,20	6,31
Ba-ZSM-5 (MM-14)	5,46	5,51
Sr-ZSM-5 (MM-12)	5,49	5,52
Cs-ZSM-5 (MM-13)	5,78	5,37

<sup>a</sup> Temperatura = 25 °C y ΔP 80 kPa.

<sup>b</sup> Antes de las medidas de permeación,

<sup>c</sup> Después de las medidas de permeación de xilenos.

#### 5.1.4. Estabilidad térmica en condiciones de reacción

Para verificar si las membranas utilizadas en el reactor de membrana fueron estables térmicamente en condiciones de reacción (resultados que se presentan en el capítulo 6), se realizaron experiencias de permeación de nitrógeno después de las reacciones correspondientes. En la Tabla 5.4 se presentan las medidas de permeación de nitrógeno para las membranas utilizadas en el reactor de membrana (Na-ZSM-5 y Ba-ZSM-5) a una diferencia de presión a través de la membrana de 80 kPa y a temperatura ambiente (25 °C).

**Tabla 5.4.** Permeación de nitrógeno antes y después de las experiencias de reacción en un reactor de membrana para las membranas Na-ZSM-5 y Ba-ZSM-5.

Membrana	Permeación de N <sub>2</sub> x 10 <sup>8</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	
	Antes <sup>a</sup>	Después <sup>b</sup>
Na-ZSM-5 (MM-10)	5,96	6,21
Ba-ZSM-5 (MM-11)	6,20	6,42

<sup>a</sup> Temperatura = 25 °C, ΔP = 80 kPa.

<sup>a</sup> Antes de las reacciones a 370 °C.

<sup>b</sup> Después de las reacciones de isomerización de xilenos.

Puede observarse que después de las reacciones a 370 °C, incluso a 390 °C para la membrana Ba-ZSM-5 la permeación de nitrógeno no presenta aumento significativo, por lo que puede concluirse que las mismas fueron estables en condiciones de reacción.

## 5.2. Reproducibilidad

La reproducibilidad es un problema importante a tener en cuenta en la síntesis de membranas de zeolitas que aún no ha sido resuelto, ya que para membranas sintetizadas en iguales condiciones por varios grupos se encuentran valores de permeación muy diferentes para isómeros de xilenos o de otros compuestos. Es conocido de la bibliografía que la síntesis hidrotérmica directa tiene serios inconvenientes en la reproducibilidad en cuanto a la calidad de las membranas obtenidas, ya que existen muchos factores que influyen en la obtención de membranas de este tipo (tiempo de síntesis, temperatura, composición de gel de síntesis, tiempo y velocidad de agitación, etc). Los valores de permeación reportados en la bibliografía de diferentes membranas sintetizadas en condiciones similares difieren sustancialmente. Lassinanti et al. [7] reportaron la síntesis de un conjunto de membranas de zeolita tipo MFI en las mismas condiciones y obtuvieron valores de selectividad ideal de  $N_2/SF_6$  en un rango muy amplio, entre 4 y 200. Estos autores atribuyen la diferencia en la reproducibilidad a las dificultades de los procesos de síntesis y a la presencia de especies adsorbidas en los poros del soporte que pueden estar afectando a la formación de la película continua de zeolita sobre su superficie. Estas membranas presentaron inestabilidad térmica por encima de 270 °C evidenciada por la aparición de fisuras.

Moulijn y colaboradores [11] presentaron la síntesis de un conjunto de membranas (doce) y evaluaron la reproducibilidad en la síntesis de las mismas utilizando como criterio de calidad la selectividad entre *n*-butano e *i*-butano, considerando una membrana de buena calidad cuando la selectividad es superior a 10 o mayor. Los autores concluyeron que la reproducibilidad del método de síntesis seleccionado (síntesis hidrotérmica en una etapa durante 15 h) es limitada considerando que solamente cuatro de las doce membranas evaluadas cumplen con el criterio de calidad adoptado.

El método de síntesis de crecimiento secundario utilizado en esta tesis permite obtener películas de zeolita homogénea y de menor espesor ya que se separan las etapas de nucleación y crecimiento de la película. Esta técnica de síntesis presenta mayor reproducibilidad que la síntesis hidrotérmica directa.

La reproducibilidad de las membranas de Na-ZSM-5 (Si/Al ~ 14) sintetizadas en esta tesis es demostrada a través de los valores de permeación de N<sub>2</sub> (Tabla 5.3), en donde puede observarse que los mismos no difieren más del 13 %. En todos los casos la formación de una película continua sobre la superficie del soporte (impermeable a nitrógeno antes de la eliminación del agente estructurante) fue obtenida realizando el mismo número de síntesis (tres síntesis totales) sin necesidad de realizar otras etapas hidrotérmicas posteriores. Así mismo, en las imágenes de la superficie de las membranas obtenidas por SEM (presentadas en el capítulo 4) se observó que la morfología de las membranas sintetizadas fue similar en todos los casos, al igual que el espesor de la película de zeolita depositada sobre la superficie del soporte que se encuentra entre 15 y 20 μm.

En el caso de la membrana intercambiada con bario se sintetizaron dos en iguales condiciones con el objetivo de determinar si el procedimiento de intercambio era reproducible y se realizaron experiencias de permeación de xilenos en mezcla ternaria. En la Figura 5.6 se presentan los flujos de permeación de *p*-xileno y los factores de separación *p*/o en mezcla ternaria para las membranas intercambiadas con bario en función de la temperatura. Allí puede observarse que las dos membranas presentan la misma tendencia y los valores no difieren significativamente.

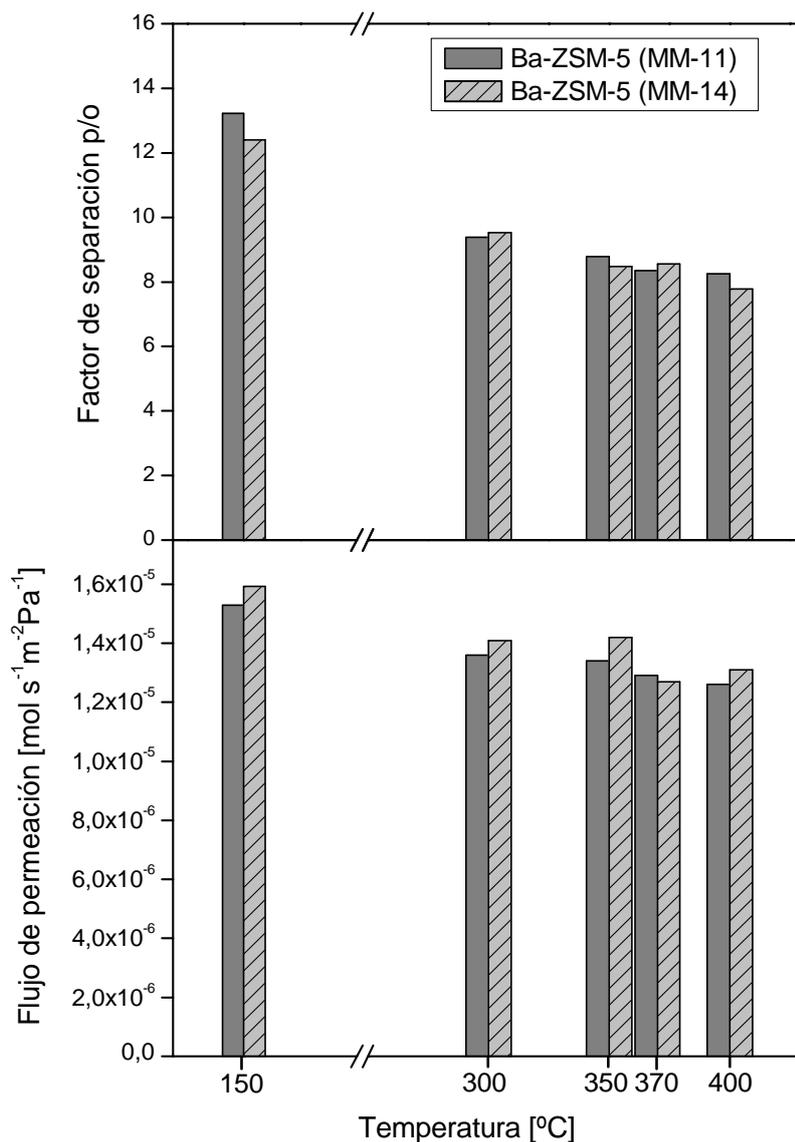
**Tabla 5.5.** Permeación de nitrógeno para las membranas ZSM-5 (Si/Al ~ 100) sintetizadas.

Membrana	Permeación de N <sub>2</sub> x 10 <sup>8</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	
	Antes <sup>a</sup>	Después <sup>b</sup>
MM-9	7,86	7,75
MM-9(1)	6,98	7,05

<sup>a</sup> Temperatura = 25 °C, ΔP = 80 kPa.

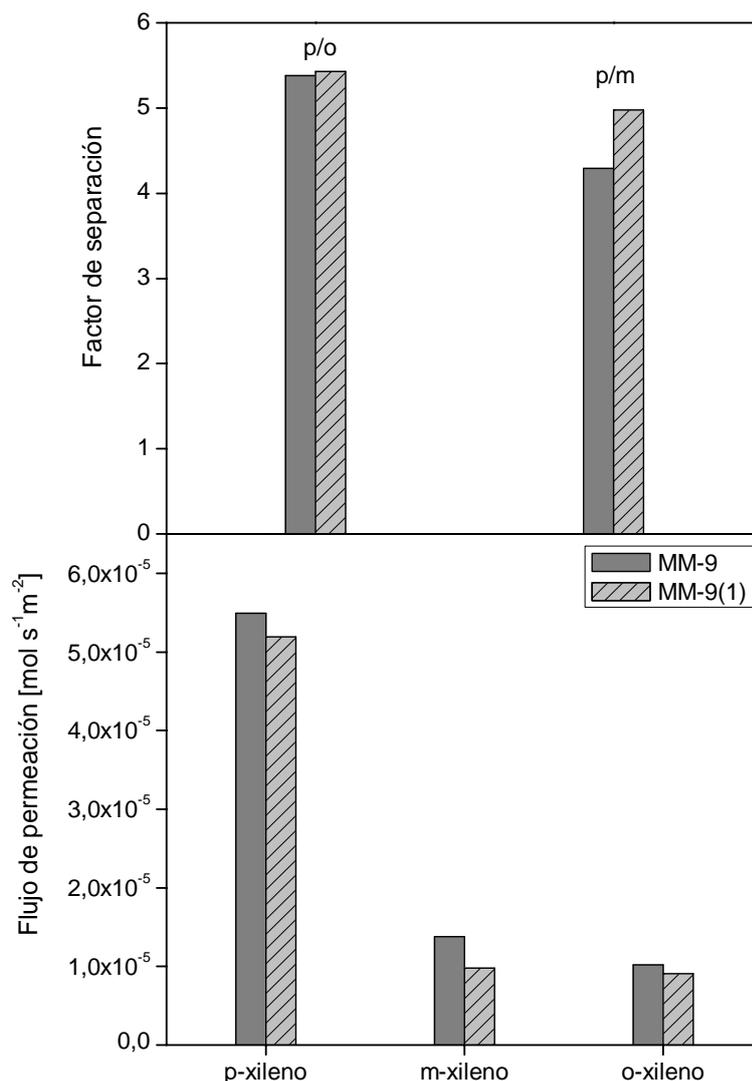
<sup>b</sup> Antes de las medidas de permeación,

<sup>c</sup> Después de las medidas de permeación de xilenos.



**Figura 5.6.** Flujo de permeación de *p*-xileno y factor de separación p/o en mezcla ternaria para las membranas intercambiadas con bario. Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno.

Lo mismo fue observado en el caso de la membrana de Na-ZSM-5 sintetizada con una relación Si/Al ~ 100 (MM-9 y MM-9(1)), en este caso las dos membranas fueron sintetizadas en iguales condiciones y presentaron permeaciones de nitrógeno similares (Tabla 5.5), lo cual demuestra que el método de síntesis es reproducible.



**Figura 5.7.** Flujo de permeación y factor de separación en mezcla ternaria para las membranas de Na-ZSM-5 (Si/Al ~ 100). Presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno.

Los valores de permeación de xilenos en mezcla ternaria a 370 °C y los factores de separación (p/m y p/o) se encontraron también dentro del mismo rango en las dos membranas como se presenta en la Figura 5.7. Estos resultados demuestran que el método de síntesis utilizado en la preparación de las membranas con una relación Si/Al ~ 100 permitió obtener membranas con alta reproducibilidad, considerando tanto los valores de permeación de N<sub>2</sub> (Tabla 5.5), como los flujos de permeación de xilenos.

Como corolario en la Tabla 5.6 se presentan las permeaciones de nitrógeno a 25 °C antes de las medidas de permeación de xilenos de todas las membranas de ZSM-5 sintetizadas

**Tabla 5.6.** Medidas de permeación de nitrógeno antes de las experiencias con xilenos

Membrana	Permeación de N <sub>2</sub> x 10 <sup>8</sup> [mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> Pa <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
Na-ZSM-5 (MM-9) <sup>b</sup>	7,86 ±0.31
Na-ZSM-5 (MM-91) <sup>b</sup>	6,98 ±0.27
Na-ZSM-5 (MM-10) <sup>c</sup>	5,96 ±0.23
Na-ZSM-5 (MM-15) <sup>c</sup>	5,41±0.22
Ba-ZSM-5 (MM-11) <sup>c</sup>	6,20 ± 0.24
Ba-ZSM-5 (MM-14) <sup>c</sup>	5,46 ± 0..21
Sr-ZSM-5 (MM-12) <sup>c</sup>	5,49 ± 0.24
Cs-ZSM-5 (MM-13) <sup>c</sup>	5,78 ± 0.22

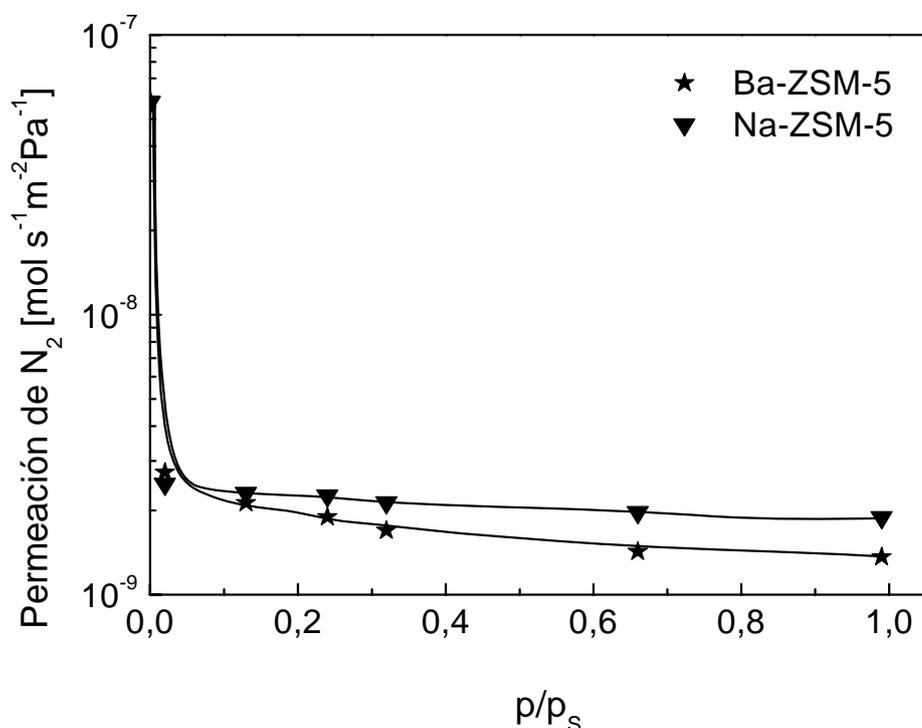
<sup>a</sup> Temperatura = 25 °C, ΔP=80 kPa.

<sup>b</sup> Sintetizadas con una relación Si/Al ~100

<sup>c</sup> Sintetizadas con una relación Si/Al ~14

Las permeaciones de nitrógeno de las membranas con relación Si/Al ~ 100 son ligeramente superiores a los presentados en las membranas con menor relación Si/Al~14 (Tabla 5.7). Esta diferencia puede deberse a las condiciones de síntesis, es decir la principal diferencia en la síntesis de las mismas es en las dos últimas etapas, siendo distintas las composiciones de los geles de síntesis y la temperatura. Esto probablemente puede generar una desigual presencia de defectos intercristalinos que hace que la permeación de N<sub>2</sub> sea modificada levemente con la diferente relación Si/Al. No obstante como se vio en el capítulo 3 la contribución de este tipo de defectos al flujo total en el caso de xilenos en la membrana de Na-ZSM-5 con relación Si/Al ~ 100 es menor al 6 %. La contribución de los defectos a la permeación de nitrógeno a través de las membrana de Na-ZSM-5 (MM-9, Si/Al ~ 100) y la de Ba-ZSM-5 se presentan en la Figura 5.8, en donde puede observarse que el flujo residual, es decir, el que representa la contribución de los defectos intercristalinos es ligeramente mayor

para la membrana con relación Si/Al  $\sim 100$  que para la que presenta una relación Si/Al  $\sim 14$  (Ba-ZSM-5). Esta membrana presenta una contribución al flujo total de defectos intercrystalinos del 4,2 %.



**Figura 5.8.** Permeación de N<sub>2</sub> en función de  $p/p_s$  para las membranas de Na-ZSM-5 (MM-91, Si/Al  $\sim 100$ ) y la Ba-ZSM-5 (MM-11, Si/Al  $\sim 14$ ). Diferencia de presión a través de la membrana 50 kPa.

Los resultados aquí reunidos demuestran que las membranas de ZSM-5 sintetizadas en esta tesis (con relación Si/Al  $\sim 100$  y 14) son estables térmicamente al menos hasta 400 °C. Además, la membrana de ZSM-5 (MM-9) con relación Si/Al  $\sim 100$  fue estable hasta por lo menos 1000 h en flujo de xilenos a 400 °C con ciclos de enfriamiento y calentamiento desde temperatura ambiente hasta dicha temperatura. El método de síntesis seleccionado y puesto a punto para la síntesis de estas membranas (crecimiento secundario), permitió obtener con alta reproducibilidad membranas de buena calidad.

#### 5.4. Bibliografía

- [1] Z. Lai, M. Tsapatsis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 3000.
- [2] T. Masuda, T. Asanuma, M. Shouji, S. R. Mukai, M. Kawase, K. Hashimoto, Methanol to olefins using ZSM-5 zeolite catalyst membrane reactor, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 649.
- [3] Ana M. Tarditi, Gabriel Horowitz, Eduardo A. Lombardo, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 692.
- [4] M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint, I. Sieber, J. Caro, *Micropor. Mesopor. Mater.* 49 (2002) 25.
- [5] R. Lei, G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4275.
- [6] G. Xomeritakis, S. Nair, M. Tsapatsis, *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 61.
- [7] M. Lassinantti, K. Jareman, J. Hedlund, D. Creaser, J. Sterte, *Catal. Today*, 67 (2001) 109.
- [8] J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, A-J. Bons, B. Carstensen, D. Cox, H. Deckman, W. de Gijnst, P. P. de Moor, F. Lai, J. McHenry, W. Mortier, J. Reinoso, J. Peters, *Micropor. Mesopor. Mater.* 52 (2002) 179.
- [9] C. Badini, F. Laurella, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2001) 291.
- [10] A. K. Jadoon, B. Ralph, P. R. Hornsby, *J. Mater. Proc. Tech.* 152 (2004) 257.
- [11] J. M. van der Graaf, E. van der Bijl, A. Stol, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4071.

# CAPÍTULO 6

---

## Isomerización de xilenos

## Isomerización de xilenos en un reactor de membrana

La reacción de isomerización de xilenos es importante a nivel industrial ya que es utilizada para enriquecer las mezclas de isómeros en el producto deseado (*p*-xileno en nuestro caso) a los efectos de poder luego, separarlo utilizando técnicas apropiadas. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos utilizando un reactor de membrana (RM) con el fin de extraer selectivamente *p*-xileno y así incrementar la producción y selectividad del mismo en la reacción de isomerización. En la sección 2.3 se detallaron las principales características del catalizador utilizado para la reacción de isomerización tanto en lecho fijo como en el reactor de membrana. Es importante destacar, que se informan solamente algunas características debido a que éste es un catalizador comercial utilizado por Repsol-YPF en su planta de Ensenada.

En primer lugar se realizaron experiencias de isomerización de *m*-xileno en un reactor de lecho fijo (RLF) de tal forma de optimizar las condiciones de reacción a utilizar y además tener una base de comparación con las medidas realizadas en el reactor de membrana. También se hicieron experiencias de isomerización alimentando al reactor una mezcla binaria (*m*-xileno 95 % - *p*-xileno 5%) y una mezcla ternaria con la misma relación que la de entrada al reactor industrial (*m*-xileno 65 % - *p*-xileno 14,5 % - *o*-xileno 20,5 %). Las experiencias fueron realizadas diluyendo la alimentación tanto en hidrógeno como en nitrógeno. Una vez optimizadas las condiciones en lecho fijo se obtuvieron datos de conversión en el reactor de membrana utilizando las membranas Na-ZSM-5 (MM-10) y la Ba-ZSM-5 (MM-11) (las que presentaron los resultados de permoselectividad más promisorios como se informó en el capítulo 4). En estas experiencias se trabajó con mezclas binaria y ternaria y *m*-xileno puro, utilizando del lado de permeado nitrógeno como gas de arrastre.

Como se detalló en la introducción de esta tesis, Cortés y Corma [1-4] han demostrado a través de una serie de trabajos, realizados sobre catalizadores de Ni/sílica-alúmina, que la reacción de isomerización sobre catalizadores con este tipo de soportes (Pt/sílica-alúmina en nuestro caso), procede a través de una reacción intermolecular de corrimiento 1,2 del grupo metilo, tal que *o*-xileno y *p*-xileno no pueden interconvertirse directamente sino a través de *m*-xileno, proponiéndose el siguiente esquema de reacción lineal:

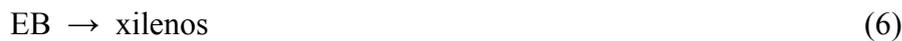


Durante la reacción de isomerización de xilenos existen una serie de reacciones laterales que son factibles de ocurrir además de la reacción principal (isomerización) como son reacciones de hidrogenólisis, isomerización de etilbenceno, desproporción, etc. Las siguientes son las reacciones que pueden ocurrir en las condiciones de reacción:

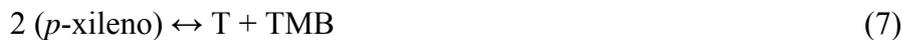
i) Hidrogenólisis



ii) Isomerización de etilbenceno



iii) Desproporción

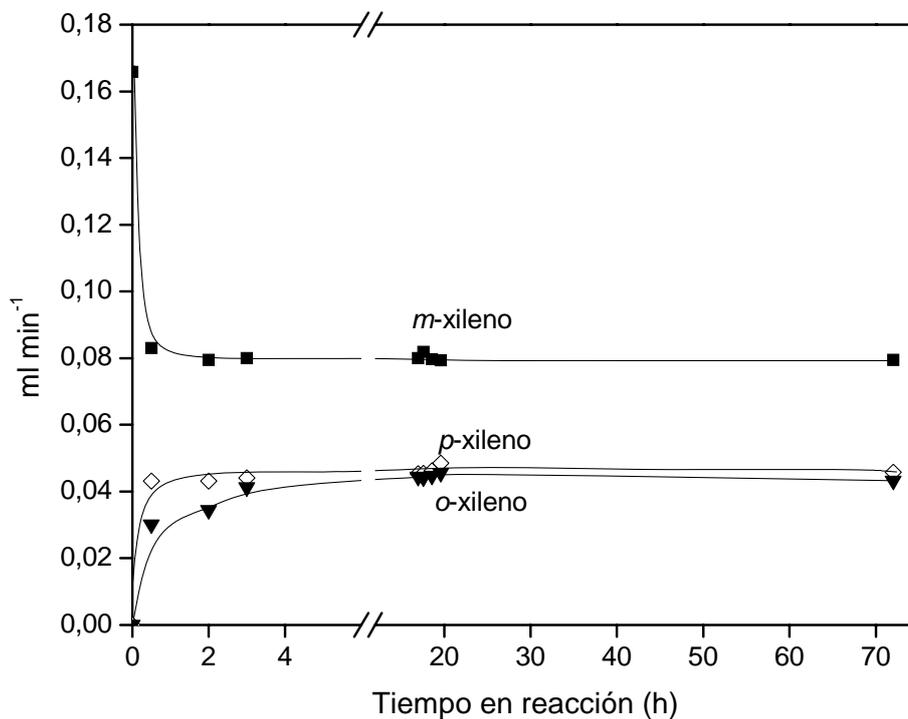


Donde: T= tolueno, EB= etilbenceno, TMB= trimetilbenceno

### 6.1. Isomerización de *m*-xileno en reactor de lecho fijo

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de isomerización realizadas con una alimentación de *m*-xileno puro diluido en hidrógeno en un RLF. Las experiencias preliminares se realizaron variando el flujo de alimentación de xileno y la masa de catalizador a los efectos de optimizar las condiciones de reacción. También se experiencias utilizando como gas diluyente N<sub>2</sub>, pero en estas condiciones el catalizador se desactivó rápidamente debido a la deposición de carbón en su superficie. Esto es consistente si se tiene en cuenta que con el uso de hidrógeno como diluyente, el carbón que se deposita sobre la fase

activa del catalizador puede ser reducido, lo cual no sucede en presencia de nitrógeno. En todas las experiencias realizadas la masa de catalizador utilizada fue la misma, tanto en las experiencias de lecho fijo como en las realizadas en el reactor de membrana (entre 0,0475 y 0,307 g de catalizador diluido en cuarzo a una masa total de 3,9 g a los efectos de cubrir el área de permeación de la membrana) la velocidad espacial se varió entre 23.5 y 304 h<sup>-1</sup>. La mayoría de las experiencias fueron realizadas a una temperatura de 370 °C (igual a la utilizada en el reactor industrial). Solo con el fin de analizar el efecto de la temperatura se realizaron algunas medidas a 340 y 390 °C.



**Figura 6.1.** Distribución de los productos de reacción en función del tiempo (T = 370 °C, WHSV=23,5 h<sup>-1</sup>, alimentación: *m*-xileno 8,04 x 10<sup>-6</sup> mol min<sup>-1</sup>, gas diluyente H<sub>2</sub>: 10 ml min<sup>-1</sup>).

En principio se realizó la reacción de isomerización de *m*-xileno puro en un reactor de lecho fijo a los efectos de evaluar la estabilidad del catalizador en nuestras condiciones de operación. En la Figura 6.1 se presentan los resultados obtenidos utilizando H<sub>2</sub> como gas diluyente (10 ml min<sup>-1</sup>) a 370 °C, con una masa de catalizador de 0,307 g diluido en cuarzo, alimentando *m*-xileno puro (WHSV = 23,5 h<sup>-1</sup>). Puede observarse que *m*-xileno isomeriza a *p*-xileno y *o*-xileno, generándose productos no deseados tales como tolueno y etilbenceno en

proporciones despreciables (menor al 1%). Como se observa, la reacción alcanza rápidamente la distribución de equilibrio termodinámico de los isómeros, permaneciendo estable durante 70 h en reacción.

En la Tabla 6.1 se presentan los principales resultados obtenidos en las experiencias catalíticas en lecho fijo, también se estudió el efecto de la temperatura realizando medidas a 340, 370 y 390 °C. Puede observarse que el rendimiento de *p*-xileno y la selectividad hacia este isómero respecto de *o*-xileno se ven favorecidos con la temperatura en el caso de mezcla ternaria. En el equilibrio termodinámico se observa un aumento de *o*-xileno con la temperatura, mientras que *p*-xileno permanece prácticamente constante (Figura 1.4).

**Tabla 6.1.** Isomerización de xilenos en reactor de lecho fijo bajo diferentes condiciones de reacción.

Alimentación (%)			T [°C]	m <sub>c</sub> [mg] <sup>a</sup>	WHSV [h <sup>-1</sup> ]	η <sub>p-xileno</sub> (%)	Sel <sub>p-xileno</sub> (%)
<i>m</i> -xileno	<i>p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno					
65 <sup>b</sup>	14,5	20,5	340	0,0475	450	19,96	51,83
65 <sup>b</sup>	14,5	20,5	370	0,0475	450	20,74	51,57
65 <sup>b</sup>	14,5	20,5	390	0,0475	450	23,23	54,35
95 <sup>b</sup>	5	----	340	0,0475	356	14,84	56,48
95 <sup>b</sup>	5	----	370	0,0475	356	18,05	56,91
95 <sup>b</sup>	5	----	390	0,0475	356	21,81	55,92
100 <sup>c</sup>	----	----	370	0,3070	23,5	25,51	49,79
100 <sup>c</sup>	----	----	370	0,0475	304	16,24	54,41

<sup>a</sup> Masa de catalizador diluido en cuarzo a una masa total de 3,9 g.

<sup>b</sup> Flujo de H<sub>2</sub> 30 ml min<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Flujo de H<sub>2</sub> 10 ml min<sup>-1</sup>.

El rendimiento de *p*-xileno (η) es la cantidad de *p*-xileno formado en la corriente (retenido ó permeado) dividido la alimentación total. Este valor representa la contribución realizada por cada corriente al rendimiento total del sistema (retenido + permeado).

La selectividad (sel) es el porcentaje de *p*-xileno presente dividido la cantidad de productos de reacción (*p*-xileno + *o*-xileno) en cada corriente.

## 6.2. Reacción de isomerización en reactor de membrana

Como se analizó en el capítulo 4 (Tabla 4.5), la membrana que presentó un comportamiento más prometedor teniendo en cuenta tanto la permeación como el factor de separación fue la intercambiada con  $\text{Ba}^{2+}$ , aunque la membrana Na-ZSM-5 (MM-10) presenta mayor flujo de permeación de *p*-xileno ( $1,22 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  a 370 °C), la selectividad de esta membrana es menor que la de Ba-ZSM-5. Si comparamos las otras dos membranas (intercambiadas con  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Cs}^{+}$ ) vemos que la Sr-ZSM-5 presenta selectividad similar que la de Na-ZSM-5 pero menor flujo de permeación y la de Cs-ZSM-5 si bien es más selectiva que la sódica, los flujos son menores.

**Tabla 6.2.** Flujo de permeación y factores de separación (p/o y p/m) en mezcla ternaria.

T (°C)	Tamaño iónico (Å)	Flujo de permeación $\times 10^5$ *			Factor de separación *	
		<i>m</i> -xileno	<i>p</i> -xileno	<i>o</i> -xileno	p/m	p/o
Na-ZSM-5 (MM-10)	0,95	0,77	1,53	0,44	3,25	3,75
Sr-ZSM-5 (MM-12)	1,13	0,59	1,00	0,23	3,24	3,99
Ba-ZSM-5 (MM-11)	1,35	0,54	1,22	0,19	6,47	8,35
Cs-ZSM-5 (MM-13)	1,69	0,47	0,97	0,15	5,05	6,40

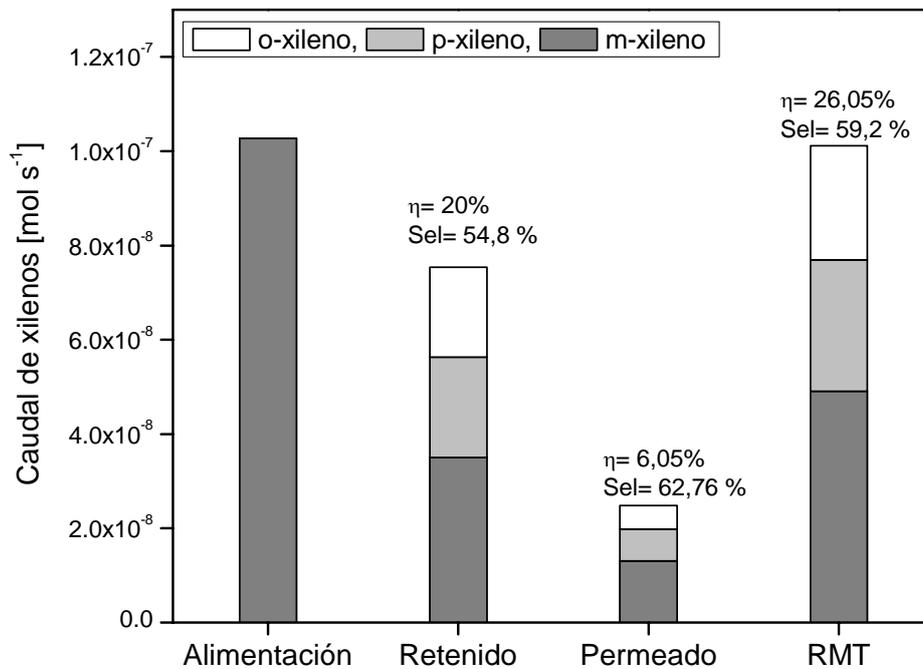
\* Temperatura = 370 °C; presión parcial de alimentación: 0,23 kPa *p*-xileno, 0,83 kPa *m*-xileno y 0,26 kPa *o*-xileno, gas de arrastre = 9 ml min<sup>-1</sup>.

Considerando el comportamiento de las membranas sintetizadas en esta tesis (permeación y selectividad, Tabla 6.2 medidas a 370 °C) las experiencias de reacción en un reactor de membrana se realizaron utilizando las membranas de Na-ZSM-5 y Ba-ZSM-5. La mejora respecto de los valores en lecho fijo obtenidos experimentalmente con estas membranas fue comparada luego con la mejora calculada por el modelado del reactor industrial.

### 6.2.1. Isomerización de xilenos en un RM incorporando una membrana Na-ZSM-5

En la Figura 6.2 se presentan los resultados obtenidos en la reacción de isomerización en un reactor de membrana (Na-ZSM-5/SS) realizadas con H<sub>2</sub> (como diluyente) a 370 °C, con una masa de catalizador de 0,307 g, flujo de gas diluyente de 10 ml min<sup>-1</sup>, alimentando *m*-

xileno puro ( $WHSV = 23,5 \text{ h}^{-1}$ ). En la corriente de permeado se detectó la presencia de *p*-xileno, *o*-xileno y *m*-xileno, además de estos tres compuestos también se observó la formación de tolueno y etilbenceno en concentraciones inferiores al 1%, provenientes de reacciones laterales no deseadas. La selectividad del lado retenido en estas condiciones fue de 54,8 % y en el lado permeado de 62,76 %. Combinando las dos corrientes (retenido y permeado) se obtiene un rendimiento total de *p*-xileno del 26,05 % y una selectividad de 59,2 %. Como puede observarse, la cantidad de *m*-xileno del lado de permeado es muy elevada, lo cual puede deberse a la permeación de *m*-xileno en la primer parte del reactor etapa en la cual la concentración de *p*-xileno (producido) es aún muy baja como para bloquear los poros de la red zeolítica por adsorción y así disminuir la permeación de *m*-xileno.

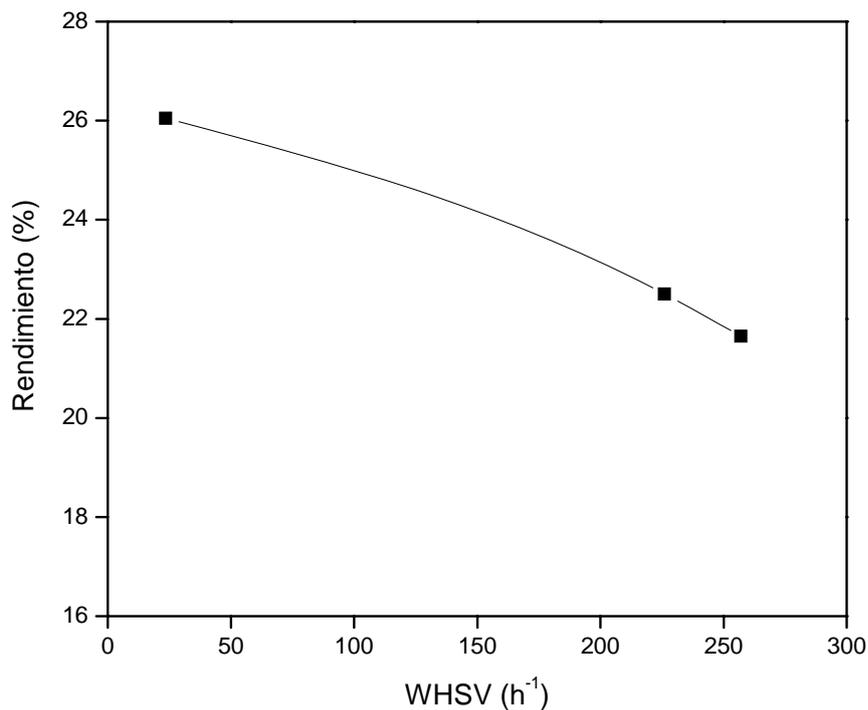


**Figura 6.2.** Rendimiento y selectividad en reactor de membrana (Na-ZSM-5). RMT= permeado + retenido. Alimentación *m*-xileno,  $T = 370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $WHSV = 23.5 \text{ h}^{-1}$ .

### Efecto de la velocidad espacial (WHSV)

En la Figura 6.3 se puede observar el efecto de la velocidad espacial en el rendimiento de *p*-xileno en la reacción de isomerización con una alimentación de *m*-xileno diluido en

hidrógeno. En la figura se ve que a medida que aumenta la velocidad espacial (WHSV) disminuye el rendimiento de *p*-xileno. Un aumento en la velocidad de alimentación disminuye la conversión global de *m*-xileno (analizando  $\text{WHSV} = 224\text{-}250 \text{ h}^{-1}$ ), al mismo tiempo que aumenta la selectividad hacia *p*-xileno respecto de *o*-xileno (Tabla 6.3). La cantidad de *p*-xileno del lado de permeado es menor debido a la menor velocidad de formación de éste en la zona de reacción (retenido). Este efecto de la velocidad espacial también se observa cuando la reacción se realiza con una mezcla binaria (*m*-xileno 95 % - *p*-xileno 5%).



**Figura 6.3.** Efecto de WHSV en el rendimiento de *p*-xileno (%). Alimentación *m*-xileno 100 %,  $T = 370 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Membrana Na-ZSM-5.

En la Tabla 6.3 se comparan los resultados obtenidos a diferentes velocidades espaciales, observándose que la membrana es selectiva a *p*-xileno comparada con *o*-xileno en todas las condiciones de reacción analizadas. Cuando se aumenta el WHSV a  $250 \text{ h}^{-1}$  el rendimiento del lado retenido disminuye a 17,82 % y a 4,16 % del lado de permeado, la selectividad del lado retenido aumenta con la disminución en el rendimiento, mientras que la selectividad del lado de permeado permanece prácticamente constante.

A los fines de minimizar el efecto de la mayor permeación de *m*-xileno se decidió efectuar ensayos alimentando al reactor una mezcla binaria de *m*-xileno (95%) y *p*-xileno (5%) diluida

en hidrógeno considerando el hecho de que *p*-xileno puede bloquear los poros zeolíticos y así evitar en cierto grado la permeación de *m*-xileno. Al incorporar *p*-xileno en la corriente de alimentación se observa un aumento en la selectividad de *p*-xileno del lado de permeado, al mismo tiempo que la concentración de *m*-xileno disminuye. Con esta alimentación también se analizaron diferentes velocidades espaciales modificando el flujo de alimentación, observándose una disminución en el rendimiento de *p*-xileno del lado de retenido como se vio anteriormente (Tabla 6.3).

**Tabla 6.3.** Operación del RM con *m*-xileno y con mezcla binaria<sup>a</sup>.

Alimentación (%)		WHSV [h <sup>-1</sup> ]	Gas de arrastre [ml min <sup>-1</sup> ]	Retenido		Permeado	
<i>m</i> -x	<i>p</i> -x			η <sub>π</sub> (%)	Sel (%)	η <sub>π</sub> (%)	Sel (%)
<sup>b</sup> 100	-	23,5	9	20,00	54,80	6,05	62,76
<sup>c</sup> 100	-	224,0	20	18,43	54,07	4,80	61,79
<sup>c</sup> 100	-	250,0	20	17,82	56,87	4,16	63,89
<sup>b</sup> 95	5	43,9	20	19,27	56,07	6,92	69,18
<sup>c</sup> 95	5	161,0	20	18,85	58,22	6,72	69,98
<sup>c</sup> 95	5	250,0	20	18,27	58,65	6,48	68,78

<sup>a</sup> Temperatura = 370 °C, membrana de Na-ZSM-5 (MM-10)

<sup>b</sup> Masa de catalizador: 0,307 g

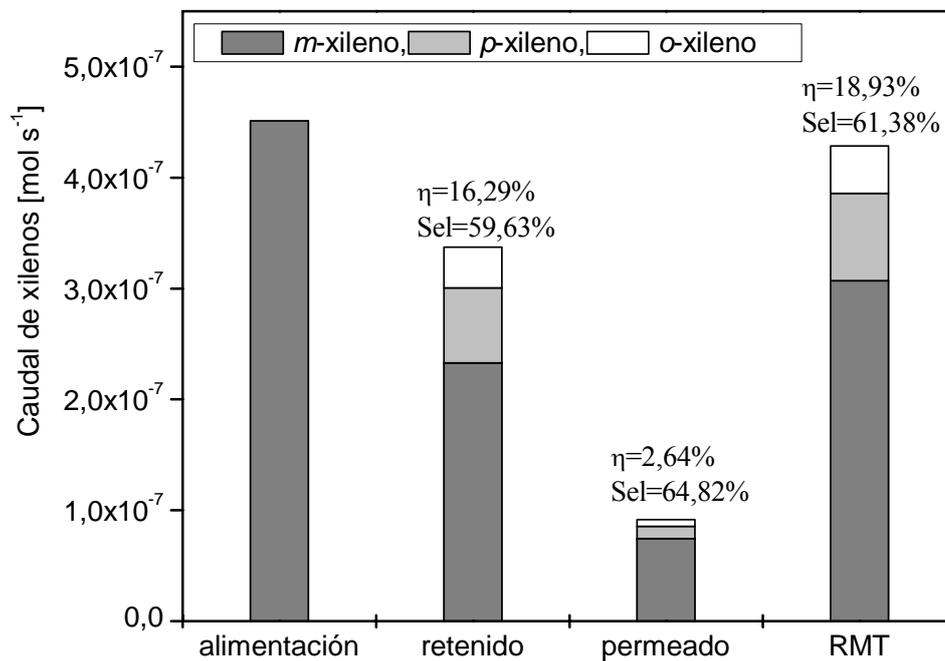
<sup>c</sup> masa de catalizador: 0,0875 g.

### 6.2.2. Isomerización de xilenos en un RM incorporando una membrana Ba-ZSM-5

En el caso de las experiencias realizadas con esta membrana se trabajó con las condiciones optimizadas para la membrana de Na-ZSM-5 y con la menor masa de catalizador (0,0475 g de catalizador diluido a una masa total de 3,9 g con cuarzo molido a una malla 80), a los efectos de mantener la conversión en el lecho catalítico lejos del equilibrio y evitar la formación de productos no deseados como tolueno y etilbenceno. Con esta membrana se realizaron experiencias de reacción utilizando tres alimentaciones diferentes: *m*-xileno puro, una mezcla ternaria con relación de isómeros de xileno igual a la que se introduce en el reactor industrial (*m*-xileno 65 % / *p*-xileno 14,5 % / *o*-xileno 20,5 %) y una mezcla binaria igual a la utilizada con la membrana anterior (*m*-xileno 95 % / *p*-xileno 5 %).

### 6.2.2.1. Reacción de isomerización de *m*-xileno

La reacción de isomerización de *m*-xileno fue realizada en las condiciones optimizadas con la membrana de Na-ZSM-5 (masa de catalizador = 0,0475g, WHSV = 304 h<sup>-1</sup>). Trabajando en estas condiciones se obtiene un rendimiento de *p*-xileno del lado de retenido de 16,29 % y del lado de permeado de 2,64 % (18,93 % total), con una selectividad total hacia *p*-xileno respecto de *o*-xileno del 61,38 % (Figura 6.4). Cuando se lo compara con los resultados obtenidos en iguales condiciones en lecho fijo ( $\eta=16,24$  %,  $\text{sel}=54,41$ ) puede observarse un incremento en el rendimiento del 16,56 %.

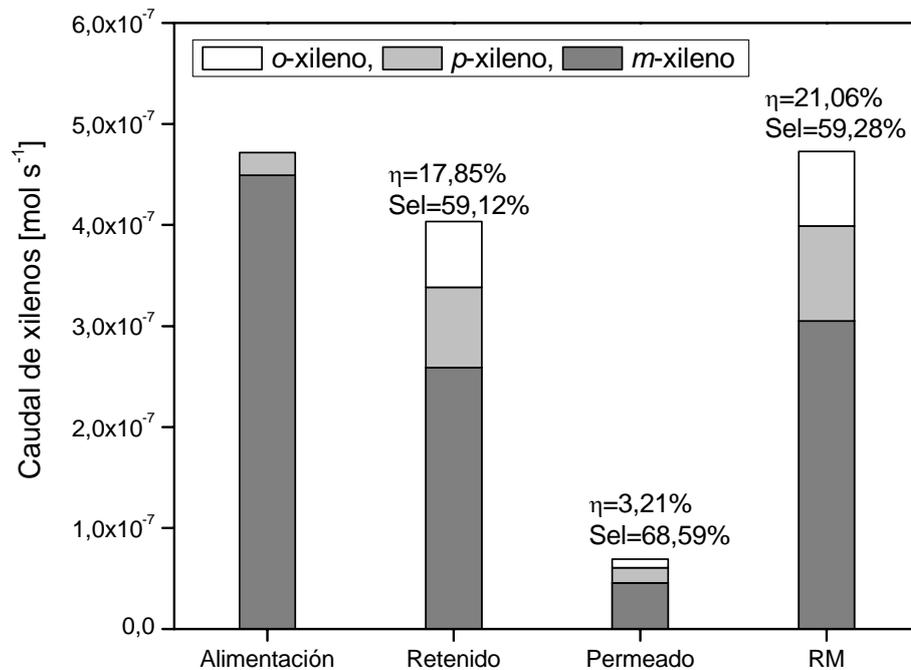


**Figura 6.4.** Rendimiento y selectividades en reactor de membrana (Ba-ZSM-5). Alimentación *m*-xileno, T = 370 °C, WHSV = 23,5 h<sup>-1</sup>.

La cantidad de *m*-xileno presente en el lado de permeado es considerablemente mayor a la de *p*-xileno, probablemente como se comentó anteriormente debido a la permeación de *m*-xileno antes de que comience a formarse *p*-xileno en la corriente que permita el bloqueo parcial de los poros de la zeolita. Una alternativa para disminuir el flujo de permeación de *m*-xileno sería que desde el inicio de la reacción se encuentre presente *p*-xileno, por lo tanto en esta tesis se decidió realizar experiencias de permeación en donde se utiliza una alimentación binaria de 95 % *m*-xileno y 5 % *p*-xileno.

**6.2.2.2. Reacción de isomerización: mezcla binaria**

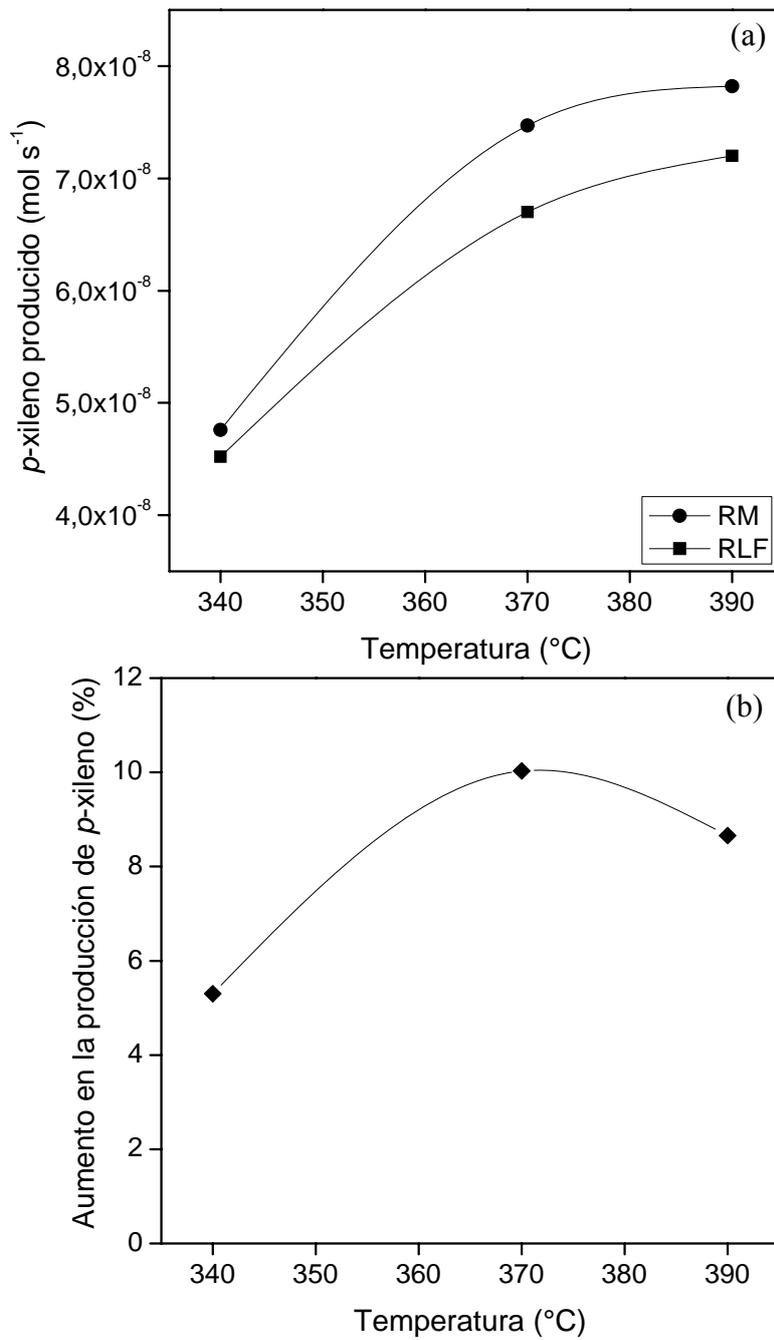
En este caso las reacciones se realizaron en las condiciones que se detallaron anteriormente con un flujo de alimentación total de hidrocarburos de  $0,62 \text{ ml min}^{-1}$  diluido en 30 ml de hidrógeno. En la Figura 6.5 se presentan los flujos de xilenos en  $\text{mol s}^{-1}$  para las corrientes de retenido y permeado y los flujos totales de cada uno de los isómeros.



**Figura 6.5.** Rendimiento y selectividades en reactor de membrana (Ba-ZSM-5). Alimentación mezcla binaria,  $T = 370 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{WHSV} = 354 \text{ h}^{-1}$ .

**Efecto de la temperatura**

La isomerización de una mezcla binaria (*m*-xileno 95%/ *p*-xileno 5%) en un reactor de membrana a  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  conduce a un aumento en la producción de *p*-xileno del 10,03 % comparado con el producido en un reactor de lecho fijo en iguales condiciones (Figura 6.6 a y b).



**Figura 6.6.** (a) *p*-xileno producido en el reactor de membrana y en el de lecho fijo, (Ba-ZSM-5). Alimentación binaria, WHSV = 356 h<sup>-1</sup> (b) Aumento en la producción % de *p*-xileno utilizando un RM.

Si se observa el efecto de la temperatura se ve claramente que a 370 °C se produce un máximo en el aumento de *p*-xileno producido (10,03 %). Esto es debido probablemente a una limitación en la permeación de la membrana que hace que con el aumento de la temperatura a 390 °C no se obtenga un incremento mayor en la producción. Si bien se produce más por efecto de la temperatura, como se observó en las experiencias de lecho fijo, la membrana no alcanza a extraer una mayor cantidad de *p*-xileno debido a que no tiene la capacidad para permear más, como consecuencia no se observa un incremento en la producción. A 340 °C se observa que la producción de *p*-xileno es considerablemente menor que a las otras temperaturas y el aumento obtenido en la producción del mismo con la incorporación de una membrana es del 5,3 % comparada con el reactor de lecho fijo a la misma temperatura.

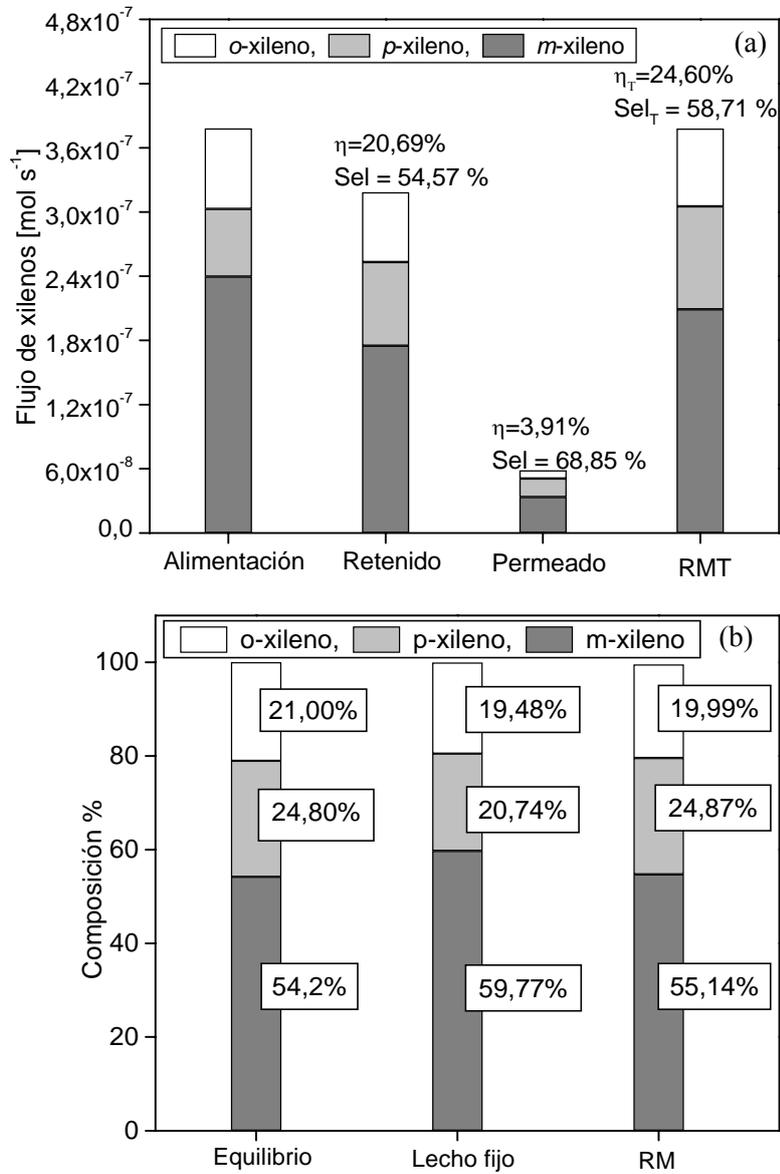
### **6.2.2.3. Reacción de isomerización: mezcla ternaria**

En la Figura 6.7a se presentan los datos obtenidos del lado retenido y permeado y la contribución total en el reactor de membrana con una alimentación de mezcla ternaria (*m*-xileno 65 % / *p*-xileno 14,5 % / *o*-xileno 20,5 %) a 370 °C. También se presentan los resultados obtenidos en iguales condiciones en un reactor de lecho fijo y la distribución de equilibrio de los isómeros a esta temperatura. Cuando se realiza la reacción de isomerización de xilenos utilizando una alimentación ternaria y una membrana Ba-ZSM-5 el rendimiento total de *p*-xileno es del 24,60% y la selectividad de 58,71 %. Mientras que la reacción de isomerización en lecho fijo en iguales condiciones da un rendimiento del 20,74 % y una selectividad de 51,57 %. Por lo que puede concluirse que en estas condiciones incorporando una membrana al reactor se obtiene un aumento en el rendimiento de *p*-xileno del 18,63 % comparado con el reactor de lecho fijo y un aumento en la selectividad hacia *p*-xileno del 13,8 %.

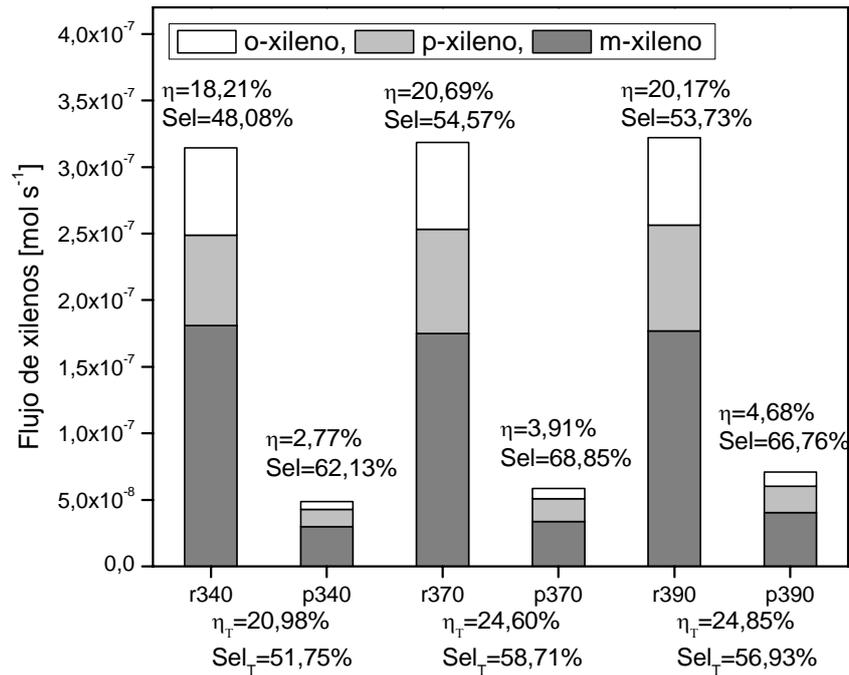
### **Efecto de la temperatura**

Cuando se analiza el efecto de la temperatura en el reactor de membrana (Figura 6.8) se observa que con el aumento de la temperatura se incrementa el rendimiento total de *p*-xileno hasta una temperatura de 370 °C y la selectividad también aumenta permaneciendo prácticamente constante entre 370 y 390 °C. Si analizamos el lado retenido y permeado por separado observamos que el rendimiento en ambos casos aumenta con la temperatura desde

340 a 370°C, pero que para el caso de retenido es prácticamente constante a 390 °C, mientras que para el permeado aumenta levemente con el aumento de la temperatura.



**Figura 6.7.** (a) Rendimiento y selectividades en reactor de membrana (Ba-ZSM-5). Alimentación mezcla ternaria, T = 370 °C, WHSV = 450 h<sup>-1</sup>. (b) Distribución porcentual RM, RLF y del equilibrio termodinámico.



**Figura 6.8.** Efecto de la temperatura sobre rendimiento y selectividad (Ba-ZSM-5). Masa de catalizador,  $T = 370\text{ °C}$ ,  $0,0475\text{ g}$ ,  $\text{WHSV: } 450\text{ h}^{-1}$ .

Comparando estos resultados con los obtenidos para el sistema de lecho fijo en iguales condiciones (Tabla 6.4), se observa un aumento máximo del rendimiento de *p*-xileno a  $370\text{ °C}$  (18,63 %). Lo cual puede ser debido a una limitación causada por la permeabilidad de la membrana, es decir, si observamos los valores obtenidos a  $390\text{ °C}$  vemos que en el caso de lecho fijo se observa un aumento considerable al aumentar la temperatura de  $370$  a  $390\text{ °C}$ , mientras que el aumento observado en el reactor de membrana es más leve. De las experiencias de permeación de xilenos en mezcla ternaria vimos que el flujo de permeación de *m*- y *o*-xileno aumenta con la temperatura pero se mantiene prácticamente constante entre  $370$  y  $400\text{ °C}$ , mientras que el de *p*-xileno presenta una leve disminución con el aumento de la temperatura (Figura 4.7). Por consiguiente, si bien la reacción se ve favorecida con el aumento de la temperatura, (lo que puede observarse de las experiencias en lecho fijo Figura 6.9), cuando se incorpora una membrana como ésta (selectiva a *p*-xileno) al sistema reaccionante, la producción de *p*-xileno puede estar limitada por la permeación a mayores temperaturas ( $400\text{ °C}$  en las experiencias realizadas en este trabajo), lo cual explica por qué la producción es mayor a  $370\text{ °C}$  en comparación con  $390\text{ °C}$ .

**Tabla 6.4.** Comparación de los resultados obtenidos con el RM y el RLF\*.

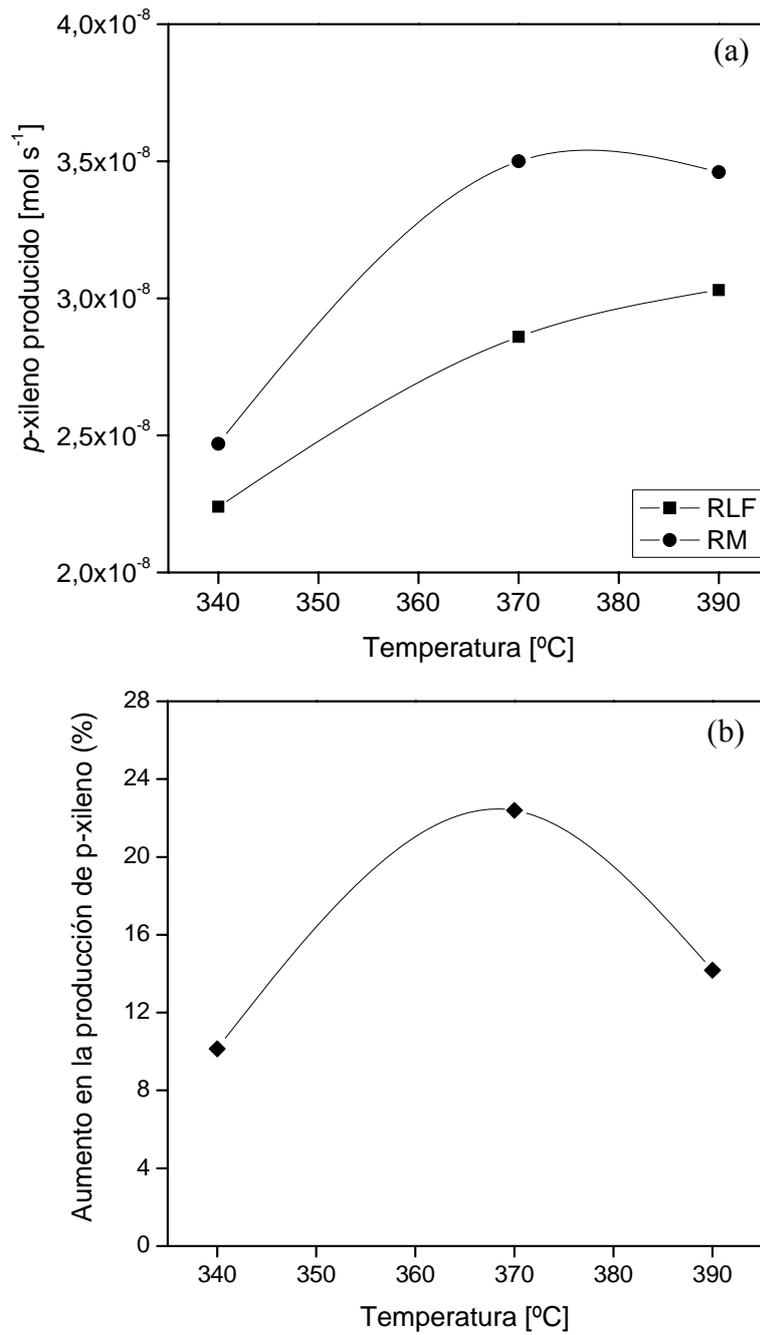
Temperatura [°C]	Lecho Fijo		Reactor de membrana		Incremento (%) $\eta$
	$\eta$ (%)	Sel (%)	$\eta$ (%)	Sel (%)	
340	19,96	51,83	20,98	53,75	5,11
370	20,74	51,57	24,60	58,71	18,63
390	23,18	54,35	24,95	56,90	7,63

\* WHSV = 450 h<sup>-1</sup>, masa de catalizador = 0.0475 g

Si analizamos el aumento en la producción de *p*-xileno respecto del reactor de lecho fijo observamos que con la incorporación de una membrana con estas características se obtiene un aumento en la producción de *p*-xileno del 22,7 % a 370 °C (Figura 6.9). Al igual que en el caso de mezcla binaria se observa que el aumento en la producción presenta un máximo a 370 °C lo cual puede deberse como se mencionó anteriormente a una limitación de la permeación de las membranas.

### 6.3. Comparación de las membranas Na-ZSM-5 y Ba-ZSM-5

Las reacciones de isomerización de mezclas binaria y ternaria fueron realizadas en iguales condiciones (370 °C) con la incorporación de una membrana (Na-ZSM-5 y Ba-ZSM-5) al reactor. Comparando los resultados obtenidos (producción, rendimiento y selectividad), con los obtenidos en un sistema de lecho fijo (Tabla 6.5 y 6.6), se observa que la membrana que ofrece un aumento más significativo en la producción de *p*-xileno es la Ba-ZSM-5. Esto esta en concordancia con las medidas de permeación y selectividad de las membranas, presentados anteriormente en las cuales se observó que la membrana Ba-ZSM-5 es más selectiva hacia *p*-xileno. Cuando se realizó la isomerización de mezcla ternaria a 370 °C se obtuvo un incremento en la producción de *p*-xileno del 22,4 % comparada con el producido en el reactor de lecho fijo. Si hacemos la misma comparación para la membrana Na-ZSM-5 se verifica un incremento del 10,33 % (Tabla 6.5), en cuanto a la selectividad hacia *p*-xileno la membrana Ba-ZSM-5 presentó un valor levemente superior.



**Figura 6.9.** (a) *p*-xileno producido en el reactor de membrana y en el de lecho fijo (Ba-ZSM-5). Alimentación ternaria,  $\text{WHSV} = 450 \text{ h}^{-1}$ . (b) Aumento en la producción % de *p*-xileno utilizando un RM.

**Tabla 6.5.** Comparación de la isomerización de una mezcla ternaria en el reactor de membrana y el de lecho fijo\*.

	$\eta_{\pi}$ (%)	Sel (%)	<i>p</i> -xileno producido [mol s <sup>-1</sup> ]	Aumento de la producción (%)
RLF	20,74	51,57	2,86 x 10 <sup>-8</sup>	-----
Na-ZSM-5	23,05	56,96	3,16 x 10 <sup>-8</sup>	10,33
Ba-ZSM-5	24,60	58,71	3,50 x 10 <sup>-8</sup>	22,40

\* Temperatura = 370 °C, WHSV = 450 h<sup>-1</sup>, composición de mezcla ternaria *m*-xileno 65 % / *p*-xileno 14,5 % / *o*-xileno 20,5 %.

Si se realiza una comparación de los resultados obtenidos alimentando una mezcla binaria puede observarse que la membrana intercambiada con bario (Ba-ZSM-5) es la que presenta un incremento mayor (10,03 %), comparado con el reactor de lecho fijo, siendo para la membrana de Na-ZSM-5 del 4,19 %.

**Tabla 6.6.** Comparación catalítica de la reacción de isomerización de una mezcla binaria en el reactor de membrana y el reactor de lecho fijo, a 370 °C.

	$\eta$ (%)	Sel (%)	<i>p</i> -xileno producido [mol s <sup>-1</sup> ]	Aumento de la producción (%)
RLF	18,05	56,02	6,70 x 10 <sup>-8</sup>	-----
Na-ZSM-5	19,92	56,91	6,98 x 10 <sup>-8</sup>	4,19
Ba-ZSM-5	21,06	59,28	7,37 x 10 <sup>-8</sup>	10,03

\* Temperatura = 370 °C, WHSV = 356 h<sup>-1</sup>, composición de mezcla binaria *m*-xileno 95 % / *p*-xileno 5 %.

#### 6.4. Comparación con la literatura

Como se dijo en el capítulo 1, al momento de comenzar esta tesis (2003) no se encontraban en la bibliografía trabajos sobre isomerización de xilenos utilizando reactores de membranas. Los pocos trabajos que se encuentran hasta la actualidad reportan resultados de

isomerización de compuestos puros (*m*-xileno ú *o*-xileno). El primero de estos trabajos en el cual se analiza el incremento en la producción de *p*-xileno con la incorporación de una membrana de zeolita tipo MFI fue reportado por Dalmon y colaboradores en el 2005 [5]. Los autores estudiaron la isomerización de *m*-xileno utilizando como gas diluyente nitrógeno en un reactor catalítico incorporando una membrana de silicalita sintetizada sobre soporte tubular de alúmina, utilizando un catalizador de Pt/H-ZSM-5. En las condiciones de trabajo reportaron un incremento en el rendimiento de *p*-xileno del 10 % y en la selectividad hacia *p*-xileno respecto de *o*-xileno del 7 % a 304 °C y WHSV = 215 h<sup>-1</sup>. El factor de separación p/o reportado por estos autores para la membrana utilizada es de 7 a 400 °C y la permeación de *p*-xileno obtenido es de  $0,1 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ , el aumento en la producción de *p*-xileno fue del 9,8 %.

En el 2006, Haag et al. [6] utilizaron una membrana catalítica de zeolita H-ZSM-5 soportada en un disco de acero inoxidable para la isomerización de xilenos puros a temperaturas entre 300 y 450 °C. Observando en el caso de isomerización de *m*-xileno un aumento del 15 % en la conversión (a 400 °C y WHSV = 119 h<sup>-1</sup>), mientras que con una alimentación de *o*-xileno puro obtienen un incremento del 4,4 %, comparado con el reactor de lecho fijo utilizando un catalizador convencional de zeolita H-ZSM-5. La membrana utilizada en este trabajo presentó una selectividad p/o de 4,3 a 300 °C y una permeación de  $3,55 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ .

En la Tabla 6.7 se presentan los resultados obtenidos en esta tesis con la incorporación al reactor de una membrana de Ba-ZSM-5 alimentando *m*-xileno diluido en hidrógeno a una temperatura de 370 °C y WHSV = 304 h<sup>-1</sup>, los resultados obtenidos son comparados con los reportados en la literatura.

De los resultados catalíticos presentados en el reactor de membrana (Na-ZSM-5 y Ba-ZSM-5) puede concluirse que con las dos membranas ensayadas en esta tesis puede obtenerse un incremento considerable en el rendimiento de *p*-xileno y en la selectividad en comparación con un reactor convencional de lecho fijo. De la comparación con los resultados reportados en la bibliografía puede notarse que en el caso de la membrana de Ba-ZSM-5 es la que presenta un mayor incremento en la producción de *p*-xileno a la temperatura de reacción a nivel industrial (370 °C), si bien no se puede hacer una comparación directa considerando que los catalizadores son diferentes y las condiciones de reacción (temperatura, WHSV y geometría)

también lo son. Es importante notar también que la configuración del reactor en el del trabajo de Haag et al. [6] es diferente ya que en este caso es una membrana catalítica, es decir, la zeolita depositada sobre el soporte metálico cumple la función de membrana y de catalizador. En cambio en nuestro caso y el de Dalmon y colaboradores [5] la membrana es inerte catalíticamente y se encuentra asociada a un lecho catalítico. En todos los casos la incorporación de una membrana a un reactor permite un incremento significativo en la producción de *p*-xileno, así como también aumenta la selectividad hacia el producto deseado, debido a la extracción selectiva de *p*-xileno a través de la membrana comparada con *o*-xileno. Por supuesto aún queda mucho por mejorar en lo que se refiere a flujo de permeación y selectividad de estas membranas

**Tabla 6.7.** Comparación de los resultados obtenidos en esta tesis con los reportados por otros autores. Alimentación de *m*-xileno puro y a presión atmosférica.

Membrana	Catalizador	WHSV [h <sup>-1</sup> ]	Diluyente	T [°C]	Mejora (%)	Sel. (%)	Referencia
Silicalita (tubo de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Pt/H-ZSM-5	215	N <sub>2</sub>	304	9,80	65,00	[5]
H-ZSM-5 (disco de SS*)	H-ZSM-5	119	N <sub>2</sub>	300	5,20	63,60	[6]
H-ZSM-5 (disco de SS*)	H-ZSM-5	119	N <sub>2</sub>	400	15,00	66,70	[6]
Ba-ZSM-5 (tubo de SS*)	Pt/Silica- alúmina	304	H <sub>2</sub>	370	16,04	61,38	Esta tesis

\*SS = Soporte de acero inoxidable

### 6.5. Modelado de un reactor industrial con la incorporación de una membrana

Como se mencionó en el capítulo 3, en nuestro grupo de trabajo (Deshayes et al. [7]) se modeló la reacción de isomerización de xilenos en un reactor comercial con la incorporación de una membrana Na-ZSM-5 (propiedades de permeación presentadas en el capítulo 3). En este trabajo [7], se simuló un reactor comercial de lecho fijo cuyo funcionamiento es

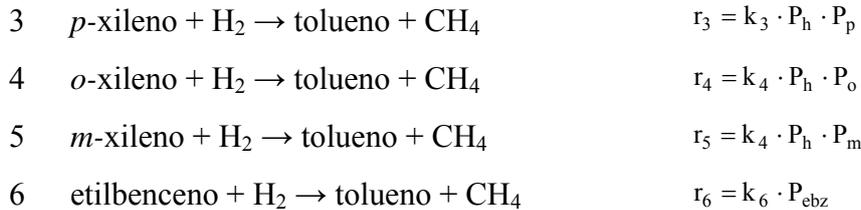
adiabático, adoptando el modelo pseudohomogéneo de flujo pistón. Con el objetivo de optimizar los parámetros cinéticos de las reacciones químicas se propuso un esquema de 11 reacciones, las que se detallan en la Tabla 6.8, conjuntamente con las ecuaciones cinéticas correspondientes.

**Tabla 6.8.** Sistema de ecuaciones y sus expresiones cinéticas, [7]

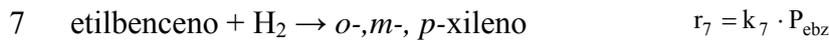
Isomerización



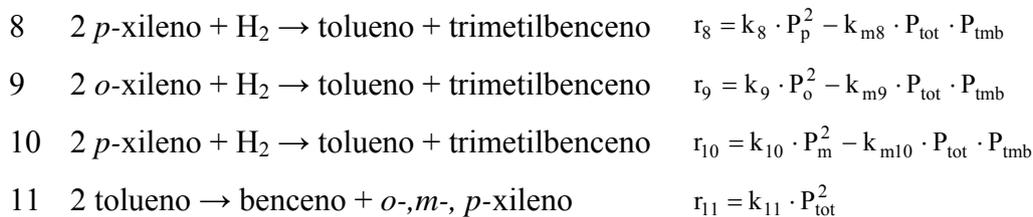
Hidrogenenólisis



Isomerización del etilbenceno

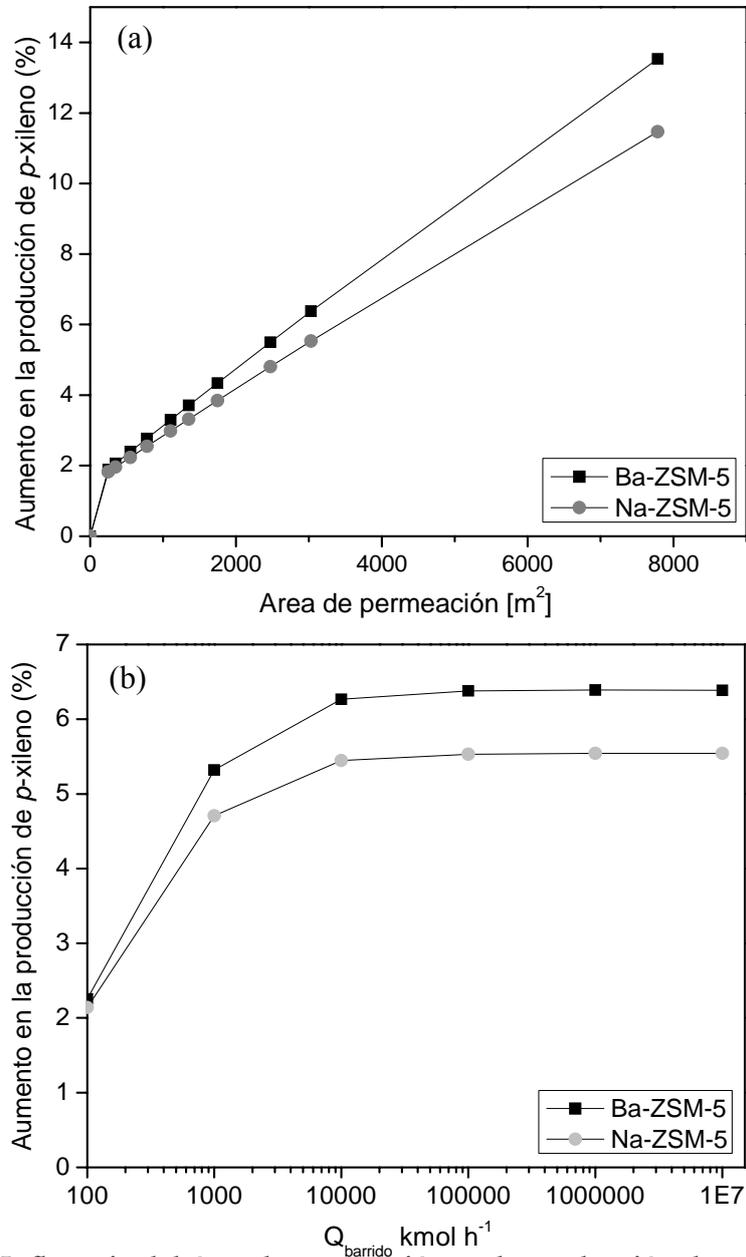


Desproporción



La simulación se realizó considerando un reactor adiabático de tipo lecho fijo compuesto por esferas de catalizador (diámetro de partícula de 1,58 x 10<sup>-3</sup>m). La corriente de alimentación que contiene los isómeros de xilenos junto a etilbenceno, metano, tolueno y

otros hidrocarburos, ingresa al reactor diluida en hidrógeno. Las reacciones ocurren en fase gaseosa a una presión de 9 atm. y una temperatura cercana a 370 °C con una relación *p/o/m*-xileno de entrada al reactor de 1,00/1,41/4,47.

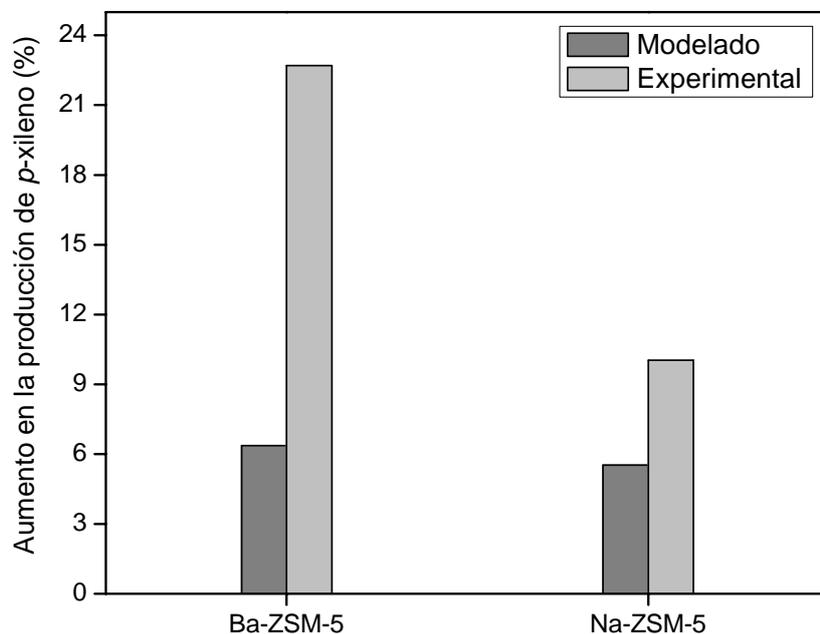


**Figura 6.10.** (a) Influencia del área de permeación en la producción de *p*-xileno, comparado con el reactor industrial para las dos membranas. (b) Influencia del flujo de gas de barrido. (Medidas de permeación obtenidas con mezcla ternaria a 370 °C).

En la Figura 6.10 puede observarse que con la membrana Ba-ZSM-5 se obtiene un mayor aumento en la producción de *p*-xileno que Na-ZSM-5, el cual es más significativo a

medida que aumenta el área de permeación (Figura 6.10a). El máximo aumento en la producción respecto de lo obtenido en lecho fijo (según el modelo propuesto) que se puede obtener con la membrana Ba-ZSM-5 es de 13,53 % y para la de Na-ZSM-5 del 11,46 %. Al aumentar el caudal de barrido considerando un área de permeado de  $3028,35 \text{ m}^2$  se observa que el incremento en la producción de *p*-xileno aumenta hasta aproximadamente  $10^5 \text{ kmol h}^{-1}$ , valor a partir del cual permanece prácticamente constante. El aumento obtenido en estas condiciones es del 7,83 % mientras que en la membrana de Na-ZSM-5 es del 5,54 %.

Cuando se comparan estos datos con los obtenidos experimentalmente (Figura 6.11) puede observarse que el incremento obtenido experimentalmente es mayor que el calculado a partir del modelado del reactor industrial para las dos membranas. Esto es de esperarse considerando que en el reactor industrial como se indicó anteriormente en la corriente de entrada existen otros compuestos además de los isómeros, en el caso del reactor de laboratorio se trabaja de manera isotérmica mientras que en el reactor industrial existen gradientes de temperatura. También es importante considerar que el modelo fue ajustado para las condiciones de planta.



**Figura 6.11.** Comparación del aumento en la producción de *p*-xileno obtenido con el modelado y experimentalmente con las membranas Na-ZSM-5 y Ba-ZSM-5. (Temperatura de reacción:  $370 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

De los resultados de reacción de isomerización catalítica presentados en este capítulo puede concluirse que efectivamente la incorporación de una membrana para la separación selectiva de *p*-xileno en un reactor aumenta significativamente la producción de este isómero. Con la utilización de una membrana de Ba-ZSM-5 en la reacción de isomerización alimentando una mezcla ternaria se produce un incremento en la producción del 22,4 % comparada con el reactor de lecho fijo, mientras que en iguales condiciones utilizando una membrana de Na-ZSM-5, el aumento en la producción fue del 10,33 %.

## 6.6. Bibliografía

- [1] A. Corma, A. Cortés, V Simposio Iberoamericano de Catálisis, (1976), 309.
- [2] A. Cortés, A. Corma, J. Catal., 51 (1978) 338.
- [3] A. Corma, A. Cortés, Nebot, I., Tomas, F., J. Catal., 57 (1979) 444.
- [4] A. Corma, A. Cortés, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19 (1980) 263.
- [5] L. Dyk, L. Lorenzen, S. Miachon, J-A. Dalmon, J- A., Catal. Tod., 104 (2005) 274.
- [6] S. Haag, M. Hanebuth, G. T. P. Mabande, A. Avhale, W. Schwieger, R. Dittmeyer, Micropor. Mesopor. Mater., 96 (2006) 168.
- [7] A. Deshayes, E. Miró, G. Horowitz, Chem. Eng. J. 122 (2006) 149

# CAPÍTULO 7

---

## Conclusiones y actividades futuras

## Conclusiones

En esta tesis se presentó la síntesis y caracterización de membranas compuestas de zeolita tipo MFI (silicalita y ZSM-5) sobre soportes tubulares de acero inoxidable 316 L, para ser utilizadas en la separación selectiva de *p*-xileno. En la misma se han analizado diferentes variables para la obtención de membranas térmicamente estables con buena reproducibilidad. Se determinó el régimen de transporte a través de las películas de zeolita y la contribución al flujo total de los canales zeolíticos y los conductos extra zeolíticos (espacios intercristalinos, defectos y fisuras). Para mejorar las características permselectivas de estos materiales, se varió el contra catión ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) a los efectos de maximizar la selectividad con mínima disminución de la permeación. Las mejores membranas fueron evaluadas en el reactor, donde se logró un importante aumento en la producción de *p*-xileno en comparación con un reactor convencional de lecho fijo. A continuación se resumen las conclusiones más relevantes del estudio realizado.

### *Membranas de silicalita y ZSM-5: comportamiento y mecanismo de transporte*

Los espectros de DRX revelaron en todos los casos la formación de zeolita tipo MFI, (tanto en las membranas de silicalita como en las de ZSM-5), sin evidenciarse la formación de otra fase cristalina o material amorfo durante las síntesis. En el caso de las membranas de Na-ZSM-5 (MM-9 Si/Al~100), a partir de las intensidades relativas de las reflexiones características de los DRX se concluyó que los cristales presentaron una orientación azarosa sobre la superficie del soporte, lo cual fue confirmado por imágenes obtenidas por SEM. Por otro lado la membrana de silicalita (MM-8) presentó una gran contribución de cristales con el eje *c* perpendicular a la superficie del soporte.

Los polvos obtenidos en cada una de las síntesis presentaron la misma fase zeolítica altamente cristalina (MFI), igual que las membranas. Por estudios complementarios de DRX y FTIR se corroboró que la temperatura de calcinación seleccionada para la eliminación del agente estructurante fue efectiva y que la estructura zeolítica no presentó modificación alguna a la temperatura de calcinación.

Cuando se comparó la membrana de silicalita (MM-8) con las de Na-ZSM-5 se comprobó que las formulaciones conteniendo aluminio fueron las que presentaron resultados más

promisorios a 370 °C teniendo en cuenta tanto la selectividad (p/o = 5,38) como el flujo de permeación de *p*-xileno ( $5,49 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) para la MM-9.

La membrana de Na-ZSM-5 (Si/Al~100) fue selectiva a *p*-xileno en todo el rango de temperatura estudiado (150-400 °C), tanto en experiencias realizadas con isómeros puros como con mezcla ternaria, presentando un máximo factor de separación p/o de 8 a 150 °C. En el caso de la membrana de silicalita (MM-8) ésta presentó un aumento abrupto en el flujo de permeación de los tres isómeros de xileno por encima de los 300 °C, debido a la inestabilidad térmica de la membrana.

Mediante experiencias de permeación de xilenos en función de la diferencia de presión a través de las membranas y efectuando medidas de porosimetría se concluyó que en el caso de la Na-ZSM-5 (MM-9 Si/Al ~ 100) las moléculas de xileno migran mayoritariamente a través de la ruta de los poros zeolíticos (92,5 %) y el resto por espacios intercrystalinos.

El régimen de transporte no sólo está controlado por una diferencia de tamaño de los isómeros, sino también por diferente grado de adsorción-difusión de los mismos en la zeolita. Esto fue verificado en el caso de la membrana de Na-ZSM-5 por la presencia de un máximo en el flujo de permeación de *p*-xileno con el aumento de la temperatura, el cual es atribuido al efecto conjunto de adsorción-difusión y por la disminución en la permeación de los tres isómeros con el aumento del  $\Delta P$ .

### ***Efecto del ión intercambiado***

El efecto del contraion ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) en el comportamiento de las membranas de ZSM-5 fue analizado mediante experiencias de permeación de xilenos en mezcla ternaria e isómeros puros, en un rango de temperatura entre 150 y 400 °C. De las membranas ensayadas, la que presentó un mejor comportamiento teniendo en cuenta tanto la selectividad (p/o 8,25 a 400 °C) como el flujo de permeación de *p*-xileno ( $1,26 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) fue la intercambiada con bario.

De las experiencias de permeación de xilenos en mezcla ternaria pudo concluirse que el flujo de permeación de *p*-xileno decrece en el orden: Na-ZSM-5 > Ba-ZSM-5 > Sr-ZSM-5 > Cs-ZSM-5, mientras que para el flujo de permeación de *m*- y *o*-xileno la tendencia es: Na-ZSM-5 > Sr-ZSM-5 > Ba-ZSM-5 > Cs-ZSM-5. Observándose que el flujo de permeación de los isómeros más voluminosos sigue la misma tendencia que el radio iónico ( $\text{Na}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+$ ), mientras que el de *p*-xileno no corresponde con el aumento en el tamaño del

cación, siendo mayor el flujo de permeación para la Ba-ZSM-5 que para la Sr-ZSM-5 y la Cs-ZSM-5.

El comportamiento diferente en el flujo de permeación de *p*-xileno fue atribuido a una mayor adsorción de *p*-xileno en la zeolita intercambiada con bario, debido probablemente a diferente interacción dependiendo tanto de los distintos sitios de adsorción de los hidrocarburos, como de la ocupación preferencial de ciertos sitios de intercambio iónico. Considerando la variada localización de los cationes en la red zeolítica la interacción con los distintos isómeros de xilenos es diferente teniendo en cuenta el entorno dentro de la red. Para el caso de esta membrana (Ba-ZSM-5) de los estudios de permeación en función de la temperatura se concluyó que los xilenos fluyen mayoritariamente a través de los canales zeolíticos. De los datos de perporosimetría pudo observarse que el aporte al flujo total de los espacios intercristalinos es solo del 4 %.

En todos los casos se observó, como es de esperarse, que los valores de los factores de separación de mezcla ( $p/o$  y  $p/m$ ) son menores que las selectividades ideales. Este efecto es debido al cambio de fase de la red zeolítica (a elevadas temperaturas y en presencia de una especie adsorbida), lo cual hace que los isómeros más voluminosos *m*- y *o*-xileno difundan con mayor facilidad.

### ***Estabilidad y reproducibilidad***

Las membranas de ZSM-5 sintetizadas en esta tesis presentaron buena estabilidad térmica a una temperatura de 400 °C, lo cual fue confirmado por medio de ciclos térmicos en donde se midió permeación de xilenos a esta temperatura y de nitrógeno a 25 °C. La membrana de Na-ZSM-5 (MM-9 Si/Al ~ 100) fue estable luego de 1000 h en flujo de xilenos hasta 400 °C y tres ciclos entre 30 °C y 400 °C. En el caso de la membrana de silicalita como se evidenció de las medidas de permeación de xilenos y de nitrógeno no fue estable, lo cual se confirmó por observaciones de SEM de la membrana usada.

El crecimiento de la película de zeolita en la estructura porosa del soporte metálico (confirmado por SEM-EPMA), le brinda a la película de zeolita depositada una mayor adherencia a la superficie del soporte, otorgando así una mayor resistencia térmica y mecánica a la membrana.

El método de síntesis seleccionado para la síntesis de estas membranas (crecimiento secundario), permite obtener membranas de buena calidad (considerando la permeación de

nitrógeno) y alta reproducibilidad, como fue evidenciado en la síntesis de membranas de ZSM-5 con un relación Si/Al ~14 (membranas con intercambio) conteniendo diversos cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) y Si/Al ~100 (MM-9).

### ***Isomerización de xilenos en reactor de membrana***

Considerando el mejor comportamiento de separación de xilenos de las membranas de Ba-ZSM-5 y Na-ZSM-5 (en ese orden), se procedió a incorporarlas en un reactor de isomerización de xilenos y así, analizar la mejora en la producción de *p*-xileno obtenida.

Utilizando una membrana de Ba-ZSM-5 en un reactor de membrana y alimentando al mismo una mezcla ternaria de isómeros de xileno con igual relación que la que se introduce en un reactor industrial, se obtiene en las condiciones ensayadas (catalizador Pt/silica-alumina diluido en cuarzo, temperatura = 370 °C) una mejora en la producción de *p*-xileno del 22,4 %, comparada con la obtenida en un reactor de lecho fijo en iguales condiciones.

De las experiencias realizadas en un reactor de membrana a diferentes temperaturas, con la Ba-ZSM-5, se obtuvo un máximo incremento en el rendimiento de *p*-xileno a 370 °C. Este máximo puede deberse a una limitación de la permeación de la membrana, que hace que aunque el rendimiento aumente con la temperatura (como se observó en lecho fijo), al no producirse una mayor remoción del producto deseado del lado de reacción no se observe un aumento total en el rendimiento de *p*-xileno.

Trabajando en iguales condiciones (mezcla ternaria), incorporando al reactor una membrana de las características de la Na-ZSM-5 se obtiene un incremento en la producción de *p*-xileno de sólo el 10,33 %, menos de la mitad de lo obtenido con la Ba-ZSM-5.

## Actividades futuras

Los resultados obtenidos en esta Tesis sugieren varios temas de interés a estudiar con el objetivo último de mejorar el rendimiento de *p*-xileno en un reactor de membrana, que se plantean a continuación:

- Considerando que las membranas de ZSM-5 estudiadas en esta tesis presentan resultados promisorios para la separación selectiva de *p*-xileno, así como también buena estabilidad térmica y mecánica, es necesario optimizar los parámetros de síntesis a los efectos de obtener películas de zeolita delgadas ( $< 5 \mu\text{m}$ ) depositadas sobre soportes tubulares de acero inoxidable. Esto permitirá obtener mayores flujos de permeación y así mejorar el comportamiento de las mismas cuando se trabaja en condiciones de reacción, para lo cual se plantea utilizar diferentes métodos de síntesis como por ejemplo el método de enmascaramiento con resinas, síntesis con recirculación de solución, síntesis a temperatura variable.
- Con el fin de cuantificar la contribución de la interacción sorbato-zeolita se deberían realizar estudios de adsorción en la Ba y la Na-ZSM-5. Esto ayudaría a una comprensión más acabada del mecanismo de transporte en membranas zeolíticas.
- Es necesario ahora incrementar el porcentaje de bario intercambiado hasta cerca del 100 % para así comparar esta membrana con la de sodio (99%). Para ello será necesario estudiar las condiciones de intercambio iónico que puedan garantizar el reemplazo total del Na original por Ba.